

Birthe Kristina Stricker

**Mikroschadstoff-Elimination aus
kommunalem Abwasser durch
biologischen Schadstoffabbau in
Festbettreaktoren unter nitrifizie-
renden und denitrifizierenden
Bedingungen nach verbesserter
chemischer Kohlenstoffextraktion**



Mikroschadstoff-Elimination aus kommunalem Abwasser durch biologischen Schadstoffabbau in Festbettreaktoren unter nitrifizierenden und denitrifizierenden Bedingungen nach verbesserter chemischer Kohlenstoffextraktion

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation (Monografie)

von

Birthe Kristina Stricker

aus

Hamburg

2024

Orchid iD:

Birthe Kristina Stricker

<https://orcid.org/0000-0001-7818-7467>

DOI:

<https://doi.org/10.15480/882.13213>

ISBN-Nr. (Online-Veröffentlichung):

978-3-942768-37-5

Creative Commons Lizenzvertrag:

Der Text steht, soweit nicht anders gekennzeichnet, unter der *Creative-Commons-Lizenz Namensnennung-Share Alike 4.0 International (CC BY-SA 4.0)*. 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 und die Weitergabe unter derselben Lizenz erfolgt. Die genaue Formulierung der Lizenz kann unter <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode.de> aufgerufen werden.

Erstgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Ralf Otterpohl

Zweitgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Jörn Einfeldt

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr.-Ing. Peter Fröhle

Tag der mündlichen Prüfung:

25.06.2024

Danksagung

Starten möchte ich mit inspirierenden Worten einer großen Wissenschaftlerin, die rückblickend den Weg meiner Promotion gut beschreiben:

„Sie müssen ihr Talent entdecken und benutzen. Sie müssen herausfinden, wo ihre Stärke liegt. Haben Sie den Mut, mit ihrem Kopf zu denken. Das wird ihr Selbstvertrauen und ihre Kräfte verdoppeln.“ - (Marie Curie, 1867 – 1934)

Diese Arbeit entstand in meiner Zeit als Promotionsstudentin am Institut für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz (AWW) der Technischen Universität Hamburg. Trotz der schwierigen Umstände der weltweiten Corona-Pandemie ab 2020, die einen großen Teil dieser Zeit beeinflusst hat, haben mich viele wunderbare Menschen auf meinem Weg begleitet und unterstützt. Ohne sie wäre die Fertigstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Vielen Dank an sie alle!

Einigen Personen möchte ich an dieser Stelle einen besonderen Dank aussprechen. Als erstes möchte ich mich ganz herzlich bei Dr.-Ing. Dorothea Rechtenbach für die Betreuung und Unterstützung bedanken. Sie hatte stets ein offenes Ohr für Fragen und Zeit für Gespräche. Ebenso geht ein ganz herzlicher Dank an Dr.-Ing. Joachim Behrendt für die fachliche Betreuung. Er hatte die Idee zu dem Thema dieser Arbeit und dem Konzept des *MicroStop* Projekts.

Dann bedanke ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Ralf Otterpohl für die Möglichkeit diese Arbeit am AWW zu absolvieren und die Begleitung meiner Arbeit als Doktorvater und erster Gutachter. Ein großer Dank geht an Prof. Dr.-Ing. Jörn Einfeldt für die Übernahme des zweiten Gutachtens. Prof. Dr.-Ing. Peter Fröhle danke ich für die Übernahme des Vorsitzes des Prüfungsausschusses.

Ich danke allen meinen Kolleg*innen am Institut für die gemeinsame Zeit und die Unterstützung. Dabei besonders zu erwähnen: Susanne Eggers für ihre Unterstützung bei allen Laborbelangen und das Messen der vielen Proben, Andreas Wiebusch für die Unterstützung bei allen IT-Schwierigkeiten und Dorothea Heinze sowie Mamadu Boy Bari für die Unterstützung bei allen organisatorischen Belangen. Außerdem Danke an Leonardo Leyva Amezcua für die ausgiebigen Gespräche.

Für die Mikroschadstoffmessungen und die Ergebnisdiskussionen geht mein Dank an die Kolleginnen des Zentrallabors der TUHH: Anna-Lena Schulze, Alina Stahl und Constanze Richter. Danke an meine Kollegen der Technischen Mikrobiologie Dr. Jonas Lapp und Dr. Janek Weiler für die DNA-Extraktion aus meinen Biofilmpollen.

Ich danke den Kolleg*innen von Hamburg Wasser für die finanzielle Unterstützung des Projekts und die tolle Zusammenarbeit. An die Firma Feralco Deutschland GmbH geht mein Dank für die Bereitstellung der Fällungs-/Flockungsmittel und Erfahrungswerte. Den beiden Klärwerken danke ich für die Bereitstellung des Abwassers.

Ohne die Studierenden, die ihre Bachelor-, Projekt- und Masterarbeiten unter meiner Betreuung geschrieben haben, wäre diese Arbeit auch nicht möglich gewesen. Ihre Arbeiten stellen eine wichtige Grundlage für meine Dissertation dar. An dieser Stelle Danke für die Zusammenarbeit, das Engagement, die praktischen Versuche und die inhaltlich hilfreichen Diskussionen

an: Alexis Keppenne, Lennart Wolters, Martha Gellfart, Omjothi Ashokkumar, Anurag Hemant Gote, Lena Schultheiss, Lucca Jordan, Dana Tamim, Lara Niederhammer, Srihari Srinivas Kanekal und Komal Jain Vinodkumar. Vielen Dank darüber hinaus an Lena sowie an Lina Jakubczick für die Unterstützung als studentische Hilfskräfte. Danke an Dana für die anschließende Zeit als Kollegin.

Danken möchte ich auch meinen Kolleg*innen des Instituts für Wasserressourcen und Wasserversorgung sowie Jan-Erik Rath für die Austausch und gemeinsamen Mittagspausen als kleine Auszeiten im Promotionsalltag. Besonders danke ich auch Marten Klatt für unsere nicht nur fachlichen, sondern auch persönlichen Austauschtreffen.

Während meiner Zeit als Promotionsstudentin habe ich promotionsunabhängig in Teilzeit bei der Beiersdorf AG gearbeitet. Danke an die Kolleg*innen aller Abteilungen, die mich in dieser Lebensphase begleitet haben. Ein spezieller Dank geht dabei an Rolf Carsten, für das Mentoring und die Möglichkeit der Teilzeitstelle. Ich danke meinem direkten Team: Holger Kownatzki, Stephanie Grataloup, Nicola Hastedt, Niklas Kuhn, David Winterstein und Inga Löffler für die tolle gemeinsame Zeit. Und danke an Andrea Witt für die hilfreichen, persönlichen Austausche.

Ich bin auch dankbar für die Menschen, die mich im privaten Umfeld unterstützt haben und möchte an dieser Stelle auch ihnen einen Dank aussprechen. Danke an Clara Seeber, Jessica Sanberger, Tobias Hamann, Ingeborg und Florian Heuschkel, Marten und Celeste Lange - Danke, dass ihr da seid! Und danke und alle, die ich an dieser Stelle vergessen habe.

Meiner gesamten Familie danke ich, dass sie immer für mich da ist. Danke an meine Mutter Dagmar Mehlhorn, dass sie mich all die Jahre immer unterstützt hat und mich immer ermutigt, meinen Weg zu gehen. Danke an ihr starkes Vorbild. Sie hat mir immer vorgelebt, dass mir alle Türen offenstehen. Meinem Vater danke ich für die 15 Jahre meines Lebens, die er begleiten durfte und dass er mir die Liebe für Natur und Technik weitergegeben hat. Danke an Uwe Mehlhorn, der als väterlicher Freund in mein Leben getreten ist und immer für mich da ist. Danke an meine Schwiegereltern Steffi und Karlheinz Stricker für ihre immerwährende Unterstützung und die Ermutigung meinen Weg zu verfolgen.

Und zu guter Letzt meinem wunderbaren Ehemann Norman ein unendlicher Dank für die Unterstützung, all die starken Nerven und Entbehungen und das Rücken freihalten in dieser Zeit. Danke, dass du in mein Leben getreten bist und die Abenteuer des Lebens mit mir teilst!

Zusammenfassung

Mikroschadstoffe liegen in geringen Konzentrationen in Gewässern vor. Durch eine unzureichende Elimination in kommunalen, mechanisch-biologischen Klärwerken stellen diese einen Haupteintragspfad dar. Neben der Etablierung einer Mikroschadstoffelimination, z.B. als vierte Reinigungsstufe, ist die Steigerung der Kläranlagenenergieeffizienz eine aktuelle Fragestellung der Siedlungswasserwirtschaft.

Das alternative Kläranlagenkonzept *MicroStop* behandelt beide Fragestellungen. Neben einer allumfassenden Reduktion von Partikeln, Nährstoffen und multiresistenten Keimen werden Mikroschadstoffe durch eine Kombination aus biologischem Abbau in Festbettreaktoren mit physikalischem Rückhalt durch eine Nanofiltration eliminiert. Dem Kombinationsprozess ist eine verbesserte Kohlenstoffextraktion in der Vorklärung durch Fällung/Flockung vorgeschaltet.

Für die Machbarkeitsbewertung des Konzepts wurden Versuche zur verbesserten Kohlenstoffextraktion durchgeführt und der biologische Abbau von Mikroschadstoffen unter Nitrifikation und Denitrifikation in den Festbettreaktoren untersucht. Mit der Fällungs-/Flockungschemikalie Sachtofloc 46.12 mit einer Dosierung von $0,2 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ konnte eine weitere Reduktion des gesamt organischen Kohlenstoffs (TOC_{N}) im Ablauf der Vorklärung von 49 % (Klärwerk A) und 30 % (Klärwerk B) im 1-Liter-Jartest erzielt werden. Die Reduktion wurde durch den Anteil an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC_{N}) der Abwässer limitiert, die bei 52 % (Klärwerk A) und 68 % (Klärwerk B) lagen. Eine Kombination des *MicroStop* Konzepts mit weiteren Verfahren der verbesserten Kohlenstoffextraktion, wie POWERSTEP, ist basierend auf den Gesamtergebnissen möglich. In den biologischen Festbettreaktoren konnte eine Nitrifikation mit > 99 % Reduktion und Denitrifikation mit 94 – 99 % etabliert werden. In einer Versuchsphase kam es zu einer Nitrit-Akkumulation, die durch Anpassung der Essigsäuredosierung unterbunden wurde. Über drei Versuchsphasen (rein aerober Betrieb sowie Nitrifikation/Denitrifikation ohne/mit Flockungsüberstand) wurde ein weiteres Potential für den biologischen Abbau einiger getesteter Schadstoffe gezeigt. Für Gabapentin (> 93 bis > 98 %), Iomeprol (> 69 bis > 96 %) und Metoprolol (> 62 bis > 76 %) konnten in allen Versuchsphasen sehr gute Eliminationsgrade unter aeroben Bedingungen (mit/ohne Nitrifikation) bis unter die Bestimmungsgrenze erzielt werden. Diclofenac wurde mit 47 bis 67 % besser als aus Literatur bekannt reduziert, jedoch nie bis unter eine Schwellenkonzentration von $1,8 - 2,6 \mu\text{g/l}$. Eine längere Verweilzeit zeigte einen positiven Einfluss. Sulfamethoxazol zeigte schwankende Ergebnisse mit Eliminationsgraden zwischen – 42 bis 87 %. Eine Reduktion erfolgte nur unter Denitrifikation und wurde unter erhöhter Essigsäuredosierung während längerer Verweilzeit stabiler. Unter aeroben Bedingungen kam es zu einer Schadstoffzunahme. Dafür wird eine Rücktransformation vom Hauptmetaboliten N^4 -acetylsulfamethoxazol als Ursache angenommen. Carbamazepin und dessen Metabolit Carbamazepin 10,11-epoxid zeigten persistentes Verhalten. Der Süßstoff Cyclamat wurde nur in einer Versuchsphase nachgewiesen und mit 97 % sehr gut eliminiert.

Abstract

Micropollutants are present in low concentration in water bodies. Due to an inadequate elimination in municipal, mechanical-biological wastewater treatment plants, they represent a main path of entry. In addition to the establishment of micropollutant elimination, e.g. as a fourth treatment step, increasing the energy efficiency of wastewater treatment plants is a current issue in urban water management.

The alternative wastewater treatment plant concept *MicroStop* addresses both issues. In addition to an all-encompassing reduction of particles, nutrients, and multi-resistant germs, micropollutants are eliminated by a combination of biological degradation in fixed-bed reactors with physical retention by nanofiltration. The combination process is preceded by enhanced carbon extraction in the pre-treatment stage by coagulation/flocculation.

To assess the feasibility of the concept, tests were carried out for enhanced carbon extraction and the biological degradation of micropollutants under nitrification and denitrification in the fixed-bed reactors. Using the coagulation/flocculation chemical Sachtofloc 46.12 at a dosage of $0.2 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{L}_{\text{wastewater}}$, a further reduction in total organic carbon (TOC_{N}) in the primary clarification effluent of 49 % (wastewater treatment plant A) and 30 % (wastewater treatment plant B) was achieved in 1 Liter jar tests. The reduction was limited by the proportion of dissolved organic carbon (DOC_{N}) in the wastewater, which was 52 % (wastewater treatment plant A) and 68 % (wastewater treatment plant B). A combination of the *MicroStop* concept with other processes for enhanced carbon extraction, such as POWERSTEP, is possible based on the overall results. In the biological fixed-bed reactors, nitrification with > 99 % reduction and denitrification with 94 – 99 % could be established. In one test phase, nitrite accumulation occurred, which was prevented by adjusting the acetic acid dosage. Three test phases (purely aerobic operation and nitrification/denitrification without/with flocculation supernatant) demonstrated further potential for the biodegradation of some of the pollutants tested. For gabapentin (> 93 to > 98 %), iomeprol (> 69 to > 96 %) and metoprolol (> 62 to > 76 %), very good elimination rates below the limit of quantification were achieved in all test phases under aerobic conditions (with/without nitrification). Diclofenac was reduced with 47 to 67 %, better than known from literature, but never below a threshold concentration of 1.8 – 2.6 $\mu\text{g}/\text{L}$. A longer retention time showed a positive influence. Sulfamethoxazole showed fluctuating results with degrees of elimination between – 42 and 87 %. A reduction only occurred under denitrification and became more stable under increased acetic acid dosing during a longer retention time. Under aerobic conditions, there was an increase in pollutants. A retransformation of the main metabolite N^4 -acetylsulfamethoxazole is assumed to be the cause. Carbamazepine and its metabolite carbamazepine 10,11-epoxide showed persistent behaviour. The sweetener cyclamate was only detected in one test phase and was very well eliminated with 97 %.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	I
Abstract	II
Tabellenverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis.....	IX
Abkürzungsverzeichnis.....	XIV
1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	3
2.1 Kommunales Abwasser – Zusammensetzung und Aufbereitung.....	3
2.2 Biologische Abwasseraufbereitung	7
2.2.1 Biologischer Abbau von organischem Kohlenstoff	7
2.2.2 Biologische Stickstoffelimination – Nitrifikation und Denitrifikation	8
2.2.3 Biologische Elimination von Phosphor	9
2.2.4 Belebtschlammverfahren	10
2.2.5 Biofilmverfahren.....	11
2.3 Chemische Abwasseraufbereitung - Fällung und Flockung.....	14
2.3.1 Fällungsmechanismus und Phosphatfällung	14
2.3.2 Fällungsflockung und Chemikalienauswahl	14
2.3.3 Flockungsmechanismen	17
2.3.4 Sedimentation	21
2.3.5 Technische Umsetzung der Fällung und Flockung	22
2.3.6 Konzept der verbesserten Kohlenstoffextraktion und POWERSTEP	23
2.4 Mikroschadstoffe.....	26
2.4.1 Rechtlicher Hintergrund	26
2.4.2 Auftreten von Mikroschadstoffen.....	27
2.4.3 Probleme durch Mikroschadstoffe	28
2.4.4 Maßnahmen gegen den Mikroschadstoffeintrag	29
2.5 Elimination von Mikroschadstoffen	30
2.5.1 Chemische Verfahren – Ozonisierung und Oxidationsverfahren (AOP)	30
2.5.2 Physikalische Verfahren – Adsorption und Membrantechnologie	32
2.5.3 Biologischer Abbau von Mikroschadstoffen	35

3	Forschungsstand und Konzept MicroStop	39
4	Material und Methoden.....	41
4.1	Fällungs-/Flockungsversuche – Aufbau und Versuchsphasen	41
4.1.1	Chemikalien	41
4.1.2	Jartest	41
4.1.3	Batchtest	44
4.1.4	Herstellung Flockungsüberstand - Zusammenführung mit Festbettreaktoren .	45
4.1.5	Abwasser – Ablauf Vorklärung	46
4.2	Biologische Festbettreaktoren – Aufbau und Versuchsphasen	47
4.2.1	Zustand und vorherige Nutzung der Festbettreaktoren	47
4.2.2	Duplikation der Festbettreaktoren (Phase 1) – aerobe Konzentratbehandlung	48
4.2.3	Nitrifikation und Denitrifikation im Festbettreaktor (Phase 2).....	51
4.2.4	Integration des Flockungsüberstands (Phase 3)	55
4.2.5	Abwasserzusammensetzung - Konzentrate	56
4.3	Analytische Methoden.....	59
4.3.1	Wasserchemische und -physikalische Parameter	59
4.3.2	Mikroschadstoffanalysen – LC-MS/MS	63
4.3.3	Mikrobiologische Messungen – 16S Analysen	66
4.4	Auswertungsmethoden	67
5	Ergebnisse und Diskussion	69
5.1	Fällungs-/Flockungsversuche.....	69
5.1.1	Abwassereigenschaften und Unterschiede – Ablauf Vorklärung	69
5.1.2	Jartest – Auswahl der Chemikalien und Rührgeschwindigkeit	72
5.1.3	Jartest – Einfluss der Chemikaliendosierung	74
5.1.4	Batchtest – Einfluss der Prozessparameter.....	79
5.1.5	Batchtest – Herstellung des Flockungsüberstands	83
5.2	Biologische Festbettreaktoren	86
5.2.1	Verlauf der wasserchemischen Parameter	86
5.2.2	Mikroschadstoffkonzentrationen der Konzentrate und Flockungsüberstände.	97
5.2.3	Biologische Mikroschadstoffelimination in den Festbettbioreaktoren	98
5.2.4	Mikroschadstoffsorption im Biofilm	108
5.2.5	Mikrobiologische Zusammensetzung des Festbetts	111

5.3	Einordnung der Ergebnisrelevanz in den wissenschaftlichen Kontext.....	117
5.3.1	Relevanz der Mikroschadstoffeliminationsgrade	117
5.3.2	Einfluss der Betriebsparameter und des Stickstoffabbaus	118
5.3.3	Chemikalienbedarf und – kosten	119
5.3.4	Kombinationsmöglichkeiten – MicroStop und POWERSTEP	121
5.3.5	Energieausbeute-Potential der verbesserten Kohlenstoffausschleusung.....	122
5.3.6	Beurteilung des Gesamtschadstoffrückhalts – Einfluss des biologischen Schadstoffabbaugrads und des Membranabscheidegrads	123
6	Schlussfolgerung und Ausblick.....	126
7	Literaturverzeichnis	131
A.	Anhang.....	148
A.1	Rohdaten	148
A.2	FBR – Berechnungen und Dosierungen – NH_4HCO_3 und CH_3COOH	148
A.3	Ergebnisse aus den Fällungs- und Flockungsversuchen.....	150
A.4	Ergebnisse der Festbettreaktoren.....	155
A.5	Bilanzierung - Gesamtschadstoffrückhalt	158

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Theoretische und praktischer Zeit-, Turbulenz- und Energiebedarf für die verfahrenstechnischen Schritte der Fällung und Flockung (modifiziert nach Grohmann et al., 2011).....	22
Tabelle 2-2: Zusammengefasste Eliminationsgrade mit und ohne Flockungschemikalien (Modifiziert nach R. Schmidt & Schubert, 2018).....	25
Tabelle 2-3: Relevanz der Sorption für die Mikroschadstoffreduktion anhand des log K _{OW} ... 36	
Tabelle 2-4: Einteilung der biologischen Abbaubarkeit von Schadstoffen nach der biologischen Abbaukonstante k_{biol} nach Joss et al. (2006)	37
Tabelle 4-1: Eigenschaften von Sachtofloc 39.15, Sachtofloc 46.12 und Sachtofloc 46.24, Angaben aus Sicherheitsdatenblättern und Herstellerkommunikation (Feralco, 2021a, 2021b, 2021c).....	41
Tabelle 4-2: Getestete Parameterbereiche für die Fällungs-/Flockungsversuche im Jarrest..	43
Tabelle 4-3: Getestete Parameterbereiche für die Fällungs-/Flockungs-Versuche im Batchtest	45
Tabelle 4-4: Versuchsparameter für die Herstellung des Flockungsüberstands im Batchtest zur Integration in den Festbettreaktorbetrieb.....	46
Tabelle 4-5: Betriebsparameter der bestehenden Festbettreaktoren (modifiziert nach Büning, 2021).....	47
Tabelle 4-6: Betriebsparameter der Festbettreaktoren R1 und R2 nach Duplikation (Phase 1)	48
Tabelle 4-7: Betriebsparameter der Festbettreaktoren unter Nitrifikation und Denitrifikation (Phase 2).....	51
Tabelle 4-8: Feed-Zusammensetzung für Reaktor 1 (R1) und Reaktor 2 (R2) unter Nitrifikation und Denitrifikation (modifiziert nach Stricker et al., 2023)	54
Tabelle 4-9: Beprobungen der Reaktoren mit entnommenen Volumina und gemessenen Parametern.....	54
Tabelle 4-10: Feed-Zusammensetzung für Reaktor 1 (R1) und Reaktor 2 (R2) unter Integration des Flockungsüberstands (Phase 3)	56
Tabelle 4-11: Eigenschaften der verwendeten Membran NF270-2540	56
Tabelle 4-12: Versuchszeiträume und wasserchemische Eigenschaften der Konzentrate zur Beschickung der Festbettbioreaktoren als Mittelwerte mit Standardabweichung.....	58
Tabelle 4-13: Wasserchemische Messparameter – Direktmessmethoden per Sonde.....	59
Tabelle 4-14: Wasserchemische Messparameter – Messmethoden und genutzte Geräte	60

Tabelle 4-15: Typische Aufteilung organischer Inhaltsstoffe kommunalen Rohabwassers nach Dispersität (modifiziert nach Klopp & Koppe, 1990).....	61
Tabelle 4-16: Auswahl der analysierten Mikroschadstoffe mit der entsprechenden Einordnung sowie Eigenschaften wie Molekulargewicht und chemische Formel. Alle Werte sind der ChemSpider Datenbank der The Royal Society of Chemistry entnommen (modifiziert nach Stricker et al., 2023)	64
Tabelle 4-17: DNA-Ausbeute je Reaktor und Zone nach Extraktion gemessen durch NanoDrop 2000.....	66
Tabelle 5-1: Mittelwerte und Standardabweichungen für pH-Wert, Leitfähigkeit, NH ₄ -N, PO ₄ -P, SAK ₂₅₄ und SKK _{254,korr} zum Vergleich der Abwasserchargen (Ablauf Vorklärung) für Klärwerk A aus den Vorversuchen (n = 22), den Hauptversuchen (n = 35) und nach der Prozessumstellung (n = 14) im Vergleich zu den Abwasserchargen vom Klärwerk B (n = 43)	70
Tabelle 5-2: Mittelwert und Standardabweichung (n = 5) für Trübung, TOC _N und PO ₄ -P aus Jartests-Versuchen mit paralleler Mehrfachbestimmung innerhalb eines Versuchs.....	77
Tabelle 5-3: Mittelwerte und 95 %-iger Vertrauensbereich für Jartest-Versuche mit 0,2 mmol _{Al} /l _{Abwasser} Sachtofloc 46.12 für Klärwerk A und B	78
Tabelle 5-4: Vergleich der wasserschemischen Parameter als Mittelwert mit 95 %-igem Vertrauensbereich von R1 und R2 über den Gesamtzeitraum nach Duplikation.....	86
Tabelle 5-5: Wasserchemische Parameter im Zu- und Ablauf der Nitrifikation (R1 Feed/Ende) und Denitrifikation (R2 Feed/Ende) als Mittelwert mit 95 %-igem Vertrauensintervall für ein- (C4 – C29 Phase 2a) und zweiwöchige Versuche (C30 – C44 Phase 2b) (modifiziert nach Stricker et al., 2023)	89
Tabelle 5-6: Wasserchemische Parameter im Zu- und Ablauf der Nitrifikation (R1 Feed und Ende) und Denitrifikation (R2 Feed und Ende) als Mittelwert mit 95 %-igem Vertrauensintervall für Phase 3	93
Tabelle 5-7: Gemittelte Mikroschadstoffkonzentrationen von Konzentrat-1, -2 und -3 und den in Phase 3 eingesetzten Flockungsüberständen (modifiziert nach Stricker et al., 2023)	97
Tabelle 5-8: Mikroschadstoffeliminationsgrade in den Festbettbioreaktoren in Phase 1 (Duplikation), Phase 2a/2b (ein-/zweiwöchige Nitrifikation/Denitrifikation) und Phase 3 (Integration des Flockungsüberstands) als Mittelwert mit 95 %-igen Vertrauensbereich (modifiziert nach Stricker et al., 2023).....	98
Tabelle 5-9: Vergleich der Mikroschadstoffelimination aus Phase 1 mit vorangegangenen Arbeiten in MicroStop und weiterer Literatur aus Belebtschlammverfahren (BSV) / Schwebebettverfahren (SVB)	99
Tabelle 5-10: Schadstoffkonzentrationen und Probandaten für CMP, DIC und MET gemessen in den Festbettreaktorproben Zone 1 (Sumpf) bis Zone 4 (Festbettende) für Reaktor 1 und 2	109

Tabelle 5-11: Schadstoffkonzentrationen an CMP, DIC und MET am Ende der Versuchszeit in CC24.....	110
Tabelle 5-12: Ergebnisse aus Jarrest Versuchen im Vergleich zu den Eliminationsgraden mit und ohne Flockungschemikalien aus R. Schmidt und Schubert (2018)	121
Tabelle 5-13: Energetische Ausbeute durch CSB-Reduktion bei verbesserter Kohlenstoffreduktion anhand der Ergebnisse dieser Arbeit bezogen auf den durchschnittlichen Energiebedarf in Klärwerken.....	122
Tabelle A.2-1: Dosierungen an Ammoniumhydrogencarbonat, Essigsäure und Natronlauge für Reaktor 1 und Reaktor 2 im Laufe der Versuchsphase zur Nitrifikation und Denitrifikation (Phase 2).....	149
Tabelle A.3-1: Daten und Berechnung der Camp-Zahl für RMS/RMT und SMS/SMT Kombinationen mit gemittelten Messdaten (n = 2) für $M_{\alpha,Abwasser}$ und $M_{\alpha,Luft}$	154
Tabelle A.4-1: Wasserchemische Parameter der für die Bioreaktoren genutzten Flockungsüberstände als Mittelwert mit 95 %-igem Vertrauensintervall für Phase 3	157

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Unterteilung der Abwasserinhaltsstoffe mit möglichen Eliminationsmaßnahmen und Verfahrensschritten in kommunalen Kläranlagen (modifiziert nach Reineke & Schlömann, 2020)	3
Abbildung 2-2: Fließschema einer mechanisch, biologisch und chemischen Abwasserreinigungsanlage (Abegglen & Siegrist, 2012).....	5
Abbildung 2-3: Erweiterung der biologischen Stufe seit 1960 durch erhöhte Anforderungen (modifiziert nach Abegglen & Siegrist, 2012).....	6
Abbildung 2-4: Reaktionsmöglichkeiten von Eisensalzen als Fällungs-/Flockungsmittel (Hahn, 1987).....	15
Abbildung 2-5: Abstoßende und anziehende Kräfte zweier sich annähernder Teilchen. Links: Eine hohe Energiebarriere aufgrund von Oberflächenspannung. Rechts: Reduktion der Energiebarriere durch Entstabilisierung. (Hahn, 1987)	18
Abbildung 2-6: Konzept der elektrischen/diffusen Doppelschicht (modifiziert nach Teh et al., 2016).....	19
Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Flokkulation durch langkettige Polymere (Hahn, 1987).....	20
Abbildung 2-8: Prinzip der Sedimentation durch Auftriebskraft und Schwerkraft (Hahn, 1987)	21
Abbildung 2-9: Schematisch Darstellung einer Vorfällung (Gujer, 2007)	22
Abbildung 2-10: Schematische Darstellung der chemischen Energieströme im Status quo und nach verbesserter Kohlenstoffausschleusung (Kaleß et al., 2018)	24
Abbildung 2-11: Anzahl der nachgewiesenen Arzneimittel inklusive Transformationsprodukte und Metabolite in Kläranlagenabläufen, Oberflächengewässern, Grundwasser und Trinkwasser in Deutschland, dargestellt nach Konzentrationsklassen (modifiziert nach UBA, 2022a) basierend auf der UBA Datenbank – „Arzneimittel in der Umwelt“ (UBA, 2022b).....	28
Abbildung 2-12: Schematische Darstellung eines nachgeschalteten Ozonreaktors mit Sandfilter (Abegglen & Siegrist, 2012)	31
Abbildung 2-13: Schematische Darstellung eines GAK-Filters (links) und eine PAK-Kontaktreaktors (rechts) (Abegglen & Siegrist, 2012)	32
Abbildung 2-14: Unterteilung unterschiedlicher Membrantypen nach Porengröße sowie Einordnung der zurückgehaltenen Substanzen (modifiziert nach Pinnekamp & Friedrich, 2006)	34
Abbildung 2-15: Wege der Mikroschadstoffelimination in konventioneller Abwasseraufbereitung (modifiziert nach Margot, 2015)	35

Abbildung 2-16: Abhängigkeit des biologischen Mikroschadstoffabbaus vom Schlammalter im Belebtschlammverfahren (Ternes et al., 2006).....	38
Abbildung 3-1: Fließbild des <i>MicroStop</i> Kläranlagenkonzepts (modifiziert nach Stricker et al., 2023).....	39
Abbildung 4-1: Jarrest zur Durchführung von parallelen Fällungs-/Flockungsversuchen	42
Abbildung 4-2: Imhoff-Trichter zur Sedimentation bei Jarrests	42
Abbildung 4-3: Aufbau und schematische Darstellung des Rührkesselreaktors zur Durchführung von Fällungs-/Flockungs-Versuchen im 10-Liter-Maßstab.....	44
Abbildung 4-4: Probenahmestellen des Ablaufs der Vorklärung (Links: Klärwerk A. Rechts: Klärwerk B)	46
Abbildung 4-5: Aufbau und Fließbild beider Festbettreaktoren nach Duplikation (Phase 1) .	49
Abbildung 4-6: Fließbild und visuelle Darstellung der Festbettreaktoren nach Umbau zur Etablierung von Nitrifikation und Denitrifikation (Phase 2).....	52
Abbildung 4-7: Schema eines Cycles (Cx) mit Zu-/Abflüssen und Probenahmen (Pipette) unter Nitrifikation und Denitrifikation (Phase 2) in den Festbettreaktoren (modifiziert nach Stricker et al., 2023).....	53
Abbildung 4-8: Nanofiltrationsanlage zur Konzentratherstellung (Büning, 2021)	57
Abbildung 4-9: Lichtstrahlabschwächung durch Absorption (a) und Streuung (b) (modifiziert nach Gath & Rodenberg, 2019).....	63
Abbildung 4-10: Schematische Darstellung eines Tandemmassenspektrometers mit Triple-Quadrupol (Gey, 2021).....	65
Abbildung 4-11: Zonen zur Festbettentnahme	66
Abbildung 5-1: Vergleich der Trübungswerte der Abwasserchargen aus dem Ablauf der Vorklärung für Klärwerk A (Vorversuche), Klärwerk A, Klärwerk A (Fe-III-Cl) und Klärwerk B als Box Plot.....	70
Abbildung 5-2: Vergleich der TOC_N -Werte der Abwasserchargen aus dem Ablauf der Vorklärung für Klärwerk A (Vorversuche), Klärwerk A, Klärwerk A (Fe-III-Cl) und Klärwerk B als Box Plot.....	71
Abbildung 5-3: DOC_N -Anteil an TOC_N für Klärwerk A und B (Mittelwert mit 95 % Vertrauensintervall)	71
Abbildung 5-4: Gewichtet gemittelte Eliminationsgrade ($n = 5$) für Trübung, TOC_N und PO_4-P sowie gewichtet gemittelten Flockenvolumina nach 90 min Sedimentationszeit für die Chemikalien Sachtofloc 39.15, Sachtofloc 46.12 und Sachtofloc 46.24	72

Abbildung 5-5: Trübungselimination in Abhängigkeit der Sachtofloc 46.12 Dosierung mit dem Ablauf der Vorklärung aus Klärwerk A (n = 75) und Klärwerk B (n = 69) bei Standardversuchsbedingungen.....	75
Abbildung 5-6: TOC _N -Elimination in Abhängigkeit der Sachtofloc 46.12 Dosierung mit dem Ablauf der Vorklärung aus Klärwerk A (n = 75) und Klärwerk B (n = 69) bei Standardversuchsbedingungen.....	75
Abbildung 5-7: PO ₄ -P-Elimination in Abhängigkeit der Sachtofloc 46.12 Dosierung mit dem Ablauf der Vorklärung aus Klärwerk A (n = 75) und Klärwerk B (n = 69) bei Standardversuchsbedingungen.....	75
Abbildung 5-8: Eliminationsgrade für Trübung, TOC _N , PO ₄ -P, SAK ₂₅₄ und SSK _{254,korr} für Wiederholungsversuche mit verschiedenen Abwasserchargen bei Sachtofloc 46.12 Dosierungen von 0,2 - 0,6 mmol _{Al} /l _{Abwasser} (n = 4; bei 0,6 mmol n = 3) als Box Plot.....	78
Abbildung 5-9: Trübungs-, TOC _N - und PO ₄ -P-Eliminationsgrade als Mittelwert mit 95 %-igem Vertrauensbereich für fünf Versuchsparemeterkombinationen K1 bis K5 als Wiederholungsversuche für Klärwerk A (n = 4, grau) und Klärwerk B (n = 6, blau) im Batchtest	80
Abbildung 5-10: Eliminationsgrade für Trübung, TOC _N und PO ₄ -P im Batchtest als Einzelversuche bei vier Parametervariationen (Opt1 – Opt4) gemittelt über PNS-O und PNS-U mit Abwasser - Klärwerk B	81
Abbildung 5-11: Eliminationsgrade für Trübung, TOC _N , PO ₄ -P, SAK ₂₅₄ und SSK _{254,korr} für PNS-O und PNS-U bei der Flockungsüberstandherstellung im Batchtest als Box Plot	83
Abbildung 5-12: Verlauf der NH ₄ -N, NO ₃ -N und NO ₂ -N Konzentrationen im R1 Feed als Zulauf der Nitrifikation über Versuchsläufe C1 – C29 (einwöchig) und C30 – C44 (zweiwöchig) in Phase 2.....	91
Abbildung 5-13: Verlauf der NH ₄ -N, NO ₃ -N und NO ₂ -N Konzentrationen im R2 Ende als Ablauf der Denitrifikation über Versuchsläufe C1 – C29 (einwöchig) und C30 – C44 (zweiwöchig) in Phase 2	92
Abbildung 5-14: Verlauf von NO ₂ -N und NO ₃ -N in R1 über 48 h in Phase 2b in drei Messläufen	95
Abbildung 5-15: Verlauf von NO ₂ -N und NO ₃ -N in R1 über 48 h in Phase 3 in zwei Messläufen	95
Abbildung 5-16: Verlauf von NO ₂ -N und NO ₃ -N in R2 über 48 h in Phase 2b in drei Messläufen	96
Abbildung 5-17: Verlauf von NO ₂ -N und NO ₃ -N in R2 über 48 h in Phase 3 in zwei Messläufen	96

Abbildung 5-18: Eliminationsgrade an Diclofenac in Nitrifikation und Denitrifikation in den Versuchsphasen 2a, 2b und 3	102
Abbildung 5-19: Eliminationsgrade von Carbamazepin und dessen Metabolit Carbamazepin 10,11-epoxid unter Nitrifikation und Denitrifikation in Versuchsphasen 2a, 2b und 3.....	106
Abbildung 5-20: Eliminationsgrade an Sulfamethoxazol in Nitrifikation und Denitrifikation in den Versuchsphasen 2a, 2b und 3	107
Abbildung 5-21: Bakterienzusammensetzung in alphabetischer Reihenfolge (unten nach oben) auf Gattungsebene für R1; Ergebnisse ohne Gattungszuordnung sind unter „nicht klassifiziert“ aufgeführt; Gattungen > 1,0 % sind durch die Schriftdicke hervorgehoben, umrandete werden diskutiert	113
Abbildung 5-22: Bakterienzusammensetzung in alphabetischer Reihenfolge (unten nach oben) auf Gattungsebene für R2; Ergebnisse ohne Gattungszuordnung sind unter „nicht klassifiziert“ aufgeführt; Gattungen > 1,0 % sind durch die Schriftdicke hervorgehoben, umrandete werden diskutiert	116
Abbildung 5-23: Gesamtschadstoffrückhalt in Abhängigkeit des biologischen Abbaugrads α für verschiedene Membranrückhalte β bei einer Membraneffizienz $\eta = 0,8$; Beispiele: Carbamazepin-Abbau von 20 % und Diclofenac-Abbau von 67 %.....	124
Abbildung A.3-1: Gewichtet gemittelte Eliminationsgrade ($n = 5$) für Trübung, TOC_N und $\text{PO}_4\text{-P}$ sowie gewichtet gemittelte Flockenvolumina nach 90 min Sedimentationszeit für die Einrührgeschwindigkeiten 250, 300, 350 und 400 rpm	150
Abbildung A.3-2: pH-Werte in Abhängigkeit der Sachtofloc 46.12 Dosierung mit dem Ablauf der Vorklärung aus Klärwerk A ($n = 75$) und Klärwerk B ($n = 69$) bei Standardversuchsbedingungen.....	150
Abbildung A.3-3: SAK_{254} -Elimination in Abhängigkeit der Sachtofloc 46.12 Dosierung mit dem Ablauf der Vorklärung aus Klärwerk A ($n = 75$) und Klärwerk B ($n = 69$) bei Standardversuchsbedingungen.....	151
Abbildung A.3-4: pH-Werte, Leitfähigkeit und $\text{PO}_4\text{-P}$ für Wiederholungsversuche mit verschiedenen Abwasserchargen und Sachtofloc 46.12 Dosierungen 0,2 bis 0,6 $\text{mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ ($n = 4$; Ausnahme bei 0,6 mmol nur $n = 3$) als Box Plot	151
Abbildung A.3-5: Trübung, TOC_N , SAK_{254} und $\text{SSK}_{254,\text{korrt}}$ für Wiederholungsversuche mit verschiedenen Abwasserchargen und Sachtofloc 46.12 Dosierungen 0,2 - 0,6 $\text{mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ ($n = 4$; Ausnahme bei 0,6 mmol nur $n = 3$) als Box Plot	152
Abbildung A.3-6: Elimination der Trübung-, TOC_N und $\text{PO}_4\text{-P}$ für die Variation von RMT mit Einzel- und Wiederholungsversuchen (Mittelwert und Standardabweichung) für 1 min ($n = 1$), 3 min ($n = 4$) und 5 min ($n = 2$) im 10-Liter-Maßstab mit Abwasser aus Klärwerk A.....	152

Abbildung A.3-7: Elimination der Trübung-, TOC_N und $\text{PO}_4\text{-P}$ für die Variation von SMS mit Einzelversuchen für 20, 30 und 40 rpm und Mittelwert und Standardabweichung für 50 rpm ($n = 4$) im 10-Liter-Maßstab mit Abwasser aus Klärwerk A.....	153
Abbildung A.3-8: Elimination der Trübung-, TOC_N und $\text{PO}_4\text{-P}$ für die Variation von SMT mit Einzelversuchen für 10, 20 und 40 min und Mittelwert und Standardabweichung für 30 min ($n = 4$) im 10-Liter-Maßstab mit Abwasser aus Klärwerk A.....	153
Abbildung A.3-9: Eliminationsgrade für Trübung, TOC_N , $\text{PO}_4\text{-P}$ und $\text{SSK}_{254,\text{korr}}$ der oberen und unteren Probenahmestelle (PNS-O/PNS-U) bei der Herstellung der einzelnen Flockungsüberstände	154
Abbildung A.4-1: Leitfähigkeitsverlauf nach Duplikation der Festbettreaktoren mit zweiwöchigen Versuchszeiträumen in grau hinterlegt.....	155
Abbildung A.4-2: Verlauf von SAK_{254} und TOC_N nach Duplikation der Festbettreaktoren (Phase 1) mit zweiwöchigen Versuchszeiträumen in grau hinterlegt	155
Abbildung A.4-3: Verlauf von SAK_{254} und TOC_N in Reaktor 1 (Nitrifikation) und R2 (Denitrifikation) über Phase 2	156
Abbildung A.4-4: Verlauf der $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ Konzentrationen im R1 Ende als Ablauf der Nitrifikation/Zulauf der Denitrifikation über C1 – C29 (einwöchig) und C30 – C44 (zweiwöchig) in Phase 2	156
Abbildung A.4-5: Verlauf von SAK_{254} und TOC_N in Reaktor 1 (Nitrifikation) und R2 (Denitrifikation) über Phase 3	157
Abbildung A.4-6: Mikroschadstoffeliminationsgrade in R1 und R2 in der rein aeroben Versuchsphase der Duplikation (Phase 1) als Mittelwert ($n = 4$) mit 95 %-igen Vertrauensbereich.....	158
Abbildung A.5-1: Schema zur Bilanzierung des Gesamtschadstoffrückhalts durch biologischen Abbau in den Festbettreaktoren (Abbaugrad) und Rückhalt in der Nanofiltration (Abscheidegrad) unter Berücksichtigung der Membraneffizienz	159

Abkürzungsverzeichnis

AMO.....	<i>Ammoniak-Monooxygenase</i>
AOB.....	<i>Ammoniumoxidierende Bakterien</i>
AOP.....	<i>Advanced Oxidation Processes</i>
AWW.....	<i>Institut für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz</i>
BEZ.....	<i>Bezafibrat</i>
BSB ₅	<i>Biologischer Sauerstoffbedarf</i>
BSV.....	<i>Belebtschlammverfahren</i>
C.....	<i>Kohlenstoff</i>
CBS.....	<i>Chemischer Sauerstoffbedarf</i>
CCx.....	<i>Combined Cycle = Versuchsbezeichnung für die Festbettreaktoren (Phase 3)</i>
CEPT.....	<i>Chemically enhanced primary treatment</i>
CMP.....	<i>Carbamazepin</i>
CMP-10,11.....	<i>Carbamazepin 10,11-epoxid</i>
CO ₂	<i>Kohlenstoffdioxid</i>
Cx.....	<i>Cycle = Versuchsbezeichnung für die Festbettreaktoren (Phase 2)</i>
CYC.....	<i>Cyclamat</i>
DIC.....	<i>Diclofenac</i>
DOC.....	<i>Dissolved Organic Carbon/Gesamt gelöster Kohlenstoff</i>
DOC _{Diff}	<i>DOC gemessen mit der Differenzmethode (TOC)</i>
DOC _N	<i>DOC gemessen über die Direktmessmethode (NPOC gefiltert)</i>
EPS.....	<i>Extrazelluläre Polymere Substanzen</i>
ESI.....	<i>Elektronenstossionisation</i>
EWG.....	<i>Einwohnergleichwert</i>
FBR.....	<i>Festbettreaktor</i>
GAK.....	<i>Granulierte Aktivkohle</i>
GAO.....	<i>Glycogenakkumulierende Organismen</i>
GBP.....	<i>Gabapentin</i>
HRT.....	<i>Hydraulische Verweilzeit</i>
IBU.....	<i>Ibuprofen</i>
IC.....	<i>Inorganic Carbon/Anorganischer Kohlenstoff</i>
IOM.....	<i>Iomeprol</i>
KNF.....	<i>Kombinationsprozess Nanofiltration und Festbettreaktor</i>

LOD	<i>Limit of Detection/Nachweisgrenze</i>
LOQ.....	<i>Limit of quantification/Bestimmungsgrenze</i>
MBR.....	<i>Membranbioreaktor</i>
MEC	<i>Mecoprop</i>
MET.....	<i>Metoprolol</i>
N	<i>Stickstoff</i>
NF	<i>Nanofiltration</i>
N _{ges}	<i>Summe aus NH₄-N, NO₃-N und NO₂-N</i>
NH ₄	<i>Ammonium</i>
NO ₃	<i>Nitrat</i>
NOB.....	<i>Nitritoxidierende Bakterien</i>
NOM	<i>Natürliches organisches Material</i>
O ₂	<i>Sauerstoff</i>
OGewV.....	<i>Oberflächengewässerschutzverordnung</i>
ORP	<i>Oxidations-Reduktions-Potential</i>
P	<i>Phosphor</i>
PAC	<i>Polyaluminium Chlorid (Flockungschemikalie)</i>
PACS.....	<i>und Polyaluminiumchlorosulfat (Flockungschemikalie)</i>
PAK	<i>Pulveraktivkohle</i>
PAO.....	<i>Polyphosphatakkumulierenden Bakterien</i>
PAS.....	<i>Polyaluminiumsulfat (Flockungschemikalie)</i>
PHB	<i>Poly-beta-Hydroxybutyrat</i>
PNS-O.....	<i>Obere Probenahmestelle - Batchtest - Flockungsversuche</i>
PNS-U.....	<i>Untere Probenahmestelle - Batchtest - Flockungsversuche</i>
PVC	<i>Polyvinylchlorid</i>
R1.....	<i>Reaktor 1</i>
R2.....	<i>Reaktor 2</i>
RMS	<i>Rapid Mixing Speed, Umdrehungsgeschwindigkeit schnelles Einrühren (Flockung)</i>
RMT	<i>Rapid Mixing Time, Zeit schnelles Einrühren (Flockung)</i>
SAK ₂₅₄	<i>Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254nm</i>
SMS.....	<i>Slow Mixing Speed, Umdrehungsgeschwindigkeit langsames Rühren (Flockung)</i>
SMT.....	<i>Slow Mixing Time, Zeit langsames Rühren (Flockung)</i>
SMX.....	<i>Sulfamethoxazol</i>

SSK_{254,korr} *Spektraler Schwächungskoeffizient bei 254 nm mit Korrektur durch 550 nm*
 SVB.....*Schwebebettverfahren*
 TER..... *Terbutryn*
 TN_b.....*Total Nitrogen, Gesamtstickstoff*
 TOC *Total Organic Carbon/Gesamt organischer Kohlenstoff*
 TOC_{Diff} *TOC bestimmt über die Differenzmethode*
 TOC_N *TOC gemessen als NPOC*
 TRI.....*Triclosan*
 TSS *Total Suspended Solids/Gesamtsuspendierte Stoffe*
 UQN *Umweltqualitätsnorm*
 VE-Wasser *Vollentsalzenes Wasser/deionisiertes Wasser*

1 Einleitung

Die kommunale Abwasseraufbereitung entwickelte sich in den letzten Jahrzehnten stark weiter, so werden Partikel, Kohlen- und Stickstoffe sowie Phosphate in mechanisch-biologischen Klärwerken umfangreich entfernt (Abegglen & Siegrist, 2012). Doch neue Anforderungen und Fragestellungen, wie die Rückgewinnung von Abwasserinhaltsstoffen (z.B. Phosphate), die Elimination von Mikroschadstoffen und die Steigerung der Energieeffizienz von Kläranlagen, erfordern eine Weiterentwicklung und Optimierung der bestehenden Prozesse (Abegglen & Siegrist, 2012; Hillenbrand et al., 2016; Kaleß, 2018; Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014).

Unter Mikroschadstoffen bzw. anthropogenen Spurenstoffen werden organische Substanzen verstanden, die in geringen Konzentrationen (ng/l - µg/l) in der Umwelt und in Gewässern vorkommen (Abegglen & Siegrist, 2012; Athing et al., 2018). Zu diesen zählen Pharmazeutika, Pestizide, Chemikalienrückstände und Süßstoffe (Athing et al., 2018). Eine ökotoxikologische Auswirkung auf den Menschen ist derzeit noch nicht bekannt, doch konnten Auswirkungen auf aquatische Lebewesen, wie zum Beispiel die Verweiblichung von Fischen, gezeigt werden (Athing et al., 2018; Gagné et al., 2006; W. C. Li, 2014; Mehinto et al., 2010; Triebkorn, 2017).

Mechanisch-biologische Kläranlagen können Mikroschadstoffe nicht ausreichend zurückhalten und sind ein Haupteintragspfad (W. C. Li, 2014; Luo et al., 2014). Daher stellt die Etablierung einer vierten Reinigungsstufe eine End-of-Pipe Methode dar, um neben quellenorientierten, Informations- und dezentralen Maßnahmen den Eintrag zu vermindern (Hillenbrand et al., 2016). Großtechnisch werden Ozonung und Aktivkohle-Adsorption als vierte Reinigungsstufe umgesetzt, wobei beide Verfahren eine Nachbehandlung benötigen (Athing et al., 2018). Alternativ werden Oxidations- und Membranverfahren erforscht (Pinnekamp et al., 2010).

Der biologische Abbau von Schadstoffen schwankt in Abhängigkeit der Schadstoff- und Prozesseigenschaften (Abegglen & Siegrist, 2012). Als Abbaumechanismen sind Biotransformation, als Teilabbau oder Mineralisierung, und Sorption von Relevanz, während Verflüchtigung und abiotischer Abbau zu vernachlässigen sind (Margot, 2015). Bei der Biotransformation überwiegt der Co-Metabolismus (Xu et al., 2016). Durch fixierte statt suspendierte Biomasse kann der Abbau aufgrund langsam wachsender Mikroorganismen, die sich etablieren können, verbessert werden (Falås et al., 2012; Guo et al., 2012).

Zur Steigerung der Energieeffizienz von Kläranlagen ist die verbesserte Kohlenstoffextraktion in der Vorklärung eine Option. Dabei können Verfahren wie die Zugabe von Fällungs- und Flockungsmitteln oder Mikrosiebung (mit/ohne Chemikalienzugabe) eingesetzt werden, die unter anderem im EU Forschungsprojekt POWERSTEP betrachtet wurden (Pellicer-Nacher et al., 2016; R. Schmidt & Schubert, 2018). Der Kohlenstoff wird über den Klärschlamm der Faulung bzw. Biogasgeneration zugeführt und kann als nutzbare elektrische Energie dem Klärprozess zurückgegeben werden (Kaleß, 2018). Negative Auswirkungen auf die nachgeschaltete biologische Stickstoffelimination durch ein geändertes Nährstoffverhältnis aus Kohlenstoff zu Stickstoff zu Phosphat (C:N:P) sind zu vermeiden (R. Schmidt & Schubert, 2018).

Im Forschungsprojekt *MicroStop* wird seit 2017 ein alternatives Kläranlagenkonzept erarbeitet, das eine verbesserte Kohlenstoffextraktion zur Steigerung der Energieeffizienz sowie eine weitgehende Elimination von Nährstoffen, Partikeln, Mikroschadstoffen und multiresistenten Keimen durch die Verwendung biologischer Festbettreaktoren, gekoppelt mit einer Nanofiltrationsmembran, vorsieht. In der vorangegangenen Arbeit von Büning (2021) konnte ein Schadstoffrückhalt in der Nanofiltration von > 93 % und eine gemittelte Elimination in der Biologie von > 78 % für sechs von acht detektierbaren Schadstoffen erreicht werden. Carbamazepin und Sulfamethoxazol wurden nicht bis gering eliminiert. Eine Kombination beider Teilprozesse wurde erfolgreich untersucht und lieferte eine verbesserte bis gute Elimination der beiden genannten Schadstoffe (Büning, 2021).

Ziel dieser Arbeit sind weitere Machbarkeitsuntersuchungen des biologischen Schadstoffabbaus aus aufkonzentriertem Ablauf der Nachklärung, unter Stickstoffabbau in Festbettbioreaktoren, sowie die vorgeschaltete chemische Kohlenstoffextraktion. Dabei werden die folgenden Forschungsschwerpunktfragen betrachtet:

- Wie verhält sich der Mikroschadstoffabbau in Festbettbioreaktoren unter Nitrifikation und Denitrifikation bei Rückführung des Nanofiltrationsretentats (Konzentrat)?
- Welchen Einfluss hat die Verweilzeit bzw. die Aufenthaltszeit im Reaktor?
- Welchen Einfluss hat die Kombination mit der verbesserten chemischen Kohlenstoffextraktion bezogen auf den Stickstoffabbau und die biologische Schadstoffreduktion in den Festbettbioreaktoren?
- Inwieweit ist eine Kopplung des *MicroStop* Konzepts mit dem großtechnischen POWERSTEP-Verfahren möglich?

Zur Untersuchung der Fragestellungen wurden Fällungs-/Flockungsversuche im 1- und 10-Liter Maßstab etabliert und Versuche mit zwei unterschiedlichen Abwässern durchgeführt. Parallel wurden Laborversuche über drei Versuchsphasen in zwei Festbettreaktoren ausgeführt, beschickt mit stark aufkonzentriertem Ablauf der Nachklärung für hohe Mikroschadstoffkonzentrationen. In Phase 1 wurde ein zuvor durch Büning (2021) verwendeter Festbettreaktor dupliziert und über 20 Wochen auf Vergleichbarkeit untersucht. In Phase 2 wurden Nitrifikation und Denitrifikation eingeführt und zwei Verweilzeiten über 31 Wochen getestet. In Phase 3 (25 Wochen) wurde der Überstand aus den Fällungs-/Flockungsversuchen in die Beschickung integriert. Am Ende der Versuchsphase wurde das Festbett auf Mikroschadstoffsorption und mikrobiologische Zusammensetzung untersucht.

Nach einer theoretischen Einführung in Kapitel 2, dem Forschungsstand von *MicroStop* in 3, gefolgt von Materialien und Methoden in 4, werden die Ergebnisse der Fällungs-/Flockungsversuche in 5.1 und der Festbettreaktoren in 5.2 dargestellt und diskutiert. In 5.3 folgt eine Einordnung der Ergebnisse in den wissenschaftlichen Kontext mit abschließender Zusammenfassung und Ausblick in Kapitel 6.

2 Theoretischer Hintergrund

Neben der Zusammensetzung und Aufbereitung von kommunalem Abwasser (Kapitel 2.1) werden in Kapitel 2.2 und 2.3 insbesondere die biologischen und chemischen Aufbereitungsverfahren vertieft. Das Schwerpunktthema Mikroschadstoffe wird in Kapitel 2.4 und die Eliminationsmechanismen für Mikroschadstoffe werden in Kapitel 2.5 beleuchtet.

2.1 Kommunales Abwasser – Zusammensetzung und Aufbereitung

Kommunales Abwasser setzt sich aus Brauch- und verschmutztem Trinkwasser zusammen, das über die Kanalisation aus unterschiedlichen Quellen wie private Haushalte, Industrie, Gewerbe sowie Krankenhäuser gesammelt und zentral in kommunalen Klärwerken gereinigt wird (Athing et al., 2018; Gujer, 2007). In Haushaltsabwasser dominieren vor allem Fäkalien, Urin und Küchenabfälle sowie Wasch- und Reinigungsmittel (Gujer, 2007). Die Zusammensetzung von kommunalem Abwasser unterliegt saisonalen und täglichen Schwankungen und unterscheidet sich zu reinem Industrieabwasser und Mischwasser, das bei Starkregenereignissen aus verschmutztem Abwasser durch Mischung mit Regenwasser entsteht (Gujer, 2007; Reineke & Schlömann, 2020). Kommunales Abwasser weist eine Vielzahl an Abwasserinhaltsstoffen auf, die sich in Zehr-, Nähr-, Schad- und Störstoffe unterteilen lassen (Neitzel & Iske, 1998). Zusätzlich unterscheiden sich diese, basierend auf ihren Eigenschaften in ungelöste Stoffe (absetzbar, schwimmend oder suspendiert) und gelöste Stoffe (abbaubar, nicht abbaubar oder organisch) (Reineke & Schlömann, 2020). Wie in Abbildung 2-1 gezeigt, können je nach Eigenschaft entsprechende Eliminationsverfahren zum Einsatz kommen.

Abwasserinhaltsstoffe					
ungelöste			gelöste		
absetzbare	schwimmende	suspendierte kolloidale	organische abbaubar	organische nicht abbaubar	anorganische
↓	↓	↓	↓	↓	↓
Sedimentation	Flotation	Flockung	biologische Behandlung aerob, anaerob	physiko-chemische Behandlung, Neutralisation, Fällung, Flockung, Ionenaustauscher, adsorptive Verfahren elektrochemische Verfahren thermische Verfahren	
Filtration	Filtration	Filtration			
Mechanische Reinigung		Chemische Reinigung	Biologische Reinigung	Chemische & weitergehende Reinigung	

Abbildung 2-1: Unterteilung der Abwasserinhaltsstoffe mit möglichen Eliminationsmaßnahmen und Verfahrensschritten in kommunalen Kläranlagen (modifiziert nach Reineke & Schlömann, 2020)

Organische (Kohlenstoff-)Verbindungen stellen die größte Fracht im kommunalen Abwasser dar (Denecke & Steuernagel, 2018). Sie setzen sich zusammen aus Kohlenhydraten, Kohlenwasserstoffen, Peptiden, Proteinen, Fetten, Ölen, Wachsen, Alkoholen, Aldehyden und organischen Säuren (Neitzel & Iske, 1998). Kohlenhydrate und Proteine kommen dabei am meisten vor (Reineke & Schlömann, 2020). Aufgrund ihrer sauerstoffzehrenden Wirkung zählen organische Verbindungen zu den Zehrstoffen; als Makroelement ist Kohlenstoff u.a. auch als Nährstoff für biologische Prozesse von Relevanz (Neitzel & Iske, 1998).

Ein weiterer Zehr- und Nährstoff ist Stickstoff, der je nach pH-Wert und Oxidationsstufe in Form von Ammoniak auch als Giftstoff wirken kann (Neitzel & Iske, 1998). Stickstoff steht im Abwasser in organischen und anorganischen Verbindungen zur Verfügung (Denecke & Steuernagel, 2018; Neitzel & Iske, 1998). Ein Großteil des Stickstoffeintrags ist durch menschlichen Harn und Fäkalien gegeben (Neitzel & Iske, 1998). Durch den Prozess der Ammonifikation wird der meiste organische Stickstoff bereits im Zulaufkanal kommunaler Klärwerke ins anorganische Ammonium (NH_4) umgewandelt (Denecke & Steuernagel, 2018).

Neben Kohlenstoff und Stickstoff ist Phosphor ein relevanter Zehr- und Nährstoff im kommunalen Abwasser. Dieser liegt in organischer und vor allem in anorganischer Form vor; letzteres insbesondere als Ortho-Phosphat oder kondensierten Polyphosphaten (Bever et al., 2002; Neitzel & Iske, 1998). Phosphor wirkt eutrophierend und fördert Algenwachstum mit starker Sauerstoffzehrung (Gallert & Winter, 2006; Neitzel & Iske, 1998; Reineke & Schlömann, 2020). Zugleich wird er als lebensnotwendiger Nährstoff, als Phosphat, von Organismen aufgenommen; für 100 g Biomasse-Trockensubstanz reicht bereits 1g Phosphor (Reineke & Schlömann, 2020). In Deutschland liegt der durchschnittliche Eintrag bei 1,8 g pro Einwohner und Tag (DWA, 2011). Der Eintrag ist durch Nahrungsmittel (zu zwei Drittel) und Waschmittel (zu einem Drittel) gegeben (Reineke & Schlömann, 2020). Aufgrund seiner eutrophierenden Wirkung ist Phosphor zu entfernen, bevor es zu einer Emission in Gewässer kommen kann (Gallert & Winter, 2006; Reineke & Schlömann, 2020).

Ziel der kommunalen Abwasseraufbereitung ist eine zuverlässige Reduktion/Umwandlung unerwünschter Abwasserinhaltsstoffe zum Schutze der Natur (Gujer, 2007). Dabei sind die Anforderungen in den letzten Jahrzehnten stetig gestiegen (Abegglen & Siegrist, 2012). Heutzutage stellt die Elimination eutrophierender und sauerstoffzehrender Stoffe zum Erhalt der Wasserqualität das Hauptziel dar (Denecke & Steuernagel, 2018). Dafür wird in kommunalen Klärwerken das Abwasser in einem mehrstufigen Verfahren aus mechanischer, biologischer und chemischer Reinigung mit Schlammbehandlung aufbereitet (Abegglen & Siegrist, 2012). Ein Fließschema einer mechanisch, biologischen und chemischen Aufbereitungsanlage ist in Abbildung 2-2 zu sehen. Die einzelnen Aufbereitungsschritte werden nachfolgend beschrieben.

Mechanische Aufbereitung

In der mechanischen Stufe werden feste, sinkende Abwasserbestandteile und aufschwimmende Flüssigkeiten in Rechen und Sieben, Sand- und Fettfang sowie Vorklärung durch Sedimentation, Siebung und Flotation abgetrennt (Abegglen & Siegrist, 2012; Denecke & Steuernagel, 2018; Neitzel & Iske, 1998). Die mechanische Stufe wird als erste Reinigungsstufe bezeichnet und beinhaltet die Elimination von ungelösten organischen Kohlenstoffverbindungen (Denecke & Steuernagel, 2018).

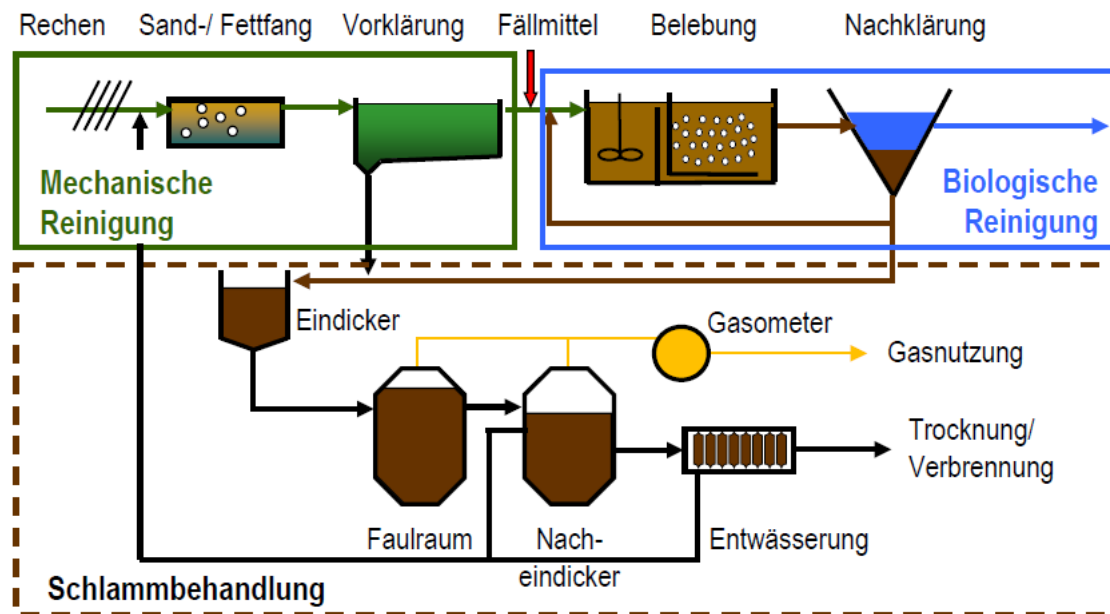


Abbildung 2-2: Fließschema einer mechanisch, biologisch und chemischen Abwasserreinigungsanlage (Abegglen & Siegrist, 2012)

Biologische Aufbereitung

Durch wachsende Aufbereitungsanforderungen ist die biologische Stufe in den letzten Jahrzehnten weiterentwickelt worden, siehe Abbildung 2-3 (Abegglen & Siegrist, 2012). Je nach Ausbaugrad eines kommunalen Klärwerks werden unterschiedliche Nähr- und Zehrstoffe eliminiert, die in gelöster Form und als Schwebstoffe vorliegen (Neitzel & Iske, 1998). So umfasste 1960 die biologische Stufe nur den Abbau von organischen Kohlenstoffverbindungen (Abegglen & Siegrist, 2012). Dies wird als zweite Reinigungsstufe verstanden und umfasst auch eine Teiloxidation von Ammonium zu Nitrat als Nitrifikation (Denecke & Steuernagel, 2018). Kläranlagen mit einer dritten Reinigungsstufe werden als vollbiologische Kläranlagen bezeichnet und umfassen eine gezielte Nitrifikation, eine Umwandlung von Nitrat zu Luftstickstoff (Denitrifikation) sowie eine chemische (P-Fällung) oder biologische Phosphatelimination (Abegglen & Siegrist, 2012; Denecke & Steuernagel, 2018). Die Verfahren zur biologischen Abwasseraufbereitung werden in Kapitel 2.2 genauer aufgezeigt.

Chemische Aufbereitung

In der chemischen Aufbereitung werden dem Abwasser Fällungsmittel in Form von Metallsalzen (Eisen-/Aluminiumsalze) in der mechanischen oder biologischen Stufe zudosiert, um Phosphate zu eliminieren (siehe Kapitel 2.3). Dabei entstehen Metall-Phosphat-Komplexe, die mit dem Klärschlamm abgezogen werden. (Abegglen & Siegrist, 2012)

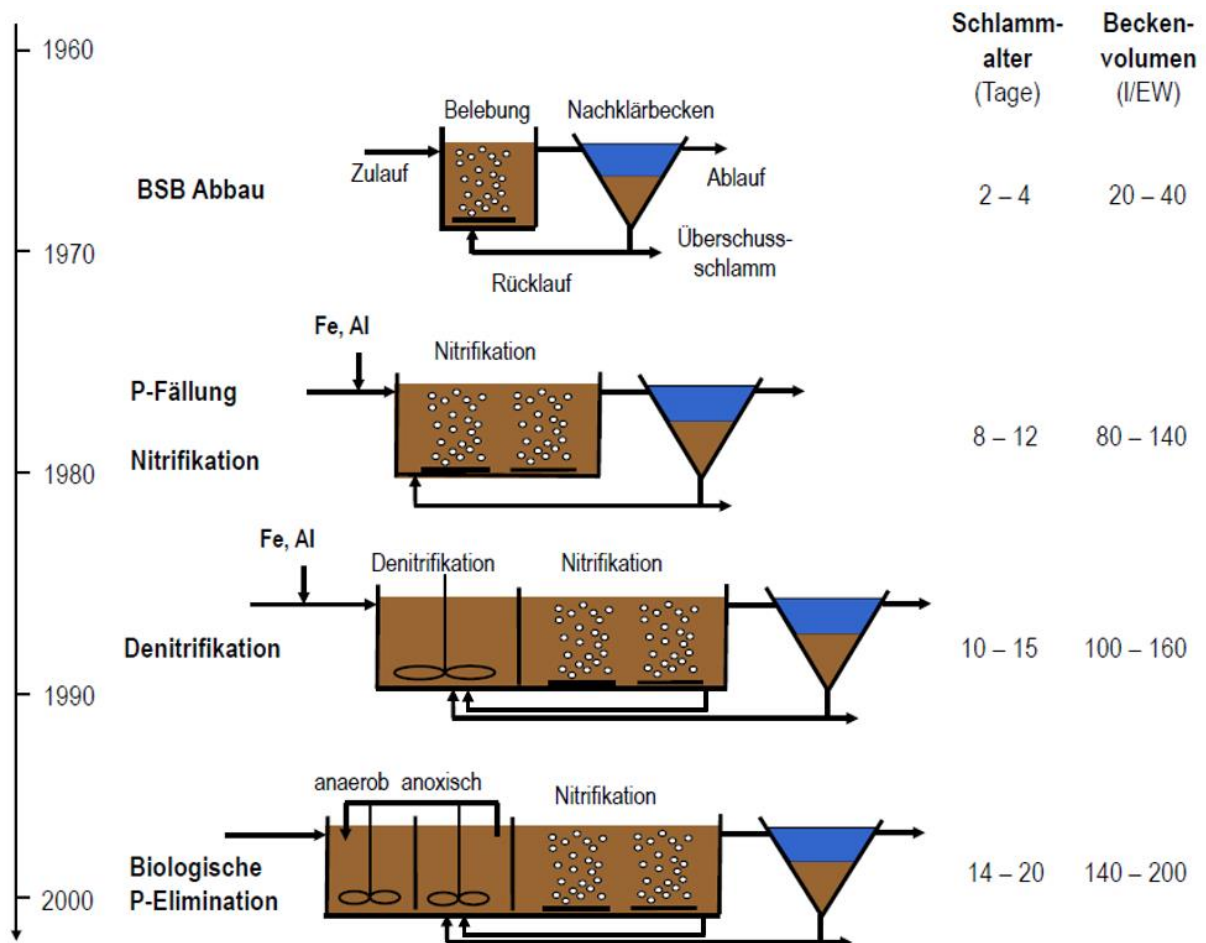


Abbildung 2-3: Erweiterung der biologischen Stufe seit 1960 durch erhöhte Anforderungen (modifiziert nach Abegglen & Siegrist, 2012)

Schlammbehandlung

In der Schlammbehandlung werden der Klärschlamm und ein Teil der mechanisch abgetrennten Stoffe durch Eindicken, Faulen und Entwässern weiterverarbeitet. Anschließend wird der Schlamm gegebenenfalls getrocknet und verbrannt. (Abegglen & Siegrist, 2012)

Weitergehende Aufbereitung (Vierte Reinigungsstufe)

Unter der vierten Aufbereitungsstufe oder weitergehenden Aufbereitung werden Verfahren zur Elimination von Mikroschadstoffen verstanden, die Gegenstand der Forschung sind (Denecke & Steuernagel, 2018). Hier werden verschiedene Ansätze wie Adsorption, Ozonisierung, biologischer Abbau und Membrantechnologie betrachtet (siehe Kapitel 2.5).

Phosphatrückgewinnung

Neben der Abwasserreinigung ist auch die Ressourcenrückgewinnung ein wachsender Aspekt der Abwasserwirtschaft. So werden beispielsweise Phosphate in der modernen Landwirtschaft eingesetzt. Phosphaterz ist jedoch eine begrenzte Ressource. Um einer Ressourcenknappheit entgegenzuwirken, können Phosphate aus Nebenströmen und dem Belebtschlamm durch Kristallisationsprozesse in Form von Magnesium-Ammoniumphosphat und Calciumphosphat zurückgewonnen werden. (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014)

2.2 Biologische Abwasseraufbereitung

Bei der biologischen Abwasserreinigung werden zwei Verfahrensarten unterschieden: Verfahren mit Mikroorganismen in suspendierter Biomasse als Schlammflocken (Belebtschlammverfahren) und Verfahren mit festsitzender Biomasse als Biofilm (Gujer, 2007). Beide Verfahren werden in 2.2.4 und 2.2.5 beschrieben, nachdem zunächst die biologischen Prozesse der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphatelimination in Kapitel 2.2.1 bis 2.2.3 erläutert werden.

2.2.1 Biologischer Abbau von organischem Kohlenstoff

Gelöste organische Kohlenstoffverbindungen können in der biologischen Stufe bis zu 95 % eliminiert werden; es handelt sich hierbei um den stabilsten Schritt der biologischen Abwasseraufbereitung mit der größten Toleranz gegenüber Schwankungen von pH-Wert, Temperatur, Redox-Potential und gelöstem Sauerstoff (Denecke & Steuernagel, 2018). Durch die Vielzahl unterschiedlicher, organischer Verbindungen werden diese als Summenparameter BSB₅ (Biologischer Sauerstoffbedarf), CBS (Chemischer Sauerstoffbedarf), gesamtorganischer Kohlenstoff TOC (Total Organic Carbon) oder gelöster organischer Kohlenstoff DOC (Dissolved Organic Carbon) charakterisiert, um die Abwasserbelastung zu bestimmen (Neitzel & Iske, 1998). BSB₅ gibt die Menge an durch Mikroorganismen oxidierten Substanzen, unter aeroben Bedingungen nach fünf Tagen, an und entspricht dem biologisch abbaubaren Anteil (Denecke & Steuernagel, 2018; Gallert & Winter, 2006; Reineke & Schlömann, 2020). CSB umfasst alle organischen Verbindungen, auch nicht mikrobiell abbaubare, und gibt die Menge an benötigtem Sauerstoff zur Oxidation dieser an (Reineke & Schlömann, 2020). TOC und DOC sind im Gegensatz dazu Kohlenstoff-Elementarmessungen (Neitzel & Iske, 1998). Dabei umfasst TOC sowohl gelöste (DOC) als auch ungelöste Inhaltstoffe (Kaleß, 2018).

Beim biologischen Abbau organischer Verbindungen kommt eine hochdiverse Vielzahl an heterotrophen Bakterien zum Einsatz, die gelöste organische Substanzen unter aeroben Bedingungen in Biomasse und CO₂ umwandeln (Denecke & Steuernagel, 2018). Für ein optimales aerobes Wachstum der heterotrophen Bakterien ist das Nährstoffverhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff zu Phosphor (C:N:P) entscheidend. Reineke und Schlömann (2020) beschreiben 100:14:3 als ein ausgewogenes Verhältnis. Bever et al. (2002) beschreibt ein Verhältnis für C:N von 12:1 und für C:P von 30:1, was einem ungefähren Verhältnis von 100:8:3 ent-

spricht. Dieses Verhältnis ist so meist nicht gegeben, sondern für Stickstoff und Phosphor verschoben (Bever et al., 2002). In vorgeklärtem Abwasser liegt das Verhältnis C:N:P eher bei 100:38:10 nach Klopp und Koppe (1990) bzw. 60:12:3 nach Reineke und Schlömann (2020), sodass nach der biologischen Reinigung noch Stickstoffe und Phosphate im Abwasser verbleiben (Bever et al., 2002). Um diesem entgegenzuwirken, kann die Stickstoffelimination durch Zugabe leicht abbaubarer Kohlenstoffe oder Verwendung alternativer Verfahren wie dem Anammox-Prozess verbessert werden (siehe 2.2.2). Phosphate können neben dem biologischen Abbau (siehe 2.2.3) durch chemische Fällung eliminiert werden (siehe 2.3.1).

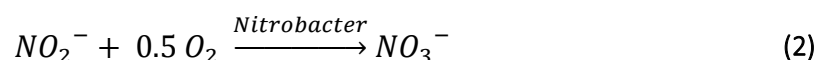
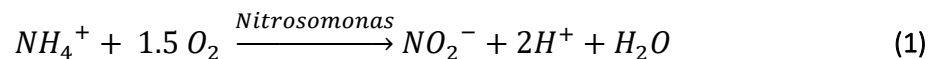
2.2.2 Biologische Stickstoffelimination – Nitrifikation und Denitrifikation

In der biologischen Stufe werden zwei Stickstoffeliminationsprozesse unterschieden: Nitrifikation und Denitrifikation. Die Nitrifikation umfasst die Umwandlung von Ammonium in Nitrat, während bei der Denitrifikation Nitrat zu elementarem Stickstoff umgewandelt wird.

2.2.2.1 Nitrifikation

Die Reduktion von Ammonium zu Nitrat erfolgt über einen zweistufigen Oxidationsprozess unter aeroben Bedingungen durch chemolithoautotrophe Bakterien. Der erste Schritt wird durch ammoniumoxidierende Bakterien (AOB) wie *Nitrosomonas* durchgeführt, dabei wird Ammonium zu Nitrit oxidiert. Der zweite Schritt erfolgt durch nitritoxidierende Bakterien (NOB) wie *Nitrobacter*, wobei Nitrit zu Nitrat oxidiert wird. (Denecke & Steuernagel, 2018; Gallert & Winter, 2006)

Beide Oxidationsschritte sind in Gleichungen (1) und (2) dargestellt (Gallert & Winter, 2006):

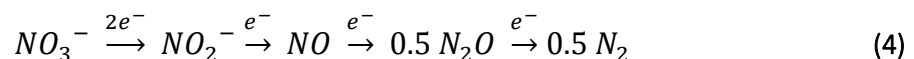
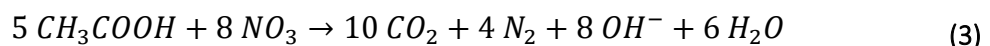


Während Ammonium und Nitrit oxidiert werden, wird Kohlenstoffdioxid als Kohlenstoffquelle und Sauerstoff zur Energieerzeugung für die Nitrifikation benötigt (Gallert & Winter, 2006). Je nach Temperatur überwiegt der Wachstum von AOB oder NOB und es kann es zu einer Akkumulation des Zwischenprodukts Nitrit kommen (DWA-AG BIZ-11.3, 2015; Gilbert et al., 2015; Niederdorfer et al., 2024). Nitrifikationsbakterien sind langsam wachsend; die Nitrifikation liefert nur eine geringe Energieausbeute und es werden 3,55 g O₂ für die Umsetzung von 1 g NH₄⁺ benötigt (Gallert & Winter, 2006). Der Prozess kann erst stattfinden, wenn alle leicht abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen durch schnell wachsende heterotrophe Bakterien veratmet sind und der vorhandene Sauerstoff zu den Nitrifikationsbakterien gelangen kann (Gallert & Winter, 2006). Der Prozess ist sensitiv gegenüber pH-Wert-/Temperaturschwankungen, inhibierenden Substanzen und einem Ungleichgewicht von AOB zu NOB (Denecke & Steuernagel, 2018).

2.2.2.2 Denitrifikation

Durch die Nitrifikation entsteht Nitrat, das wegen eutrophierender Eigenschaften weitestgehend zu eliminieren ist (Gallert & Winter, 2006). Während der Denitrifikation stellen sich heterotrophe, aerobe Bakterien auf anoxische Bedingungen ein; dabei nutzen sie Nitrat und Nitrit anstelle von molekularem Sauerstoff als Elektronenakzeptor, um leicht abbaubare Kohlenstoffquellen zu oxidieren (Denecke & Steuernagel, 2018; Gallert & Winter, 2006). Bei zu geringer Menge an leicht abbaubaren Kohlenstoffen können alternative Kohlenstoffquellen wie Acetat, Ethanol oder Methanol dem Prozess hinzugegeben werden (Christensson et al., 1994; Denecke & Steuernagel, 2018; Gallert & Winter, 2006).

Die Denitrifikation bei Zugabe von Acetat ist nachfolgend in Gleichung (3) dargestellt. Nitrat wird katalytisch in mehreren Schritten zu elementarem Stickstoff reduziert, siehe Gleichung (4). Ohne Berücksichtigung des Substratverbrauchs für das Bakterienwachstum werden für die Oxidation von 1 g Acetat (CH_3COOH) je 1,06 g O_2 und 1,68 g Nitrat (NO_3), was 0,38 g Nitrat-Stickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$) entspricht, benötigt. (Gallert & Winter, 2006)



Im Gegensatz zu aeroben Bedingungen ist das Bakterienwachstum unter denitrifizierenden Bedingungen langsamer, insbesondere da der Energiegewinn geringer ist (Gallert & Winter, 2006). Für die Denitrifikation ist das Verhältnis von organischer Kohlenstoffquelle zu Stickstoff entscheidend. Um die Zugabe von leicht abbaubaren Kohlenstoffquellen zu vermeiden, kommen statt einer nachgeschalteten Denitrifikation häufig eine vorgeschaltete oder intermittierende Denitrifikation zum Einsatz (Denecke & Steuernagel, 2018).

2.2.2.3 Partielle Nitrifikation und Anammox-Verfahren

Zwei Optionen, um die Verfahren der Nitrifikation und Denitrifikation zu optimieren und den Sauerstoffeintrag sowie die Zugabe von leicht abbaubaren Kohlenstoffen zu reduzieren, sind die partielle Nitrifikation und das Anammox-Verfahren. Bei der partiellen Nitrifikation wird die Nitrifikation nach dem ersten Oxidationsschritt gestoppt und das entstandene Nitrit direkt in der Denitrifikation zu Stickstoffgas umgesetzt. Ein weiteres alternatives Verfahren zur Stickstoffelimination ist das Anammox-Verfahren. Hierbei setzen Anammox-Bakterien (anaerob ammoniumoxidierende Bakterien) Ammonium zu Nitrit um und nutzen die Stickstoffoxide NO_x direkt wieder als Elektronenakzeptor. (Denecke & Steuernagel, 2018)

2.2.3 Biologische Elimination von Phosphor

Für die biologische Phosphatelimination kommen obligat aerobe Polyphosphat-akkumulierende Bakterien (PAO) zum Einsatz, die zum Überdauern ungünstiger Lebensbedingungen Phosphat und Kohlenstoff intrazellulär einlagern können (Gallert & Winter, 2006; Reineke & Schlömann, 2020). Unter anaeroben Bedingungen legen PAO einen Poly- β -Hydroxybutyrat-

Speicher (PHB Speicher) an, indem leichte abbaubare Substanzen aufgenommen und zu β -Hydroxybutyrat hydrolysiert werden; gleichzeitig wird zur Energiegewinnung anorganisches Phosphat, das unter aeroben Bedingungen aufgenommen wurde, aus dem Polyphosphatspeicher ins Abwasser zurückgegeben (Phosphatrücklösung) (Gallert & Winter, 2006). Unter aeroben Bedingungen kann Phosphat als Polyphosphat wieder eingelagert werden, β -Hydroxybutyrat aus dem PHB-Speicher wird veratmet und als Kohlenstoff-/Energiequelle stehen leicht abbaubare organische Abwasserinhaltsstoffe und Gärprodukt aus der anaeroben Stufe zur Verfügung (Gallert & Winter, 2006; Reineke & Schlömann, 2020). Da mehr Phosphat unter aeroben Bedingungen gebunden wird als unter anaeroben abgegeben werden kann (Luxury uptake), ist für die Phosphatelimination ein Wechsel von anaeroben und aeroben Prozessschritten nötig (Gallert & Winter, 2006). Durch diesen Wechsel werden PAO angereichert (Reineke & Schlömann, 2020). Die für die Bildung des PHB-Speicher benötigten Fettsäuren wie Acetat werden ebenso für die Denitrifikation benötigt, sodass NOB und PAO in Konkurrenz stehen (Gallert & Winter, 2006). Neben den PAO bilden sich im Belebtschlamm auch Glykogen-akkumulierende Organismen (GAO) (Gallert & Winter, 2006; Reineke & Schlömann, 2020). Diese stehen in Konkurrenz mit PAO um leicht abbaubare Kohlenstoffe, können jedoch im Gegensatz zu PAO kein Phosphat speichern (Blackall et al., 2002). Da GAO und PAO beide anaerobe-aerobe Prozessbedingungen brauchen, ist es Ziel von Kläranlagen das Wachstum von PAO zu fördern und GAO durch die Betriebsparameteranpassung zu unterdrücken (Reineke & Schlömann, 2020). Eine Option ist der pH-Wert-Bereich: So bevorzugen PAO einen pH-Wert von 7,0 – 7,5, GAO dagegen einen pH < 7 (Gallert & Winter, 2006).

2.2.4 Belebtschlammverfahren

Nach Denecke und Steuernagel (2018) hat sich für die biologische Reinigungsstufe vor allem das Belebtschlammverfahren als ein sehr robuster und gut regelbarer biologischer Prozess durchgesetzt. Hier bilden eine Vielzahl verschiedener Mikroorganismen Biomasse in Form von Schlammflocken, die mit einem Schlammalter von etwa 10 Tagen durch das System aus Belebungs- und Nachklärbecken gepumpt werden (Denecke & Steuernagel, 2018). Aufgrund der langsam wachsenden Nitrifikationsbakterien wird für die Nitrifikation ein Mindestschlammalter von 3,44 Tagen (oder 7 – 9 Tage unter kalten Temperaturen) benötigt, um eine ausreichende Ammonium-Elimination zu gewährleisten (Gallert & Winter, 2006). Die hohe Mikroorganismen-Diversität in den Schlammflocken ist bedingt durch die vielfältigen Abwasserinhaltsstoffe und Prozessbedingungen (Denecke & Steuernagel, 2018).

Das Belebtschlammverfahren ist in verschiedenen Reaktorbauweisen und Prozessschrittanordnungen umgesetzt (Gujer, 2007). So unterscheiden sich vollbiologische Klärwerke durch die Art der Denitrifikation: vorgeschaltete, nachgeschaltete oder simultane Denitrifikation (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Bei einer simultanen Denitrifikation finden Nitrifikation und Denitrifikation in einem Becken statt (Gujer, 2007). Das Verfahrensschema einer vorgeschalteten Denitrifikation ist in Abbildung 2-3 gezeigt.

Neben ein- und mehrstufigen Belebungsverfahren in Beckenbauart gibt es modifizierte Verfahren, zu denen SBR-Verfahren (Sequencing Batch Reactor) und Membranbioreaktoren (MBR) zählen (Bever et al., 2002). Beim SBR-Verfahren wird ein Reaktor zyklisch durchlaufen und fungiert sowohl als Belebungs- als auch als Sedimentationsbecken; zwischenzeitlich anfallendes Abwasser muss bis zum nächsten Zeitpunkt der intermittierenden Beschickung zwischengespeichert werden (Bever et al., 2002). MBR stellen eine Kombination aus dem klassischen Belebtschlammverfahren mit einer Membran dar (Gujer, 2007). Dabei sind Ultra-/Mikrofiltrationsmembranen meist als Hohlfaser-/Plattenbauweise im Belebungsbecken oder im Nebenstrom verbaut, um die Biomasse anstelle einer Sedimentation abzuscheiden (Denecke & Steuernagel, 2018). So kommt es zu höheren Schlammkonzentrationen und einem höheren Schlammalter als im Belebtschlammverfahren, da die Biomasse zurückgeführt wird (Gujer, 2007). Die Membran wird dabei durch Über- oder Unterdruck betrieben (Denecke & Steuernagel, 2018).

2.2.5 Biofilmverfahren

Bei Biofilmverfahren liegen die Mikroorganismen als fixierte Biomasse bzw. Biofilm vor (Gujer, 2007). Die Effizienz dieser Verfahren hängt vor allem von der Bewuchsfläche und der Entwicklung der Mikroorganismen ab (Gujer, 2007; Guo et al., 2012). Letzteres wird beeinflusst durch die Eigenschaften des Aufwuchsmaterials (spezifische Oberfläche, Rauheit, Dichte), den Abwassereigenschaften und Prozessparametern wie Durchfluss, Temperatur und gelöster Sauerstoff (Guo et al., 2012). Biofilmverfahren stellen eine vielversprechende Alternative zum Belebtschlammverfahren dar und bieten unter anderem folgende Vorteile (Guo et al., 2012):

- besserer Sauerstoff-Transfer
- hohe Nitrifikationsraten
- hohe Biomassekonzentrationen
- besserer organischer Abbau bei hoher organischer Belastung und relativ geringer hydraulischer Verweilzeit
- erlaubt die Etablierung langsam wachsender Bakterien
- kleinere Reaktoren mit weniger Platzbedarf als Belebtschlammverfahren
- geringere Betriebskosten für Verfahren wie Tropfkörper und Scheibentauchkörper

Weitere Vorteile von Biofilmverfahren gegenüber den Belebtschlammverfahren sind die Ansiedelung einer vielfältigeren, hoch differentiellen Gemeinschaft an Mikroorganismen sowie die Nutzbarkeit zur biologischen Abwassernachbehandlung (Bever et al., 2002; Reineke & Schlömann, 2020). Zu den Nachteilen zählt die Prozesssteuerung, die weniger Möglichkeiten bietet, auf Stoßevents zu reagieren (Reineke & Schlömann, 2020). Ebenso kann es bei hoher Belastung zu einem vermehrten Biofilmwachstum kommen, der bei verminderter Auswaschung zu Verstopfung führen kann – die sogenannte Verschlammung (Bever et al., 2002; Gallert & Winter, 2006). Des Weiteren kann die Abbauleistung durch ein Abweiden des Bio-

films durch Protozoen verringert werden (Bever et al., 2002). Nachfolgend werden die grundlegenden Eigenschaften und die Entstehung von Biofilmen beschrieben und anschließend Beispiele der Biofilmverfahren in der Abwasseraufbereitung genannt.

2.2.5.1 Biofilme

Auf der Erde lebt der Großteil der Mikroorganismen in Aggregaten zusammen, dazu zählen Biofilme, Flocken („planktonische Biofilme“) und Schlämme (Flemming & Wingender, 2001); nach Reineke und Schlömann (2020) überwiegen die Biofilme. Diese bestehen hauptsächlich aus Mikroorganismen und Wasser und bilden eine dünne Schleimschicht, die als Phasengrenze auf einem Substrat aufwächst. Die feste und stabile Struktur der Biofilme wird durch extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) gegeben. EPS bestehen aus Biopolymeren, die von den Mikroorganismen ausgeschieden werden (Reineke & Schlömann, 2020). Die Zusammensetzung der EPS ergibt sich zu 40 – 95 % aus Polysacchariden, zu < 1 – 60 % aus Proteinen, zu < 1 – 10 % aus Nukleinsäuren und zu < 1 – 40 % aus Lipiden (Flemming & Wingender, 2001). Mit Wasser formen EPS eine gelartige Struktur, in der Nährstoffe und andere Substanzen gelöst werden können (Reineke & Schlömann, 2020). Dabei geben EPS dem Biofilm Form, Rahmen und Struktur und Mikroorganismen können in Biofilmen länger überleben als in planktonischer Form; EPS werden sowohl von Bakterien und Archaeen als auch durch Algen und Pilze gebildet (Flemming & Wingender, 2001). Nährstoff- und Substanztransport finden per Diffusion statt; lediglich an der Biofilmoberfläche kann ein konvektiver Transport stattfinden, wenn Kanäle im Biofilm durch Wasser geflutet werden (Reineke & Schlömann, 2020). Je nach Biofilmdicke kann es aerobe bis anaerobe Zonen geben, dabei kann die Zusammensetzung eine große Breite an Mikroorganismen umfassen (Reineke & Schlömann, 2020). So können auf engem Raum z.B. Ammonium- und Nitrit-oxidierende Bakterien für die Nitrifikation wegen ihrer Synergien zusammenkommen (Flemming & Wingender, 2001). Für den Biofilmwachstum werden die folgenden Phasen unterschieden (Reineke & Schlömann, 2020):

- **Induktionsphase:** Anlagerung organischer Substanzen als dünne Schicht auf einem Feststoff (Substrat) – dies erleichtert den Aufwuchs von Mikroorganismen.
- **Akkumulationsphase:** Keime besiedeln die organische Schicht und nutzen sie als Nährstoffe. Es bilden sich Mikrokolonien – die Mikroorganismen finden sich dabei durch „Quorum Sensing“ (interzelluläre Kommunikation) zusammen. Zunächst entsteht ein flächiger, später ein mehrschichtiger Aufwuchs.
- **Existenzphase:** Es ist ein Gleichgewicht zwischen Biofilmbau und –zuwachs entstanden.

2.2.5.2 Biofilmverfahren in der Abwasseraufbereitung

In der kommunalen Abwasseraufbereitung kommen Biofilmverfahren als Tropfkörper, Festbettreaktoren, Schwebebettreaktoren und Membranbiofilmreaktoren zum Einsatz.

Tropfkörper: Ist das älteste eingesetzte Biofilmverfahren (Chen et al., 2020). Als Aufwuchsmaterialien kommen Kunststoffe, Lava-Tuffen und Schlacken zum Einsatz (Reineke & Schlömann,

2020). Das Abwasser rieselt von oben durch den Biofilm, wodurch auf eine Belüftung verzichtet und durch ein sehr hohes Schlammalter der Abbau schwer abbaubarer Substanzen gefördert werden kann (Denecke & Steuernagel, 2018). Durch eine starke Zonenbildung können organische Kohlenwasserstoffe und Ammonium abgebaut werden (Chen et al., 2020; Gallert & Winter, 2006; Gujer, 2007). Zu einer Denitrifikation kann es nur durch Einstauen des Abwassers oder Abdecken der Tropfkörper kommen (Gallert & Winter, 2006), was in der Praxis schwer umsetzbar ist (Chen et al., 2020). In den Zonen bilden sich Gemeinschaften aus Bakterien, Protozoen und Pilzen; auch Kleinkrebse, Insekten-Larven und Würmer können sich ansiedeln sowie Grün-/Blualgen in belichteten Bereichen (Reineke & Schlömann, 2020). Eine Sonderform des Tropfkörpers ist der Scheibentauchkörper, bei dem rotierende Scheiben abwechseln im Abwasser und zur Belüftung in der Luft sind (Reineke & Schlömann, 2020).

Festbettreaktoren (FBR): Sind nach Katoh et al. (2015) meist zylindrische aufrechte Reaktorgefäße und mit festen Partikeln bestückt. Die Partikel können als Träger eines Katalysators, immobilisierter Enzyme oder Zellen fungieren. Das abzubauen Substrat strömt meist in Flüssigphase über das Festbett, bei aeroben Prozessen kann belüftet werden (Katoh et al., 2015). In der Abwasseraufbereitung werden getauchte Festbetten eingesetzt, die sich in Reaktorbecken befinden und durch die das Abwasser hindurchströmt (Bever et al., 2002; Chen et al., 2020). Die Aufwuchskörper sind fest installiert, ein gutes Passieren des Abwassers wird z.B. durch Gitterstrukturen ermöglicht; eine Kaskadierung ist von Vorteil (Bever et al., 2002). Eine Form der FBRs sind biologische Filter, in denen neben der Reduktion von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor auch Feststoffe zurückgehalten werden (Bever et al., 2002; Chen et al., 2020). Diese können im Down-/Upflow betrieben werden. Im Upflow kommen häufig Blähton oder andere Mineralstoffe zum Einsatz mit Aufstromgeschwindigkeiten von 3 m/h und bis hin zu 20 m/h je nach Anwendung (Reduktion organischer Stoffe oder Stickstoff) und Prozessschritt (nach mechanischer oder biologischer Aufbereitung) (Water Environment Federation, 2011). Sie sind regelmäßig rückzuspülen (Bever et al., 2002). Alternativ kann ein Schwebbett als biologischer Filter oder ein Wirbelschichtverfahren mit Sand/Aktivkohle als Biofilmträger zum Einsatz kommen (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014).

Schwebebettreaktoren (Engl.: Moving Bed Reactor): Unterscheiden sich zum FBR durch sich frei im Reaktorbecken bewegend Aufwuchskörper für den Biofilm, dabei erreicht der Füllkörperfüllgrad bis zu 70 % (Bever et al., 2002; Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014).

Membranbiofilmreaktoren: Sind Biofilmreaktoren, in denen eine Membran zum Gastransport und als Aufwuchsmaterial für den Biofilm genutzt wird (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Neben der Entwicklung des Prozesses für die kommerzielle Anwendung wird an Membranbiofilmreaktoren weiter zum Einsatz für die Elimination von Mikroschadstoffen und die partielle Nitrifikation (siehe Kapitel 2.2.2.3) geforscht (Z. Li et al., 2022; Martin & Nerenberg, 2012; Nerenberg, 2016; Wang et al., 2021). Eine Integration oder Nachrüstung von Belebtschlammverfahren als Hybridprozess ist eine mögliche Option der Anwendung (Downing & Nerenberg, 2007).

2.3 Chemische Abwasseraufbereitung - Fällung und Flockung

Zu den Verfahren der chemischen Abwasseraufbereitung zählen Fällungs- und Flockungsprozesse. Hierbei handelt es sich um chemisch unterschiedliche Mechanismen. In der Abwasseraufbereitung finden diese simultan statt und werden bei der praktischen Umsetzung meist gleichzeitig betrachtet (Bever et al., 2002). Nachfolgend werden der Fällungsmechanismus mit der Phosphatfällung (2.3.1), die Fällungsflockung und Chemikalienauswahl für beide Prozesse (2.3.2) beschrieben. Anschließend werden die Flockungsmechanismen (2.3.3) und die Sedimentation (2.3.4) betrachtet und auf die großtechnische Umsetzung (2.3.5) eingegangen. In 2.3.6 wird das Konzept der verbesserten Kohlenstoffextraktion mit dem Projekt POWERSTEP erläutert. Fällung und Flockung werden nicht zur Mikroschadstoffelimination eingesetzt; aufgrund der Relevanz für diese Arbeit wird ihr Einfluss kurz in 2.5.1 erwähnt.

2.3.1 Fällungsmechanismus und Phosphatfällung

Der Prozess der Fällung ist ein Phasenübergangsprozess, bei dem gelöste Salze in ungelöste, partikuläre Stoffe überführt werden (Bever et al., 2002; Gujer, 2007). In gewerblicher und industrieller Abwasseraufbereitung kommt es zu direkten Fällungsprozessen von z.B. Schwermetallen (Hahn, 1987). In der kommunalen Abwasseraufbereitung ist das Ziel die Elimination von Phosphaten durch Zugabe von Metallsalzen wie Eisen- und Aluminiumsalzen, die Metall-Phosphat-Komplexe bilden (Abegglen & Siegrist, 2012). Hierbei handelt es sich um schwerlösliche Salze wie z.B. Eisenphosphat $FePO_4$ (Gujer, 2007). Die Metall-Phosphat-Komplexe sinken als Niederschlag ab bzw. fallen aus (Neitzel & Iske, 1998). Sie können über den Klärschlamm entzogen werden (Abegglen & Siegrist, 2012). Die Phosphatfällung unter Bildung von Eisenphosphat und Aluminiumphosphat ist nachfolgend gezeigt (Bever et al., 2002):



Für die Phosphatfällung mit Eisensalzen ist ein pH-Wert von 5 – 5,5 ideal und für Aluminiumsalze 6 – 7, wobei sich der in der Praxis übliche pH-Wert-Bereich von 6,5 – 8,5 als geeignet erwiesen hat. Zur optimalen Flockenbildung und zum Absetzen ist der pH-Wert gegebenenfalls anzuheben. Konkurrenzprozesse der Fällung, die zu Mehrverbrauch an Chemikalie führen, sind Hydroxidbildung (siehe 2.3.2), Carbonatbildung, Komplexbildung organischer Stoffe und Adsorptionsreaktionen. (Bever et al., 2002)

2.3.2 Fällungsflockung und Chemikalienauswahl

Neben den Metall-Phosphat-Komplexen bilden sich bei der Fällung je nach pH-Wert unlösliche Metallhydroxide, die die Flockungsmechanismen fördern, und nach dem Absinken mit dem Schlamm entzogen werden (Bever et al., 2002; Gujer, 2007). Die Bildung von Eisenhydroxid ist in Gleichung (7) gezeigt, in der Realität entsteht eher $Fe(PO_4)_x(OH)_{3-3x}$ als ein amorphes

Gemisch (Gujer, 2007). Dieser Prozess wird als Fällungsflockung bezeichnet und verläuft neben den Fällungs-/Flockungsprozessen, wie in Abbildung 2-4 gezeigt.



Ungelöste Stoffe, die durch die Fällung in unlösliche Kolloide umgewandelt werden, können durch die Flockungsprozesse zu größeren Aggregaten heranwachsen (Hahn, 1987).

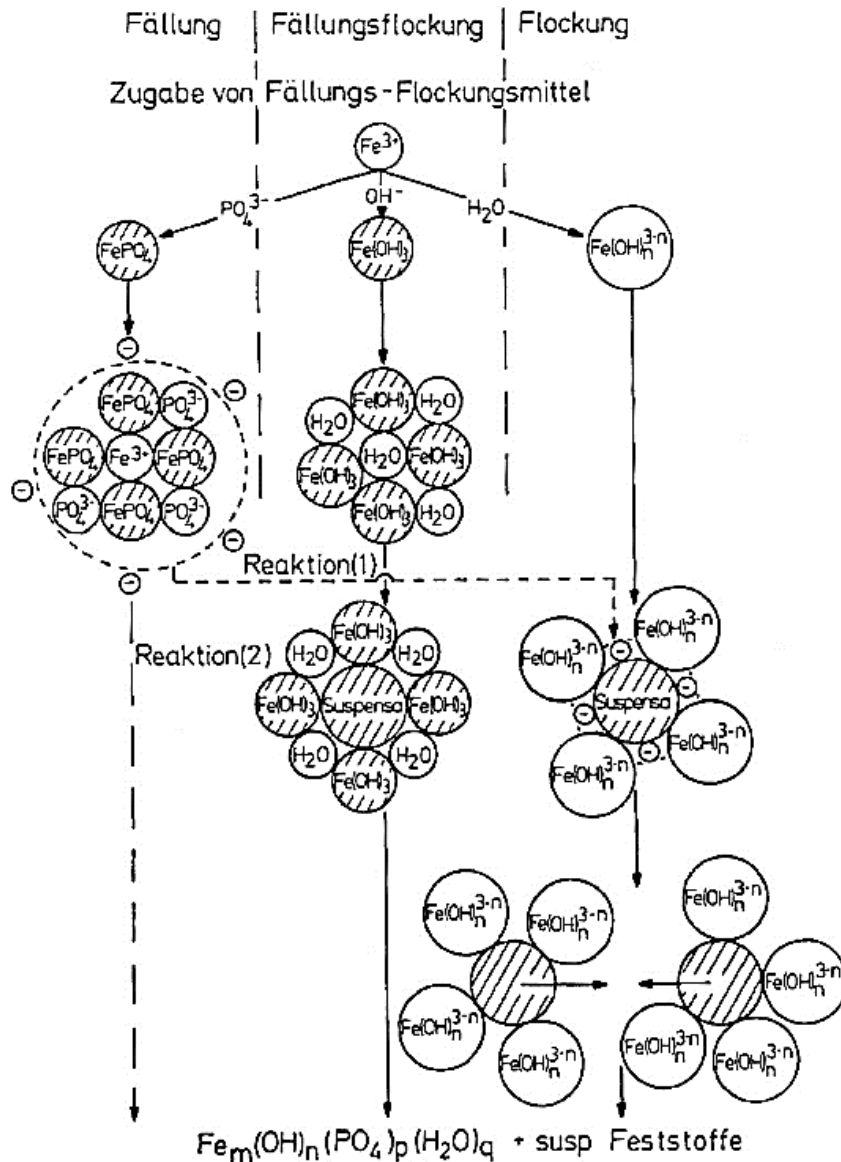


Abbildung 2-4: Reaktionsmöglichkeiten von Eisensalzen als Fällungs-/Flockungsmittel (Hahn, 1987)

Zur Fällung und Flockung werden meist anorganische Verbindungen genutzt, zu denen neben Eisen und Aluminium auch Calcium zählt (Hahn, 1987). Eisen-/Aluminiumsalze werden durch ihre Verfügbarkeit und geringeren Kosten verwendet (Bratby, 2006). Der Einsatz von Metallsalzen hat einen positiven Einfluss auf den Schlammindex und die Faulgasentschwefelung in der Schlamm- und Abwasserbehandlung (Bever et al., 2002). Nachteilig sind eine Metalleianreicherung im Abwasser und eine geringere Flockungsleistung feiner Partikel (Lee et al., 2014).

Für den anschließenden Aggregations-/Flockungsprozess (siehe 2.3.3) werden vorrangig organische Verbindungen verwendet (Hahn, 1987). Hierbei handelt es sich um kationische, anionische oder nicht-ionische Polymere (Bratby, 2006; Hahn, 1987). Sie werden als Flockungs-, Flokkulations- oder Flockungshilfsmittel bezeichnet und verbessern die Abtrennung durch Sedimentation (Bever et al., 2002; Gujer, 2007; Hahn, 1987). Im Englischen gelingt die Unterscheidung dieser Chemikalien durch ‚coagulant‘ und ‚flocculant‘. Coagulants bezieht sich auf z.B. Metallsalze, die den Fällungs- und Flockungsprozess auslösen, während die flocculants den Flockungshilfsmitteln entsprechen, die das Flockenwachstum unterstützen (Bratby, 2006; Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Teilweise werden ‚flocculants‘ auch als ‚coagulant aids‘ bezeichnet (Lee et al., 2014). Die vielen Begriffsbezeichnungen unterstreichen den vielfältigen Chemikalieneinsatz und die Überschneidungen beider Prozesse. Da Fällung und Flockung parallel ablaufen, wird meist von Fällungs- und Flockungsmitteln gesprochen (Hahn, 1987). Häufig liegt in der Abwasseraufbereitung ein Fokus auf dem Schritt der Flockung als nachgeschalteter Schritt der Fällung (Hahn, 1987). Nur in der industriellen Abwasserbehandlung mit hoher organischer Belastung und vielen suspendierten, kolloiden Partikeln kann eine direkte Flockung zum Einsatz kommen (Lee et al., 2014). Die Wahl der Chemikalie ist abhängig vom Reinigungsziel (Hahn, 1987). Durch den eingestellten pH-Wert kann beeinflusst werden, welche Mechanismen vorrangig ablaufen (Hahn, 1987).

Polyaluminium: Um den Prozess der Flockung und damit insbesondere eine Trübungsreduktion in den Vordergrund zu stellen, kommen industriell hergestellte, stabile Polyaluminium-Chemikalien zum Einsatz (Hahn, 1987). Das polymerisiert vorliegende Aluminium entspricht einer Zwischenstufe der Hydroxidbildung und wird daher auch als ‚prepolymerized‘ bezeichnet (Bratby, 2006; Hahn, 1987). Zu diesen Chemikalien zählen Polyaluminium-Chlorid (PAC), Polyaluminiumsulfat (PAS) und Polyaluminiumchlorosulfat (PACS) (Teh et al., 2016). Im Gegensatz zur in-situ gebildeten Form bei der Metall-Hydroxid-Entstehung zeigt Polyaluminium eine stärkere Wirkung, vergleichbar zu den Flockungshilfsmitteln (Hahn, 1987). Weitere Vorteile von Polyaluminium- und Polyeisen-Flockungschemikalien sind der Einsatz bei einem breiteren pH-Wert- und Temperaturbereich, sowie geringere Dosierungsmengen, weniger chemische Rückstände und geringere resultierende Konzentrationen an gesamt gelösten Feststoffen (Bratby, 2006). Insbesondere für den Einsatz von polymerisierten Metallsalzen ist aufgrund der vielfältigen Chemikalienauswahl und der spezifischen Wirkung eine Vorauswahl anhand von Jartests zu treffen (Bratby, 2006). Um die Wirkweise weiter zu optimieren, können organische oder anorganische Additive hinzugefügt werden (Tzoupanos & Zouboulis, 2008).

Flockungshilfsmittel: Können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Natürliche sind umweltfreundlich und nicht toxisch (Bratby, 2006; Lee et al., 2014). Sie haben eine lange Historie: Seit ca. 2000 BC wurden in Indien und Südostasien zerkleinerte Nirmali-Samen zur Wasserreinigung eingesetzt, in u.a. Ägypten kamen zerkleinerte Aprikosen-/Mandel-/Pfirsichkerne und in Chile und Peru der Saft von Kakteen zur Anwendung (Bratby, 2006). Weitere natürliche Flockungshilfsmittel sind Stärke, Moringa-Samen, Tannine (Gerbstoffe), Guarkernmehl, Chito-

san und Natriumalginat (Bratby, 2006; Lee et al., 2014). Nicht alle sind für alle Reinigungsanwendungen geeignet. So zeigen laut Bratby (2006) viele ein Defizit bei der Trübungsreduktion von Abwässern mit geringerer Trübung. Weitere Nachteile sind die kürzere Haltbarkeit und das leichtere Zerfallen der Flocken aufgrund biologischer Abbaubarkeit (Lee et al., 2014). Daher kommen meist effektivere, in ihren Eigenschaften kontrollierbare, synthetische Polymere zum Einsatz (Bratby, 2006; Lee et al., 2014). Nachteile der synthetischen Polymere sind nach Lee et al. (2014) der schlechte biologische Abbau und die Möglichkeit verbleibender Monomere im Abwasser, was zu einem Gesundheitsrisiko führen kann. Die Nutzung von Flockungshilfsmitteln führt zu einem geringeren Metallsalz-Bedarf und einer verbesserten Reduktionsleistung, jedoch höheren Chemikalienkosten (Lee et al., 2014). Durch geringere Dosierungen und Energiekosten kann laut Bolto und Gregory (2007) den steigenden Kosten entgegenge wirkt werden. Während für anionische und nicht-ionische Polymere nur ein geringes Toxizitätsrisiko besteht, sind kationische Polymere insbesondere für Wasserorganismen toxischer (Bolto & Gregory, 2007). Aufgrund der Nachteile von synthetischen Flockungshilfsmitteln wird weiterhin an der Optimierung natürlicher Polymere geforscht; ein Forschungsfeld sind modifizierte Flockungshilfsmittel, bei denen synthetische Polymere auf das Grundgerüst von natürlichen gepropft werden, um die Vorteile beider zu kombinieren (Lee et al., 2014; Salehizadeh et al., 2018). Diese wurden derzeit vor allem im Labor getestet, für Anwendung im Industriemaßstab und für weitere Optimierung bedarf es weiterer Forschung (Salehizadeh et al., 2018).

2.3.3 Flockungsmechanismen

Beim Prozess der Flockung werden kleinere ungelöste, partikuläre Stoffe in größere Partikelverbände überführt (Bever et al., 2002). Durch die nachfolgend genannten Mechanismen werden die Abstoßungskräfte verringert und die Flockenbildung ermöglicht (Gujer, 2007). Es handelt sich um Strukturveränderungen, die das Absetzen bzw. Abtrennen beeinflussen (Neitzel & Iske, 1998). Wie in Abbildung 2-1 auf Seite 3 gezeigt, können insbesondere nicht lösliche, suspendierte, kolloide Schwebestoffe entfernt werden (Reineke & Schlömann, 2020). Es werden für den Prozess der Flockung ebenfalls Metallsalze eingesetzt (siehe 2.3.2), die in Abhängigkeit des pH-Werts ungelöste Hydroxide, gelöste Metallhydroxoverbindungen und möglicherweise ungelöste Metallphosphatnukleide bilden (Bever et al., 2002; Hahn, 1987). Während die Metallhydroxoverbindungen entstabilisierend auf partikuläre Abwasserinhaltsstoffe wirken (Bever et al., 2002), sinken die ungelösten Metallhydroxide als Feststoff oder Flocken ab und schließen dabei dispergierte, suspendierte Partikel ein (Gujer, 2007). Dieser Einschluss von Partikeln entfernt insbesondere schwer zu flockende Trübstoffe (Hahn, 1987). Die Menge an eingesetzten Metallsalzen muss ausreichen, um neben einer Phosphatfällung noch für die Metall-Hydroxid-Bildung zu reichen und dessen Löslichkeit zu überschreiten, sodass es zu einem Absetzen kommen kann (Gujer, 2007). Durch zusätzliche Flockungshilfsmittel kann die Absetzbarkeit der Flocken verbessert werden, indem das Feststoffvolumen erhöht wird und die Flocken stabiler werden (Hahn, 1987). Der Flockungsprozess wird nach Hahn (1987) als Koagulationsprozess beschrieben und umfasst die Entstabilisierungsprozesse Koagulation und Flokkulation gefolgt vom Transportvorgang.

2.3.3.1 Entstabilisierungsprozesse

Ungelöste Feststoffe im Abwasser besitzen meist eine negative Oberflächenladung (Hahn, 1987; Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Diese entsteht durch Gitterimperfectionen, adsorbierte Ionen oder aufgrund von Reaktionen an der Oberfläche (Bratby, 2006; Hahn, 1987). Feststoffe mit gleicher Oberflächenladung stoßen sich gegenseitig ab. Durch Hahn (1987) beschrieben nimmt mit zunehmender Entfernung das Abstoßungspotential ab und die Partikel liegen stabil vor. Dem entgegen wirken die van-der-Waals-Kräfte. So kann durch ungleiche Verteilung im Mikraufbau oder Potentialeffekte Materie als Dipol aufgefasst werden, der zu Anziehungskräften führt (Hahn, 1987). Mit zunehmender Partikel-Nähe steigen die Anziehungs-, aber auch die Abstoßungskräfte. Sie stehen sich energetisch entgegen. Die Anziehungskraft wird geringer angenommen als die Abstoßungskraft, sodass letztere überwiegt (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Durch eine Entstabilisierung kann die Energiebarriere zwischen beiden Prozessen gesenkt werden, siehe Abbildung 2-5 (Hahn, 1987).

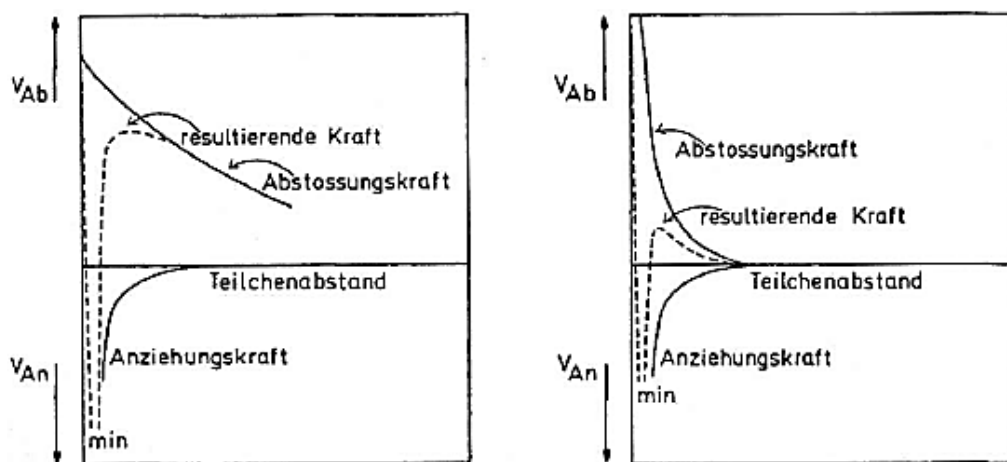


Abbildung 2-5: Abstoßende und anziehende Kräfte zweier sich annähernder Teilchen. Links: Eine hohe Energiebarriere aufgrund von Oberflächenspannung. Rechts: Reduktion der Energiebarriere durch Entstabilisierung. (Hahn, 1987)

Eine Entstabilisierung wird durch die Prozesse Koagulation und Flokkulation erreicht und sorgt für eine permanente Haftung der Partikel aneinander und die Flockenbildung. Bei der Koagulation führt eine Verminderung der elektrostatischen Abstoßungskräfte durch Verdichtung der Doppelgrenzschicht und Änderung der Oberflächenladung durch Adsorptionskoagulation zu einer Entstabilisierung. Bei der Flokkulation wird ein permanenter Kontakt durch molekulare Brücken erzeugt. (Hahn, 1987)

Beide Koagulationsprozesse (Verdichtung der Doppelschicht und Ladungsänderung) zählen zu den Adsorptionsprozessen. Die Adsorption durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Form von van-der-Waals Kräften gilt als physikalische Adsorption, während die Adsorptionskoagulation bzw. Ladungsänderung durch chemische Adsorption in Form von ionischen, kovalenten oder Wasserstoffbrücken-Verbindungen hervorgerufen wird. Beide Prozesse führen auf das gleiche Ziel der Entstabilisierung hinaus. (Bratby, 2006; Hahn, 1987)

Koagulation - Verdichtung der elektrischen Doppelschicht

Durch die Oberflächenladung eines Partikels lagern sich Gegenionen als feste Schicht an der Oberfläche des Partikels an, die sogenannte Stern-Schicht. Dies geschieht aufgrund von Elektrostatik und van-der-Waals-Kräften. Eine zweite diffuse Schicht aufgrund von Wärmebewegung bildet sich. Diese elektrische Doppelschicht ist in Abbildung 2-6 schematisch gezeigt. (Bratby, 2006; Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014; Teh et al., 2016)

Bei der Verdichtung der elektrischen Doppelschicht kommt es zu einer Ladungskompensation. Diese wird durch die Stärke der Ladung und die Menge an Gegenionen, die in der Flüssigkeit zur Verfügung stehen, beeinflusst. Die Instabilität des Systems steigt mit zunehmender Dosierung an Gegenionen, was ein Fortschreiten der Flockung bedeutet, bis hin zu einem Maximum. Bei weiterer Dosierungserhöhung treten in Grenzen keine negativen Effekte auf. Die gebildeten Aggregate sind sehr kompakt. (Hahn, 1987)

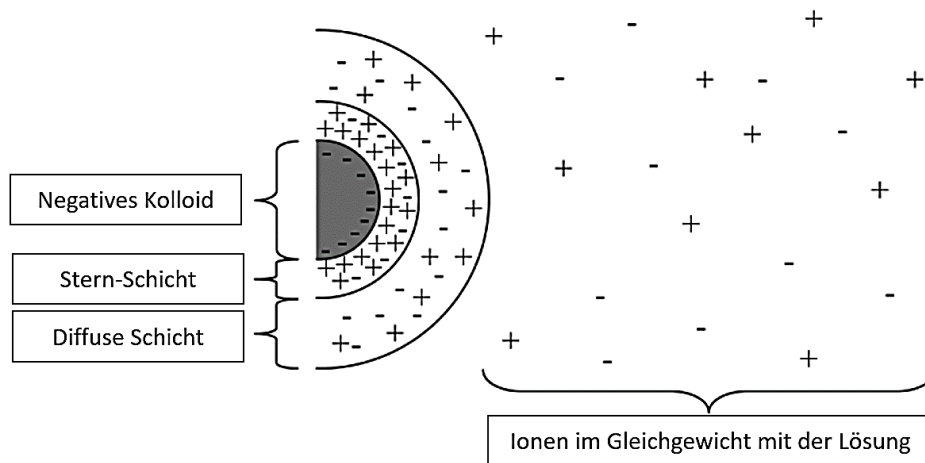


Abbildung 2-6: Konzept der elektrischen/diffusen Doppelschicht (modifiziert nach Teh et al., 2016)

Koagulation – Adsorptionskoagulation/Ladungsänderung

Durch eine Sorption entgegen geladener Ladungsträger an der Partikeloberfläche kann die Gesamtladung verändert werden (Hahn, 1987). Damit es zu einer Adsorption kommen kann, müssen Partikel bzw. Ladungsträger durch z.B. Brownsche Molekularbewegung (siehe Transportprozesse) aufeinandertreffen (Bratby, 2006). Der Adsorptionsprozess ist abhängig von der relativen Oberflächenladung, der Konzentration verfügbarer Ladungsträger und von elektrostatischen Wechselwirkungen (Hahn, 1987). Endpunkt ist die vollständige Beladung der Oberfläche; durch Desorption ist dieser Schritt reversibel (Hahn, 1987). Laut Hahn (1987) wird der Prozess der Adsorptionskoagulation durch den pH-Wert beeinflusst. Zudem kann es bei zu hoher Dosierung an Ladungsträgern zu einer Restabilisierung des Systems kommen. So kommt es in der praktischen Umsetzung zu Leistungsschwankungen des Prozesses, wenn die Chemikaliendosierung unabhängig von den Abwassereigenschaften konstant gehalten wird (Hahn, 1987).

Flokkulation

Bei der Flokkulation lagern sich langkettige Moleküle, z.B. polymerische Substanzen, an zwei oder mehr Partikeln an und bilden eine permanente Bindung. Hierdurch bilden sich größere Agglomerate, die zu einer weiteren Entstabilisierung führen und einem Weiterschreiten des Flockungsprozesses. Dieser Prozess ist in Abbildung 2-7 schematisch dargestellt. (Hahn, 1987)

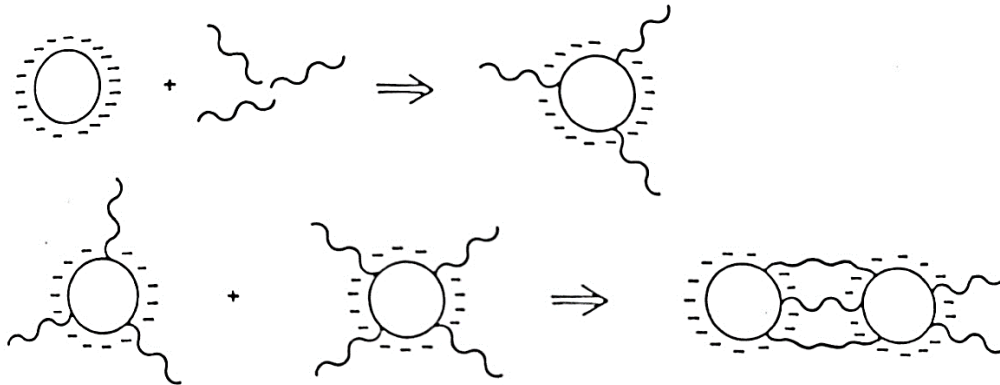


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Flokkulation durch langkettige Polymere (Hahn, 1987)

Die Flokkulation wird durch Flockungshilfsmittel verstärkt. Der pH-Wert ist entscheidend, es kann zu einer Restabilisierung des Systems kommen. Einen weiteren Einfluss haben die Art und Geschwindigkeit (Strömung) der Dosierung auf die Anlagerung der Polymere. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Entstabilisierungsprozessen bildet die Flokkulation lockere, wenig dichte Flocken. (Hahn, 1987)

2.3.3.2 Transportprozesse

Nach der Entstabilisierung der Suspension und des Anhaftens der Partikel untereinander, kommt es durch Transportprozesse zur Begegnung der Partikelverbände und einer Agglomeration zu größeren Flocken. Der Transport erfolgt aufgrund von Diffusion durch Brownsche Bewegung oder Geschwindigkeitsgradienten oder einer Kombination beider. Dabei stellt der Transportschritt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Flockung dar, da die Entstabilisierungsprozesse im Gegensatz deutlich schneller verlaufen. (Hahn, 1987)

Brownsche Bewegung: Wird als eine zufällige Partikelbewegung verstanden (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Es wird auch als Brownsche Molekularbewegung beschrieben und stellt die perikinetische Koagulation (Hahn, 1987) bzw. die ‚microflocculation‘ (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014) dar. Sie wird durch thermische Bewegung der Wassermoleküle hervorgerufen, die ständig mit Partikeln in der Suspension zusammenstoßen (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014).

Geschwindigkeitsgradienten: Aufgrund unterschiedlicher, zueinander relativer Geschwindigkeitsgradienten stoßen Teilchen aufeinander (Hahn, 1987). Dies wird als orthokinetische Koagulation bzw. ‚macroflocculation‘ beschrieben (Hahn, 1987; Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Die Geschwindigkeitsgradienten werden durch laminares und turbulentes Fließen aufgrund von Schubspannung in einer viskosen Flüssigkeit verursacht, die vorhandene Teilchen mitreißen und in Bewegung versetzen (Hahn, 1987). Dieser Prozess wird erst relevant, wenn durch

Brownsche Bewegung und leichtes Rühren die Partikel eine Größe von 1 – 10 μm erreicht haben (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Zu diesem Prozess zählt auch das Einschließen kleinerer Partikel beim Absinken größerer Partikel (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014).

Die hier beschriebenen theoretischen Prozesse zur Flockung wurden in Experimenten untersucht. Dabei zeigte sich, dass die praktischen Kollisionen stetig geringer waren, als die theoretisch errechnete, da es nicht bei jeder Teilchenkollision zu einer erfolgreichen Agglomeration kommt. (Hahn, 1987)

2.3.4 Sedimentation

Sowohl nach der Fällung als auch nach der Flockung folgt das Abtrennen der Feststoffe (Hahn, 1987). Eine Partikelabtrennung ist besonders relevant, wenn ein nachfolgender Verfahrensschritt folgt, der durch die vielen suspendierten Partikel verstopft (Gujer, 2007). In der Abwasseraufbereitung werden klassischerweise die Verfahren Siebung, Filtration, Sedimentation und Flotation für eine Feststoffabscheidung eingesetzt (Hahn, 1987). Für diese Arbeit ist nur die Sedimentation von Relevanz. Hierbei werden Feststoffe aufgrund der Schwerkraft abgetrennt (Gujer, 2007; Hahn, 1987). Nach Hahn (1987) können theoretisch alle Partikel mit einer Dichte größer als Wasser durch Sedimentation abgetrennt werden. Aufgrund der langsamen Absinkgeschwindigkeit können kugelförmige Partikel $> 10 \mu\text{m}$ absinken. Bei Partikel mit anderer Form ist das Absinken langsamer und die Auftriebskraft größer, sodass die Sedimentation erschwert ist. Die Sinkgeschwindigkeit ist für diesen Prozessschritt entscheidend (Hahn, 1987). Das Gleichgewicht aus Auftrieb- und Schwerkraft ist grafisch in Abbildung 2-8 zu sehen. Um ein Absinken der Partikel zu gewährleisten, beträgt die Aufenthaltszeit in einem Sedimentationsbecken meist mehrere Stunden (Gujer, 2007).

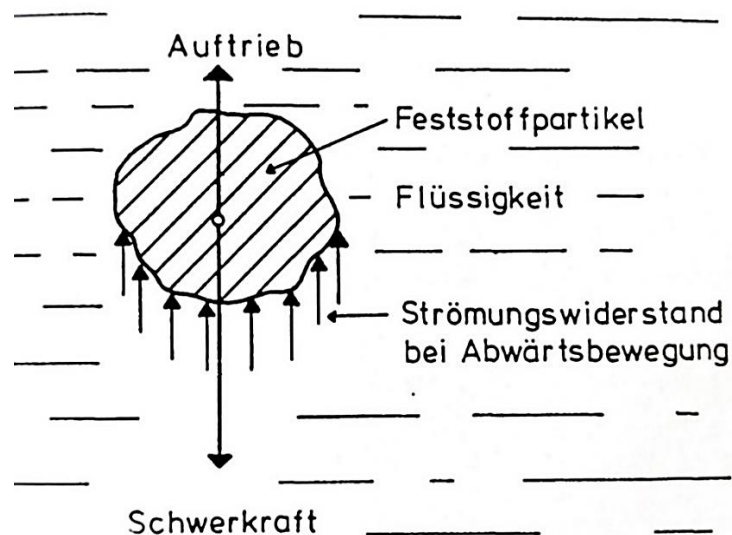


Abbildung 2-8: Prinzip der Sedimentation durch Auftriebskraft und Schwerkraft (Hahn, 1987)

2.3.5 Technische Umsetzung der Fällung und Flockung

In Tabelle 2-1 ist gezeigt, welcher Zeit-, Turbulenz- und Energiebedarf je Prozessschritt benötigt wird. Fällung und Entstabilisierung verlaufen am Schnellsten unter dem höchstem Energieeintrag und größter Turbulenz; wobei eine Einrührzeit von 0,01 s in der Praxis nicht umsetzbar ist (Grohmann et al., 2011). Das Fällungs-/Flockungsmittel wird unter schnellem Rühren dosiert; das Flockungshilfsmittel kann in einem späteren Schritt dosiert werden (Lee et al., 2014). Das Flockenwachstum erfolgt unter langsamem Rühren mit geringster Turbulenz und dauert am Längsten (Grohmann et al., 2011; Lee et al., 2014).

Tabelle 2-1: Theoretische und praktischer Zeit-, Turbulenz- und Energiebedarf für die verfahrenstechnischen Schritte der Fällung und Flockung (modifiziert nach Grohmann et al., 2011)

Verfahrensschritt	Aufgabe	Zeitbedarf, theoretisch	Zeitbedarf, praktisch	Turbulenz (G-Wert) [1/s]	Energiebedarf [Wh/m ³]
Mischung und Entstabilisierung	Fällung & Entstabilisierung von Kolloiden	0,01 s	0,1 – 10 s	< 5000	1
Aggregation zu Mikrofloccen	schnelle Aggregation zu scherfesten Floccen ohne Flockungshilfsmittel	14 s	30 s	100 – 500	0,3 – 2
Aggregation zu Makrofloccen	abtrennbare Makrofloccen, mit bzw. ohne Flockungshilfsmittel	1 – 20 min	1 – 30 min	30 – 100	0,3 – 3

Großtechnisch können in der Abwasserbehandlung eine Vor-, Simultan- oder Nachfällung/-flockung umgesetzt werden (Gujer, 2007; Hahn, 1987). Für die Phosphatfällung ist die Simultanfällung am verbreitetsten (Gujer, 2007). Zudem werden Fällungs-/Flockungsmittel als Vorbehandlung von gewerblichen und industriellen Abwässern eingesetzt sowie zur Eindickung/Feststoffabtrennung in der Schlammbehandlung (Hahn, 1987).

Vorfällung/-flockung: Die Chemikalien werden in den Zulauf der Vorklärung dosiert (Gujer, 2007). Diese Variante kann in bestehende mechanisch-biologische Kläranlagen integriert werden, da keine Sedimentationsstufe gebaut werden muss (Hahn, 1987). Es findet gleichzeitig eine Flockung suspendierter Partikel in der Vorklärung statt (Gujer, 2007; Hahn, 1987). Aufgrund vieler Konkurrenzreaktionen ist der Chemikalienverbrauch hoch (Gujer, 2007). Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2-9 gezeigt.

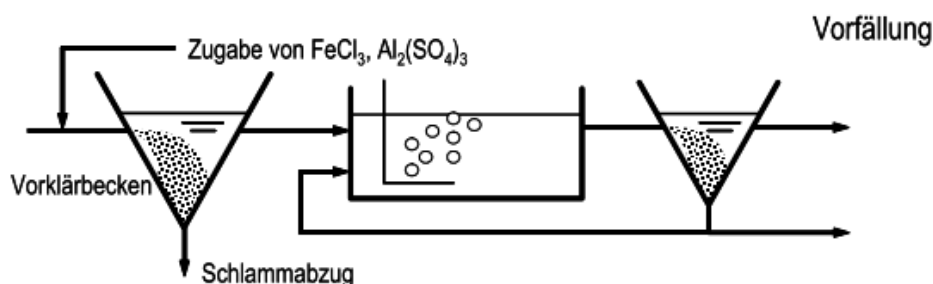


Abbildung 2-9: Schematisch Darstellung einer Vorfällung (Gujer, 2007)

Simultanfällung/-flockung: Die Chemikalien werden in der biologischen Stufe dosiert (siehe Abbildung 2-3, S.6) und Fällungsprodukte mit dem biologischen Überschussschlamm entnommen (Gujer, 2007). Die Sedimentation erfolgt im Nachklärbecken (Hahn, 1987).

Nachfällung/-flockung: Wird in einem eigenen Verfahrensschritt nach der biologischen Aufbereitung durchgeführt (Gujer, 2007). Hierfür ist neben einer Dosierungs-/Flockungsstufe auch eine Sedimentationsstufe zu bauen (Hahn, 1987). Dies kann in Form von Flockungs- und Sedimentationsbecken oder einer Flockungsfiltration umgesetzt werden (Gujer, 2007).

2.3.6 Konzept der verbesserten Kohlenstoffextraktion und POWERSTEP

Der Einsatz von Fällungs-/Flockungsmitteln in der Vorklärung wird nach Metcalf & Eddy Inc. et al. (2014) als ‚chemically enhanced primary treatment (CEPT)‘ bezeichnet. CEPT führt zu einer besseren Reduktion von Trübung und organischer Belastung (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Auch in der Trinkwasseraufbereitung werden Fällungs-/Flockungsmittel zur verbesserten Elimination von natürlichem organischen Material (NOM), als ‚Enhanced Coagulation‘, eingesetzt (Bratby, 2006). Im Deutschen wird von einer Kohlenstoffausschleusung bei erhöhter Reduktion des TOCs/CSBs durch Koagulation gesprochen (Bratby, 2006; Kaleß, 2018). In dieser Arbeit wird die Bezeichnung der verbesserten Kohlenstoffextraktion verwendet.

Die ‚Enhanced Coagulation‘ ist durch Anforderungen in der Trinkwasseraufbereitung entstanden, wo Huminstoffe (NOM-Anteil) in der Desinfektionsstufe krebserregende Nebenprodukte bilden, und ist seit 2006 als Reduktionsschritt für TOC in den USA zugelassen (Bratby, 2006). Nach Metcalf & Eddy Inc. et al. (2014) kann in der Abwasseraufbereitung für die gesamt suspendierten Feststoffe (TSS) eine Reduktion von 80 – 90 % unter Chemikalienzugabe im Vergleich zu 50 – 70 % bei einer optimal betriebenen Vorklärung ohne Chemikalienzugabe erreicht werden. Bei BSB₅ kann die Reduktion durch Chemikalienzugabe von 25 – 40 % auf 50 – 80 % gesteigert werden (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Die TOC- und Trübungsreduktion werden durch die Chemikalienwahl, Dosierung und den pH-Wert beeinflusst (Bratby, 2006). Die Dosierung ist abwasseranhängig und liegt für Eisen-III-chlorid bei 15 – 50 mg/l und anionischer Polymere bei 0,1 – 1 mg/l (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014).

Energieeffizienzsteigerung von Klärwerken

Die verbesserte Kohlenstoffreduktion bringt die Vorteile eines erhöhten Energiepotentials des entzogenen Klärschlammes zur anaeroben Gärung bzw. thermischen Verwertung und einer Reduktion des Sauerstoffbedarfs in der nachfolgenden biologischen Stufe (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Daher stellt die vermehrte Extraktion des Kohlenstoffs in der Vorklärung eine Option dar, um die Gesamtenergiebilanz von Klärwerken hin zu einer Energieneutralität/-positivität zu verbessern, und ist Gegenstand der Forschung u.a. im EU-Forschungsprojekt POWERSTEP (Kaleß, 2018; R. Schmidt & Schubert, 2018). Der entzogene Kohlenstoff ist chemische Energie, die über bei Faulung entstehendem Faulgas (Biogas) in elektrische Energie umgewandelt werden kann (Kaleß, 2018). Gleichzeitig sollen durch die vermehrte Kohlenstoffent-

nahme keine negativen Effekte auf die nachgeschaltete biologische Stickstoffelimination entstehen (R. Schmidt & Schubert, 2018). Dies könnte durch den Einsatz von autotrophen statt heterotrophen Mikroorganismen zur Stickstoffelimination gelingen, da diese kein organisches Material als Substrat benötigen (Kaleß, 2018). Nachfolgend sind in Abbildung 2-10 die chemischen Energieströme im Status quo sowie zukünftig bei verbesserter Kohlenstoffextraktion in der Vorklärung schematisch zu sehen; dabei ist beim zukünftigen Schaltbild eine Desintegration des Faulschlammes dargestellt, um möglichst viel chemische Energie im Faulgas zu binden und im gefaulten Klärschlamm gering zu halten (Kaleß, 2018).

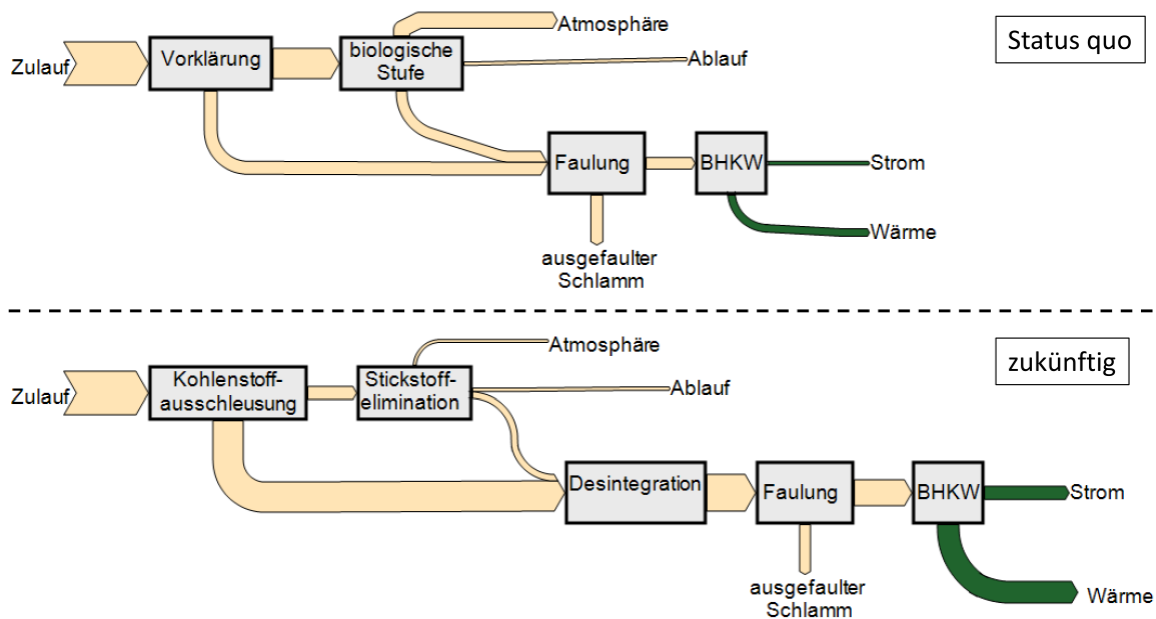


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung der chemischen Energieströme im Status quo und nach verbesserter Kohlenstoffausschleusung (Kaleß et al., 2018)

Das Potential der einzelnen Kläranlagenprozessschritte zur Kohlenstoffausschleusung variiert. Kaleß (2018) hat in seiner Arbeit neben der Fällung und Flockung noch weitere bekannte Verfahren literaturbasiert gegenüber gestellt. Zusammenfassend ist durch biologische Inkorporation im Klärschlamm eine CSB-Reduktion von ca. 26 % und durch chemische Flockung ca. 50 – 70 % (max. 85 %) zu erwarten. Für die physikalischen Verfahren ist durch Adsorption eine CSB-Ausschleusung von ca. 39 %, bei der Flotation 60 – 85 %, bei der Sedimentation mit einer Verweilzeit von mehr als 2,5 h eine Reduktion von bis zu 40 % und bei der Siebung von 35 % (max. 60 %) erwartbar. In durch Kaleß (2018) durchgeführten Versuchen konnte ergänzt werden, dass die Zugabe von Flockungshilfsmitteln bei der CSB-Extraktion durch Abwassersiebung und bei der Sedimentation zu erhöhten Eliminationswerten führt. Eine CSB-Reduktion durch Rechengutwäsche fiel mit < 1 % nur gering aus. Derzeit werden nur 10 % der chemischen Energie im Abwasser in elektrische Energie umgewandelt, während 90 % in Wärme umgewandelt wird, die den Prozess ungenutzt verlässt oder im Schlamm verbleibt. Dies zeigt das theoretisch hohe Potential zur Energieeffizienz-Steigerung für Klärwerke. (Kaleß, 2018)

Projekt POWERSTEP

Im EU-Forschungsprojekt POWERSTEP war die Energiepositivität von Kläranlagen das Hauptziel. Dabei wurde nach Pellicer-Nacher et al. (2016) vor allem auf physiochemische Prozesse in Form von Mikrosieben gesetzt. Diese wurden als Trommel- und Scheibenfilter mit/ohne Zugabe von Flockungsmitteln und Flockungshilfsmitteln in Klärwerken untersucht. Mikrosiebe bringen den Vorteil 10 bis 20-fach höhere TSS-Beladungen zu tolerieren, bei geringem Platzbedarf im Vergleich zur herkömmlichen Vorklärung; durch Chemikalien-Zugabe kann die Partikelfilterbarkeit und die Reduktion an Phosphaten, TSS und CSB erhöht werden (Pellicer-Nacher et al., 2016). Ohne Chemikalienzugabe kann mit Mikrosieben eine TSS-Reduktion von 50 % erreicht werden, durch Polymerzugabe kann dies auf 70 bis 90 % gesteigert werden (Pellicer-Nacher et al., 2016), was vergleichbar zu den genannten CEPT-Daten von Metcalf & Eddy Inc. et al. (2014) ist. In Versuchen im Rahmen von POWERSTEP konnte durch Olsson und Pellicer-Nacher (2018) ebenfalls der positive Effekt der Polymerzugabe bei der Mikrosiebung für eine bessere Trübungsreduktion gezeigt werden. Dabei kam es bei Versuchen mit dem Scheibenfilter durch Akkumulation von chemischem Schlamm zu geringeren Eliminationsgraden, weshalb generell eher ein Trommelsieb empfohlen wird. Von 20 – 30 % CSB-Reduktion konnte durch Flockungsmittel- und Polymerzugabe (1 – 5 Al mg/l und 3 mg Polymer/l) eine Reduktion von 50 – 60 % des CSBs erreicht werden (Olsson & Pellicer-Nacher, 2018). Dies entspricht 90 – 100 % der möglichen CBS-Reduktion bei Abwässern mit 50 – 60 % partikulärem CSB-Anteil (Henze et al., 2008; Olsson & Pellicer-Nacher, 2018). Die Gegenüberstellung verschiedener Verfahren durch R. Schmidt und Schubert (2018) im Rahmen von POWERSTEP zeigt eine Steigerung der TSS- und CSB-Reduktion durch Zugabe von Chemikalien. Gleichzeitig wird auch die Menge an erzeugtem Schlamm erhöht (R. Schmidt & Schubert, 2018). Ein Teil der Ergebnisszusammenfassung ist in Tabelle 2-2 gezeigt.

Tabelle 2-2: Zusammengefasste Eliminationsgrade mit und ohne Flockungschemikalien (Modifiziert nach R. Schmidt & Schubert, 2018)

Technologie	Chemikalie	Eliminationsgrade [%]					Schlammproduktion [kg/m ³]
		TSS	CSB	BSB ₅	TN	TP	
Sedimentationsbecken	-	40 - 70	25 - 35	25 - 40	< 10	16 - 20	10 - 40
CEPT	Ja	80 - 90	55 - 75	40 - 80	10 - 20	60 - 80	20 – 70
Lamellenabscheider	-	50 - 70	-	30 - 50	10 - 30	30 - 40	15 - 25
	Ja	60 - 90	-	40 - 60	15 - 20	60 - 75	20 - 35
Trommel-/Scheibensieb	-	40 - 60	Bis zu 60	15 - 30	5 - 10	Bis zu 40	6 - 14
	Ja	80 - 90	Bis zu 80	50 - 60	5 - 10	50 - 90	Bis zu 25
Rotationsbandfilter	-	25 - 60	15 - 40	15 - 30	< 10	0	30 - 200
	Ja	65 - 75	46	41	-	15 - 20	
Flotation¹	-	32 - 82	71	51	44	53	-
	Ja	50 - 97	30 - 84	-	-	92 - 96	6,5

¹ inklusive Industrieabwasseraufbereitung

2.4 Mikroschadstoffe

Mikroschadstoffe, auch Spurenstoffe genannt, sind organische Substanzen, die in niedrigen Konzentrationen (ng/l - µg/l) in Gewässern und in der Umwelt vorkommen (Abegglen & Siegrist, 2012; Athing et al., 2018). Meist handelt es sich um anthropogene Stoffe und umfasst Pharmazeutika, Pestizide, Süßstoffe und Chemikalienrückstände (Athing et al., 2018). Doch auch natürliche Substanzen wie Hormone zählen dazu (Abegglen & Siegrist, 2012; Athing et al., 2018). Mikroschadstoffe kommen sowohl in ihrer Ursprungsform sowie als Transformationsprodukte oder Metabolite vor (Athing et al., 2018). Sie können schon in den geringen Konzentrationen einen negativen Einfluss auf Menschen, Tiere und Umwelt haben, und Trinkwasserressourcen gefährden (Abegglen & Siegrist, 2012; Athing et al., 2018). Um ihren Eintrag zu minimieren und Ozeane, Oberflächengewässer, Grundwasser sowie die Trinkwasserressourcen zu schützen, ist eine kosteneffiziente Kombination aus Maßnahmen von der Quelle bis hin zu End-of-Pipe-Technologien notwendig (Athing et al., 2018).

2.4.1 Rechtlicher Hintergrund

Im Jahr 2000 hat die europäische Union die Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG verabschiedet, mit dem Ziel ein harmonisiertes europäisches Wasserrecht zum Schutze aller Gewässer zu etablieren, und für alle Gewässer bis 2015 (spätestens 2027) einen guten (chemischen) Zustand zu erreichen (Bundesumweltministerium; Hollert et al., 2007). Nach der Richtlinie sind alle Gewässer zu klassifizieren; eine Liste prioritär gefährlicher und weiterer prioritärer Substanzen wurde zur Beobachtung festgelegt, deren Eintrag schrittweise reduziert werden muss (Hillenbrand et al., 2015; Hollert et al., 2007). In den Updates 2008/105/EG und 2013/39/EU wurden weitere prioritär gefährliche Stoffe ergänzt und Umweltqualitätsnormen (UQN) festgelegt/modifiziert (Hillenbrand et al., 2015). Bei Überschreitung der UQN sind Maßnahmen zu ergreifen. Die Änderungen aus 2013 sind in Deutschland in eine Überarbeitung der Oberflächengewässerschutzverordnung (OGewV) eingeflossen (Athing et al., 2018; BMUV, 2016). Hauptziel der OGewV ist einen guten ökologischen und chemischen Zustand des aquatischen Ökosystems zu erreichen (Athing et al., 2018). Zukünftige Änderungen der europäischen Richtlinie werden entsprechend zu Anpassungen der nationalen Verordnungen führen; die Beobachtungsliste der prioritären Stoffe wird unabhängig alle zwei Jahre ergänzt (BMUV, 2016). Nach einem Positionspapier des UBA (2021) erreichen 96 % der deutschen Grundwasserkörper die Bewertung „mäßig gut“ und 64 % „guter chemischer Zustand“. Aufgrund flächendeckender Überschreitung der Konzentrationen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Quecksilber erreicht kein einziges Oberflächengewässer einen „guten chemischen Zustand“. Zudem liegen weitere chemische Belastungen vor. Ein guter oder sehr guter ökologischer Zustand wird von 8 % der Oberflächengewässer erreicht. Zur Umsetzung der Wasserrahmenlinie bis 2027 sind weitere Maßnahmen nötig, unter anderem auch zur Reduktion von Chemikalien, Arzneimitteln und Pestiziden (UBA, 2021). Die Einführung einer vierten Reinigungsstufe basierend auf der Klärwerksgröße und dem Schadstoff-Eintragsrisiko soll in der

Überarbeitung der Kommunalabwasserrichtlinie auf EU-Ebene aufgenommen werden (BMUV, 2023).

2.4.2 Auftreten von Mikroschadstoffen

Bereits 1998 konnten unterschiedliche Pharmazeutika und einige Metaboliten im Ablauf kommunaler Kläranlagen sowie in umliegenden Flüssen nachgewiesen werden (Ternes, 1998). Nach Luo et al. (2014) sind Mikroschadstoffe, mit Variation des Vorkommens je nach Ort und Saison, in Abwasser, Oberflächengewässer, Grundwasser und Trinkwasser nachweisbar. Die Konzentrationen liegen im Trinkwasser meist unter 0,1 µg/l, wobei vereinzelte Schadstoffe wie das Antiepileptikum Carbamazepin durch ihre persistenten Eigenschaften auch in höheren Konzentrationen (> 0,6 µg/l) anzutreffen sind. Im Zulauf von Kläranlagen liegen die Konzentrationen der meisten Mikroschadstoffe bei 0,1 – 10 µg/l und können vereinzelt bis zu 600 µg/l erreichen. Im Ablauf liegen die Konzentrationen im Rahmen von 0,001 – 1 µg/l (Luo et al., 2014).

Für das Auftreten von Mikroschadstoffen werden zwei Eintragswege unterschieden: punktuelle und diffuse Quellen (W. C. Li, 2014). Kommunale Kläranlagen stellen als Sammelstelle des Abwassers aus Privathaushalten, Unternehmen und Krankenhäusern eine der größten punktuellen Quellen dar und einen Haupteintragsweg in Oberflächengewässer (Athing et al., 2018; W. C. Li, 2014; Mertsch, 2017). Ein diffuser Eintrag ist nach Athing et al. (2018) vor allem durch landwirtschaftliche Prozesse und Aquakulturen gegeben und kann Oberflächengewässer verunreinigen. Zusätzlich kann es durch Starkregenereignisse zu unregelmäßigen Emissionen kommen, wenn Chemikalien wie Fungizide aus Wandfarben durch Oberflächenabfluss in das Kanalsystem oder Gewässer gespült werden (Athing et al., 2018). Dabei variiert insbesondere der Eintrag von Pestiziden. Während in Städten der Eintrag durch Oberflächenabfluss auf Dächern und Fassaden ins kommunale Klärwerk auftritt, ist der Eintrag von Pestiziden im ländlichen Raum stark variierend und diffus (Knerr et al., 2017). Durch Uferfiltration und Sickerwasser gelangen Mikroschadstoffe ins Grundwasser (Athing et al., 2018). Der Eintrag von Pharmazeutika-Rückständen in das kommunale Abwasser ist in erster Linie durch einen unvollständigen Metabolismus im menschlichen Körper gegeben; dabei werden 90 % der eingenommenen Antibiotika über den Urin und Fäkalien wieder ausgeschieden (Hillenbrand et al., 2016; Tiwari et al., 2017). Zusätzlich sorgt eine falsche Entsorgung von Arzneimitteln über Toiletten oder Waschbecken, das falsche Verschreiben von Arzneimitteln, eine Überdosierung dieser und in einigen Ländern frei verkäufliche Antibiotika für weitere Eintragspfade (Athing et al., 2018; Hillenbrand et al., 2016; Martín et al., 2012).

Eine Übersicht der Anzahl an nachgewiesenen Arzneimitteln mit Metaboliten und Transformationsprodukten nach Größenordnung in Abwasser, Oberflächengewässer, Grundwasser und Trinkwasser in Deutschland ist in Abbildung 2-11 gezeigt.

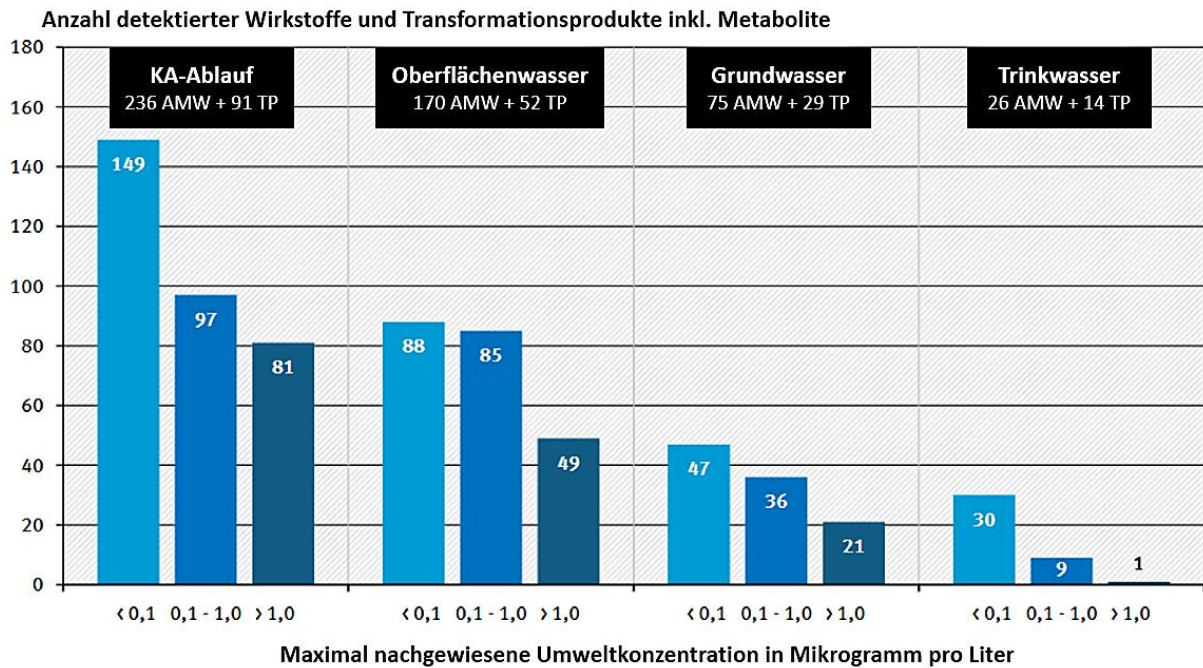


Abbildung 2-11: Anzahl der nachgewiesenen Arzneimittel inklusive Transformationsprodukte und Metabolite in Kläranlagenabläufen, Oberflächengewässern, Grundwasser und Trinkwasser in Deutschland, dargestellt nach Konzentrationsklassen (modifiziert nach UBA, 2022a) basierend auf der UBA Datenbank – „Arzneimittel in der Umwelt“ (UBA, 2022b)

2.4.3 Probleme durch Mikroschadstoffe

Durch den Ablauf von Klärwerken kommt es nach Abegglen und Siegrist (2012) zu einer kontinuierlichen und permanenten Mikroschadstoff-Belastung der umliegenden Gewässer. Die Auswirkungen hängen nicht nur von den ökotoxikologischen und chemisch-physikalischen Eigenschaften der Schadstoffe ab, sondern auch von der Konzentration, in der sie vorliegen. Bereits in geringen Konzentrationen können empfindliche Wasserlebewesen wie Fische oder Amphibien negativ beeinflusst werden (Abegglen & Siegrist, 2012). Probleme, die mit dem Eintrag von Mikroschadstoffen in Verbindung gebracht werden, sind zum Beispiel:

- Algenabsterben durch die Anwesenheit von Mikroschadstoffen, das zu Schädigungen im Ökosystem führt (W. C. Li, 2014).
- Ökotoxikologische Wirkung auf Fische und aquatische Lebewesen, die in Labor- und Felduntersuchungen nachgewiesen wurden (Athing et al., 2018; Gagné et al., 2006; Triebkorn, 2017). So zeigten umweltrelevante Konzentrationen des Entzündungshemmers Diclofenac Änderungen an Niere, Darm und Genen in Regenbogenforellen, die der Wirkung in Säugetieren ähneln (Mehinto et al., 2010). Morphologische Veränderungen am europäischen Aal durch geringe Kokainmengen, wie sie in der Umwelt vorliegen können, wurden nachgewiesen (Capaldo et al., 2018).
- Hormonaktive Substanzen können zu einer Verweiblichung von Fischen führen (Athing et al., 2018), sowie zu endokrinen Störungen bei Tieren, Fischen und Vögeln (W. C. Li, 2014). Bei einer Studie mit der Fischart *Pimephales Promelas* kam es zur Reduktion der

Fruchtbarkeit, erhöhter Eiablage und einer Reduktion der männlichen Charakteristika (Parrott & Blunt, 2005).

Dabei liegen Mikroschadstoffe nicht nur in ihrer Urform vor. Nach Tiwari et al. (2017) werden Antibiotika durch menschlichen und tierischen Metabolismus in polare, hydrophile und biologisch aktive Substanzen umgewandelt. Diese Metaboliten können bis zu 50 % toxischer sein. Sie emittieren in kommunale Klärwerke und die Umwelt durch einen unvollständigen Abbau (Tiwari et al., 2017). Während einige Schadstoffe biologisch abbaubar sind, sind andere Substanzen persistent und können in der biologischen Stufe von kommunalen Klärwerken nicht oder nur zum Teil abgebaut werden (W. C. Li, 2014; Luo et al., 2014). Durch ihren kontinuierlichen Eintrag werden Antibiotika als pseudo-persistent gesehen (W. C. Li, 2014). Insbesondere in trockenen Regionen mit intensiver Wasserwiederverwendung kann es zur Schadstoff-Akkumulation persistenter Schadstoffe kommen (Tiehm et al., 2011).

2.4.4 Maßnahmen gegen den Mikroschadstoffeintrag

Um einen Eintrag von Mikroschadstoffen in Gewässer zu vermeiden, stehen verschiedene Maßnahmen zur Verfügung. Für eine maximale Emissionsvermeidung ist eine Kombination aller dieser Maßnahmen nötig. (Athing et al., 2018; Hillenbrand et al., 2015)

Quellenorientierte Maßnahmen: Setzen an der Emissionsreduktion an. Ein Beispiel ist die Entwicklung umweltfreundlicher Arzneimittel, die besser im Körper abgebaut werden. Deren Entwicklung ist jedoch zeit- und kostenintensiv. (Athing et al., 2018; Hillenbrand et al., 2016)

Informationsmaßnahmen: Haben niedrige Kosten und können einen großen Effekt haben. Dazu zählen das Informieren zur richtigen Medikamenten-Entsorgung und Waschmittel-Dosierung oder das Training von medizinischem Personal zur korrekten Medikamentenverschreibung. (Athing et al., 2018; Hillenbrand et al., 2016)

Dezentrale Maßnahmen: Umfassen die Behandlung von stark belasteten Abwässern z.B. bei Krankenhäusern sowie das Beobachten von gefährlichen Stoffen (Hillenbrand et al., 2016).

End-of-Pipe Maßnahmen: Sind nachgeschaltete Maßnahmen und somit die letzte Möglichkeit Mikroschadstoffe zu eliminieren, bevor sie in die Umwelt gelangen. Eine Option ist die vierte Reinigungsstufe am Kläranlagenablauf. (Abegglen & Siegrist, 2012; Hillenbrand et al., 2016)

2.5 Elimination von Mikroschadstoffen

Kommunale mechanisch-biologische Kläranlagen sind derzeit nicht auf die Elimination von Mikroschadstoffen ausgelegt, sodass der Ablauf vergleichsweise hohe Schadstoffkonzentrationen aufweist und eine vierte Reinigungsstufe als End-of-Pipe Maßnahme zur Reduktion der Schadstoffansammlung in der Umwelt benötigt wird (Hansen & Kolisch, 2017; W. C. Li, 2014; Luo et al., 2014). Hierfür können unterschiedliche chemische und physikalische Technologien wie Adsorptionsverfahren, Ozonisierung und Membrantechnologien zum Einsatz kommen (Denecke & Steuernagel, 2018; Luo et al., 2014). In der großtechnischen Anwendung wurden bisher zwei Verfahren eingesetzt und haben sich als geeignet erwiesen: Adsorption mit Aktivkohle und Ozonisierung oder eine Kombination beider (Abegglen & Siegrist, 2012; Athing et al., 2018). Beide Verfahren führen zu einer zusätzlichen Abwasserreinigung durch Reduktion organischer Substanzen sowie Phosphor, jedoch ist eine Nachbehandlung unabdingbar (Athing et al., 2018). Als Alternative können weitergehende Oxidationsverfahren oder Membranverfahren zum Einsatz kommen (Pinnekamp et al., 2010). Durch die Etablierung einer vierten Reinigungsstufe ist mit Mehrkosten zu rechnen (Mertsch, 2017). Die unterschiedlichen Technologien, ihre Funktionsweise sowie Vor- und Nachteile werden nachfolgend, in chemische, physikalische und biologische Eliminationsverfahren unterteilt, kurz beschrieben. Zudem werden die Möglichkeiten und Eliminationspfade des biologischen Mikroschadstoffabbaus erläutert.

2.5.1 Chemische Verfahren – Ozonisierung und Oxidationsverfahren (AOP)

Zu den chemischen Eliminationsverfahren zählen die Ozonisierung und Advanced Oxidation Processes (AOP). Dabei handelt es sich bei der Ozonisierung ebenfalls um einen Oxidationsprozess, der bereits zur Desinfektion und Geruchs-/Geschmacksstoffverringern in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt wird (Pinnekamp et al., 2010). Aufgrund der Relevanz für diese Arbeit wird zusätzlich auf den Einfluss der Fällung/Flockung eingegangen, auch wenn dieses chemische Verfahren nicht zu den Mikroschadstoffeliminierungsverfahren zählt.

Ozonisierung

Durch Ozonisierung kann ein breites Spektrum an Stoffen weitestgehend eliminiert werden (Abegglen & Siegrist, 2012). Für den Prozess wird ozonhaltige Luft oder Sauerstoff ins Abwasser geblasen, die direkt vor Ort produziert wird (Abegglen & Siegrist, 2012). Eine schematische Darstellung mit anschließendem Sandfilter ist in Abbildung 2-12 gezeigt. Durch das schnelle, selektiv reagierende Ozon sowie schnell aber unspezifisch reagierende OH-Radikale kommt es zu Oxidationsprozessen (Pinnekamp et al., 2010).

Bei der Mikroschadstoffelimination zeigt die Ozonisierung unterschiedliche Ergebnisse. Als nachgeschalteter Aufbereitungsschritt kann mit einer Ozondosis von 3 – 5 g O₃/m³ eine weitestgehende Mikroschadstoffreduktion von > 80 % bezogen aufs Rohabwasser erreicht werden, was zu einer Energiesteigerung von 10 – 30 % und einer Kostensteigerung von 10 – 20 % führt (Abegglen & Siegrist, 2012). Auch bei Altmann et al. (2014) konnten die Arzneistoffe

Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol mit einer Ozondosis von $6,7 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ zu $> 80 \%$ eliminiert werden, während Iomeprol weniger als 50% reduziert wurde. Margot et al. (2013) zeigte eine durchschnittliche Mikroschadstoffreduktion von $> 70 \%$ bei durchschnittlicher Zugabe von $5,56 \text{ g O}_3/\text{m}^3$. Im EU-Projekt POSEIDON konnten mit einer höheren Ozondosis von $5 - 10 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ alle untersuchten Arzneistoffe, bis auf Röntgenkontrastmittel, zu 99% eliminiert werden (Pinnekamp et al., 2010). Die Elimination hängt von der Reaktivität mit Ozon ab, sodass Schadstoffgruppen nach dieser Eigenschaft unterschiedlich gut/schlecht eliminiert werden können (Acero et al., 2016).

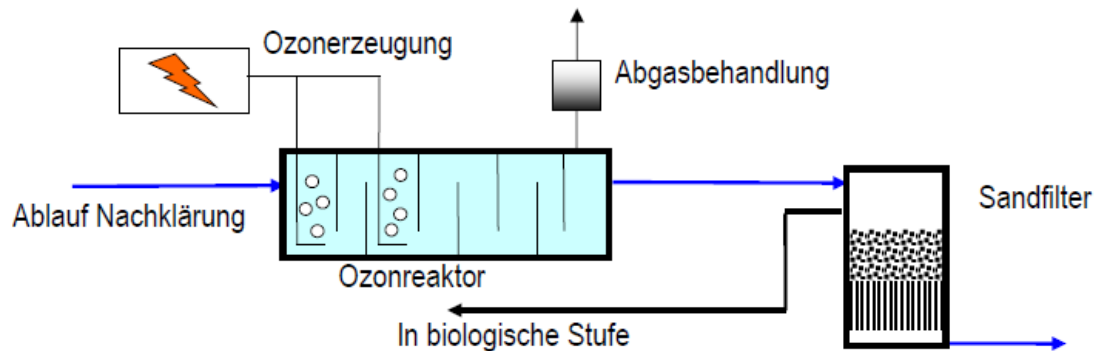


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung eines nachgeschalteten Ozonreaktors mit Sandfilter (Abegglen & Siegrist, 2012)

Ein Nachteil der Ozonisierung ist der Bedarf eines nachgeschalteten (biologischen) Prozessschrittes wie Sand-/Biofilter oder einer Adsorption (Athing et al., 2018; Pinnekamp et al., 2010). Diese dienen als notwendige Barriere zwischen der Ozonisierung und dem Ablauf des Klärwerks, um unbekannte und nicht-stabile Reaktionsprodukte, die bei der Ozonisierung entstehen, zurückzuhalten (Pinnekamp et al., 2010).

Advanced Oxidation Processes

Bei den Advanced Oxidation Processes (AOP) ist die Formation vieler hoch reaktiver OH-Radikale für ein hohes Oxidationspotential das Ziel (Pinnekamp et al., 2010). Diese reagieren schnell und nicht-selektiv. Zu den AOP-Verfahren zählen die folgenden Kombinationen: Ozonisierung und UV, Wasserstoffperoxid und UV, Ozonisierung und Wasserstoffperoxid sowie Titanoxid und UV (Pinnekamp et al., 2010). Generell ist eine Elimination aller organischer Stoffe durch AOP nach Abegglen und Siegrist (2012) denkbar. Zur Elimination von Mikroschadstoffen liegen derzeit nur Laborversuche mit stark variierenden Eliminationsgraden vor. Eine Umsetzung in den großen Maßstab lohnt sich insbesondere durch die nicht-selektive und damit ineffiziente Reaktion wirtschaftlich derzeit nicht (Abegglen & Siegrist, 2012). Acero et al. (2016) zeigte bei Vergleichsuntersuchungen mit Chlor und Permanganat als alternative Oxidationsprozesse zur Ozonisierung nur geringe und vereinzelt höhere Eliminationsgrade für einen Teil der untersuchten Mikroschadstoffe.

Einfluss von Fällungs-/Flockungsmitteln

Die Prozesse Fällung und Flockung zählen nicht zu den Verfahren zur Mikroschadstoffelimination. Dennoch wurde bereits Ende der 1970er Jahre der Einfluss von Metallsalzen auf die Entfernung von Mikroschadstoffen untersucht. Thébault et al. (1981) zeigte bei vier untersuchten Schadstoffen einen schlechten Abbau mit Ausnahme von Benzopyren (62 %). In weiteren Studien wurde die Reduktion mit der Ausnahme von Moschus-Düften (um die 80 % Reduktion) als gering oder nicht signifikant eingestuft (Luo et al., 2014; Sterkele & Gujer, 2009; Suárez et al., 2009). Für Diclofenac wurden bei der Behandlung von Krankenhausabwässern schwankende Eliminationsgrade von bis zu 46 % erreicht und für Ibuprofen bis zu 23 %, während andere Schadstoffe wie Carbamazepin nicht eliminiert wurden (Suárez et al., 2009). Bei der Behandlung von Retentaten aus Ultrafiltration und Nanofiltration durch Flockungsmittel wurden keine relevanten Reduktionen (< 10 %) der Mikroschadstoffe erreicht (Acero et al., 2016).

2.5.2 Physikalische Verfahren – Adsorption und Membrantechnologie

Zu den physikalischen Eliminationsverfahren zählen die Adsorption an Pulver- oder granulierter Aktivkohle und Membrantechnologien wie Mikro-/Nanofiltration und Umkehrosmose.

Adsorption mit Aktivkohle

Aktivkohle ist aufgrund seiner hohen Porosität und sehr großen spezifischen Oberfläche als Adsorbens geeignet (Abegglen & Siegrist, 2012; Pinnekamp et al., 2010). Es wird industriell hergestellt und ist kohlenstoffhaltig (Pinnekamp et al., 2010). Je nach Korngröße werden Pulveraktivkohle (PAK) und granulierte Aktivkohle (GAK) unterschieden, die beide Anwendung in der Abwasseraufbereitung finden (Abegglen & Siegrist, 2012). Da sich nicht nur Mikroverunreinigungen, sondern auch organische Stoffe anlagern, wird Aktivkohle zur Mengen- und Kostenreduktion meist nach der biologischen Stufe in GAK-Filtern oder PAK-Kontaktreaktoren eingesetzt (Abegglen & Siegrist, 2012). Beide Verfahren sind nachfolgend schematisch in Abbildung 2-13 dargestellt. Während GAK nach Verwendung wieder aufbereitet werden kann, lohnt sich dies für PAK wirtschaftlich nicht (Abegglen & Siegrist, 2012).

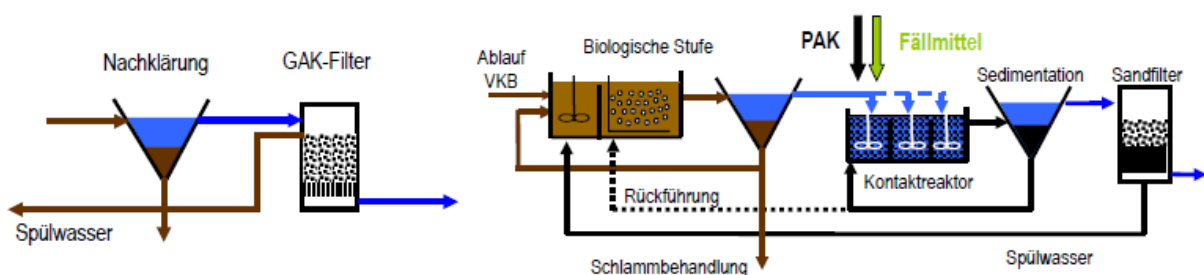


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung eines GAK-Filters (links) und eines PAK-Kontaktreaktors (rechts) (Abegglen & Siegrist, 2012)

In Bezug auf die Mikroschadstoffelimination zeigen Studien unterschiedliche Ergebnisse. Der Einsatz von PAK konnte nach Abegglen und Siegrist (2012) zu einer Reduktion ökotoxikologischer Effekte und einer weitestgehenden Elimination der Mikroschadstoffe mit > 80 % führen.

Bei Margot et al. (2013) zeigte der Einsatz von durchschnittlich 13 mg/l PAK vergleichbare Ergebnisse zur Ozonisierung und konnte zu einer durchschnittlichen Schadstoffreduktion von > 70 % führen. Nach Altmann et al. (2014) konnten mit Dosierungen von 20 mg/l bei einer langen Kontaktzeit von 48 h Arzneistoffe wie Carbamazepin, Diclofenac und Bezafibrat erfolgreich eliminiert werden; für Sulfamethoxazol und lomeprol erreichte eine Dosierung von 40 – 50 mg/l eine Elimination von > 90 %. Eine Standard-Kontaktzeit von 30 min war nicht ausreichend (Altmann et al., 2014). Sterkele und Gujer (2009) zeigten eine Adsorptionsabhängigkeit vom vorhanden gelösten Kohlenstoff (DOC) und der dosierten PAK Menge. Bei einer Dosierung von 10 mg/l konnten die meisten Schadstoffe zu > 80 % eliminiert werden. Eine Ausnahme war hier Sulfamethoxazol mit 25 – 50 %, das auch bei einer Steigerung der Dosierung auf 16 mg/l nicht wie andere Schadstoffe eine Elimination > 90 % erreichte (Sterkele & Gujer, 2009). Die Eliminationsleistung von PAK ist somit abhängig von der Abwasserbeschaffenheit und der dosierten Menge an PAK. Die Untersuchungen von Acero et al. (2016) unterstützen diesen Zusammenhang mit Untersuchungen von PAK-Dosierungen zwischen 10 mg/l bis 500 mg/l bei der Behandlung von Ultra- und Nanofiltrationsretentat. Mit zunehmender PAK-Dosierung stieg die Mikroschadstoffelimination bis zu einer allumfassenden Reduktion fast aller Schadstoffe bei 200 mg/l und einer allumfassenden Reduktion aller Schadstoffe von angegebenen 100 % bei der höchsten Dosierung von 500 mg/l PAK. Dabei eignet sich PAK insbesondere zur Reduktion von hydrophoben und aromatischen Verbindungen (Acero et al., 2016).

Granulierte Aktivkohle kann mit Sandfiltern kombiniert werden und zeigte bei Untersuchungen von Hertel et al. (2017) versuchsparameterabhängige Eliminationsgrade von 49 – 75 %. Über die Zeit lässt die Filterleistung von GAK nach, sodass die Aktivkohle entsprechend ausgetauscht werden muss; im Gegensatz zu PAK lässt sich diese regenerieren (Abegglen & Siegrist, 2012). Ein Nachteil des Aktivkohleeinsatzes ist die nötige Nachbehandlung z.B. über Sandfilter, um einen Partikeleintrag in die Oberflächengewässer zu vermeiden (Athing et al., 2018).

Physikalischer Rückhalt durch Membranen

Bei Membranverfahren werden Substanzen rein physikalisch zurückgehalten, sie werden dabei weder chemisch noch thermisch verändert (Pinnekamp & Friedrich, 2006). Eine Membran ist eine dünne Materialschicht, die durch selektiven Massentransport Substanzen voneinander trennen kann (Fane et al., 2015). Dabei werden zwei Transportmechanismen unterschieden, die gleichzeitig auftreten können: der Transport durch die Poren einer porösen Membran und die Diffusion durch eine dichte Membran (Pinnekamp & Friedrich, 2006). Je nach Porengrößen bzw. Molekulargewicht der zurückgehaltenen Substanzen werden Membranen in Mikrofiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration und Umkehrosmose unterschieden (Pinnekamp & Friedrich, 2006). Die Einteilung der Membranen nach Molekulargewicht sowie Beispiele an Substanzen, die zurückgehalten werden können, sind in Abbildung 2-14 dargestellt.

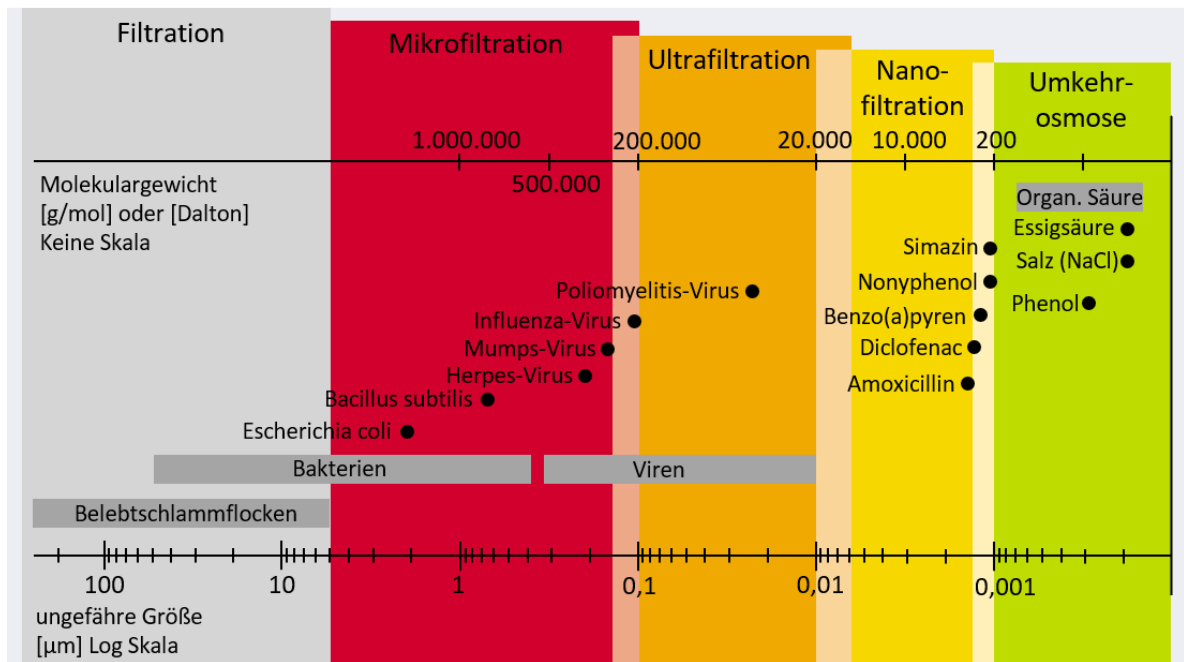


Abbildung 2-14: Unterteilung unterschiedlicher Membrantypen nach Porengröße sowie Einordnung der zurückgehaltenen Substanzen (modifiziert nach Pinnekamp & Friedrich, 2006)

Darüber hinaus unterscheiden sich die Membranprozesse im Betriebsdruck (Pinnekamp & Friedrich, 2006). Die generelle Eignung von Membranen wie der Nanofiltration (NF) zur Elimination von Mikroschadstoffen wurde in mehreren Studien gezeigt (Abegglen & Siegrist, 2012; Mohammad et al., 2015; Taheran et al., 2016). Sijie Ge et al. (2017) zeigte die Anwendung in der Trinkwasseraufbereitung. Dabei wurden mit einer NF270 für eine breite Palette von Schadstoffen Rückhaltegrade zwischen 16 % bis 93 % erreicht (Sijie Ge et al., 2017). Für die Behandlung von Abwasser (Ablauf Nachklärung) konnten mit einer NF Rückhaltegrade von > 80 % mit der Ausnahme eines Schadstoffes gezeigt werden (Acero et al., 2016).

Der Membranrückhalt hängt von der Beschaffenheit der Membranoberfläche ab. Neben den Materialien kann sich auch die Bauart unterscheiden (Fane et al., 2015; Pinnekamp & Friedrich, 2006). Je nach spezifischer Oberflächenladung können so z.B. bei einer negativ geladenen Membranoberfläche negativ geladene Mikroschadstoffe besser zurückgehalten werden als neutrale, da die Retention sowohl durch elektrostatische Abstoßung als auch durch sterischen Ausschluss verursacht wird (Sijie Ge et al., 2017). Eine Adsorption von Schadstoffen an der Membranoberfläche kann zusätzlich den Rückhalt beeinflussen (Sijie Ge et al., 2017). Vorteil von Nanofiltrationsmembranen ist der rein physikalische Prozess (Pinnekamp & Friedrich, 2006). Zudem sind NF-Membranen als zuverlässiger und bezahlbarer Prozess für eine gute Wasserqualität bekannt (Taheran et al., 2016). Neben den Mikroschadstoffen werden gelöste organische Kohlenstoffe und Phosphate mit > 90 %, sowie partikuläre Stoffe weitestgehend zurückgehalten, ebenso Schwermetalle und Keime (Abegglen & Siegrist, 2012). Nachteilig sind eine nötige Weiterbehandlung des gesammelten Retentats und gesteigerte Energiekosten durch die Druckpumpen (Abegglen & Siegrist, 2012). Ebenso stellt Membranfouling ein bekanntes Problem der Membrantechnologie dar (Pinnekamp & Friedrich, 2006).

2.5.3 Biologischer Abbau von Mikroschadstoffen

In der biologischen Stufe kommunaler Klärwerke werden Mikroschadstoffe nicht allumfassend abgebaut (Abegglen & Siegrist, 2012). Bei Margot et al. (2013) wurden von 70 organischen, gelösten Schadstoffen 50 mit weniger als 50 % im konventionellen biologischen Prozess eliminiert. Durch Einführung einer Nitrifikation konnte die Elimination von 24 dieser Substanzen signifikant gesteigert werden (Margot et al., 2013). Eine Studie von Camacho-Muñoz et al. (2012) zeigte eine mittlere Elimination von 64 % in konventionellen Klärwerken, während kostengünstigere Technologien wie Tropfkörper, anaerobe Lagunen und Pflanzenkläranlagen mit gemittelt 55 % noch schlechter ausfielen und keine Alternative darstellen.

Mikroschadstoffe können durch verschiedene Mechanismen eliminiert werden: biologischer Abbau bis hin zur Mineralisierung, Verflüchtigung, Adsorption an Partikel oder abiotischen Abbau in Form von Hydrolyse oder Photolyse (Margot, 2015). Dabei sind in der kommunalen Abwasserbehandlung vor allem die biologische Transformation bzw. Mineralisierung und die Sorption der Schadstoffe an den Klärschlamm relevant (Ternes et al., 2006). Die verschiedenen Mechanismen sind in Abbildung 2-15 dargestellt und werden nachfolgend einzeln betrachtet, wobei der Schwerpunkt auf der biologischen Transformation liegt.

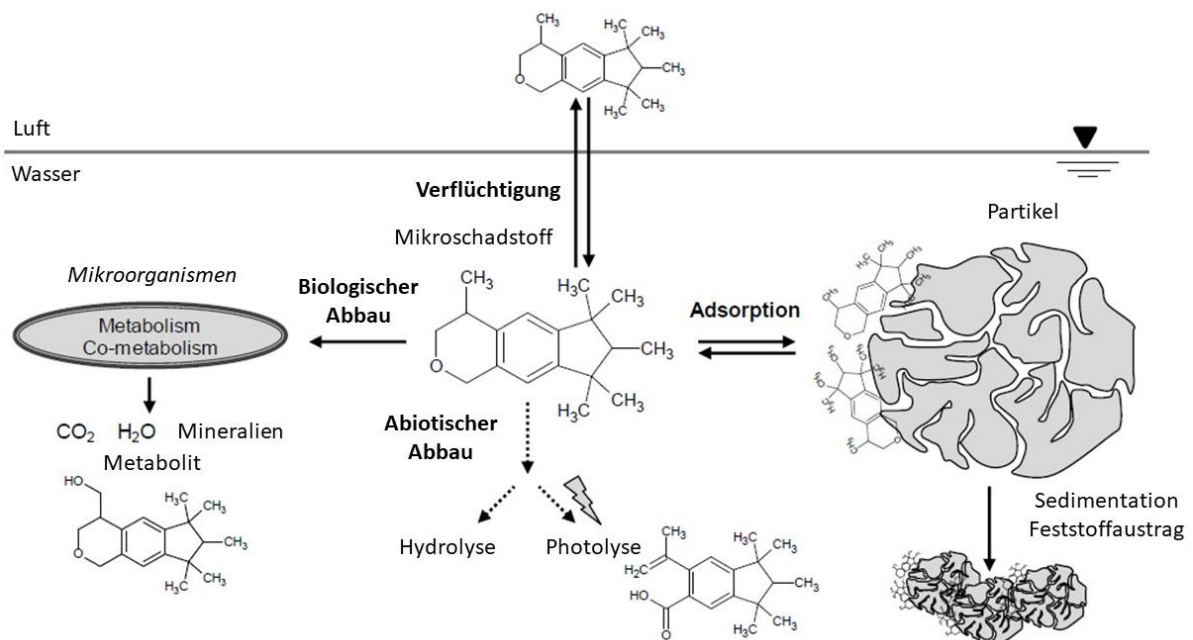


Abbildung 2-15: Wege der Mikroschadstoffelimination in konventioneller Abwasseraufbereitung (modifiziert nach Margot, 2015)

Abiotischer Abbau

Zum abiotischen Abbau zählen Photolyse, Hydrolyse und Reaktionen mit anderen Chemikalien. Aufgrund des Fläche-Licht-Verhältnisses und höherer Trübung ist der Abbau durch Photolyse in der konventionellen Abwasseraufbereitung nebensächlich. Für leicht hydrolysierbare Substanzen würde eine Hydrolyse bereits im Kanalsystem stattfinden, sodass auch diese Form

in der Abwasseraufbereitung vernachlässigt werden kann. Generell kann der abiotische Abbau für die Mikroschadstoffelimination vernachlässigt werden. (Margot, 2015)

Sorption

Die Sorption für organische Mikroschadstoffe ist weniger von Relevanz; lediglich für vereinzelte Schadstoffe wie Duftstoffe und Antibiotika konnten Eliminationsgrade von 40 bis zu > 80 % gezeigt werden (Abegglen & Siegrist, 2012). So wurden bei Suárez et al. (2010) Moschusverbindungen unter anoxischen Bedingungen, bei Maeng et al. (2013) sorptionsdominante Substanzen wie z.B. Koffein und bei Joss et al. (2006) nur die Antibiotika Azithromycin und Clarithromycin durch Sorption reduziert. Nach Torresi et al. (2017) ist die Sorption für positiv geladene Schadstoffe von Relevanz, während sie für neutral und negativ geladene Schadstoffe vernachlässigbar gering ist. Sorbierte Schadstoffe werden über den Schlamm entnommen und gelangen in die Verbrennung, so es zu keinem Abbau oder einer Desorption kommt (Abegglen & Siegrist, 2012). Weitere prioritäre Stoffe mit hydrophoben Eigenschaften, zu denen polyaromatische Kohlenstoffe, chlorierte Verbindungen oder Schwermetalle zählen, können zum großen Teil über Sorption entfernt werden (Abegglen & Siegrist, 2012). Die Relevanz der Sorption kann über den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten $\log K_{OW}$ beschrieben werden, siehe Tabelle 2-3. Dabei ist eine Substanz mit niedrigem $\log K_{OW} < 1$ hydrophil und wird mit steigendem $\log K_{OW}$ hydrophob (Nam et al., 2014).

Tabelle 2-3: Relevanz der Sorption für die Mikroschadstoffreduktion anhand des $\log K_{OW}$

	Sorption nicht relevant	Sorption teilweise relevant	Sorption relevant	Quellen
Log K_{OW} [-]	< 3,5 (10 %)	3,5 – 6 (10 - 90 %)	> 6 (> 90 %)	Wick et al. (2011)
	< 2,5	2,5 – 4	> 4	Rogers (1996); Nam et al. (2014)

Verflüchtigung

Die Verflüchtigung organischer Mikroschadstoffe ist von geringer Relevanz und nur für die Elimination von Moschusverbindungen von Bedeutung (Abegglen & Siegrist, 2012; Suárez et al., 2010; Suárez et al., 2012)

Biologische Transformation

Ein wichtiger Eliminationsmechanismus ist die Biotransformation, wobei die biologische Abbaubarkeit stark variiert (Suárez et al., 2010; Tran et al., 2018). Dabei wird zwischen einer Mineralisierung zu CO_2 und H_2O und einem Teilabbau zu vielen, teils unbekanntem Transformationsprodukten unterschieden (Abegglen & Siegrist, 2012). Die Bioabbaubarkeit ist von den spezifischen Substrateigenschaften, den Redox-Bedingungen und der Biomassezusammensetzung abhängig (Falås et al., 2013). Mikroschadstoffe können über Metabolismus und Cometabolismus abgebaut werden (Margot, 2015; Xu et al., 2016). Durch die sehr niedrigen Konzentrationen eignen sie sich weniger als Haupt-Kohlenstoffquelle; der Cometabolismus

überwiegt (Abegglen & Siegrist, 2012; Xu et al., 2016). Eine zu hohe Schadstoffkonzentration kann toxische Wirkungen auf die Mikroorganismen zeigen (Xu et al., 2016). Die Konstante k_{biol} charakterisiert die biologische Abbaubarkeit als nicht, moderat und gut biologisch abbaubar, siehe Tabelle 2-4 (Joss et al., 2006). Die Bioabbaubarkeit kann sich durch eine Mikroorganismus-Adaption ändern, wie es bei dem zuvor persistenten Süßstoff Acesulfam geschehen ist, der nun gut biologisch abbaubar ist (Kahl et al., 2018).

Tabelle 2-4: Einteilung der biologischen Abbaubarkeit von Schadstoffen nach der biologischen Abbaukonstante k_{biol} nach Joss et al. (2006)

	Nicht biologisch abbaubar	Moderater biologische Abbau	Guter biologischer Abbau
Eliminationsgrade [%]	< 20	20 - 90	> 90
$k_{biol} \left[\frac{l}{g_{SS}d} \right]$	< 0,1	0,1 – 10	> 10

Verschiedene Parameter können die Bioabbaubarkeit beeinflussen. So haben pH-Wert und Temperatur einen Einfluss auf die Mikroorganismen und die Struktur der Schadstoffe und somit auf den biologischen Schadstoffabbau (Tran et al., 2018).

Fixierte vs. suspendierte Biomasse: In Untersuchungen von Falås et al. (2012) wurde die Mikroschadstoffelimination in suspendierter Biomasse (Belebtschlammverfahren) im Vergleich zu fixierter Biomasse (Schwebebettreaktoren) untersucht. Dabei zeigte sich für einige Schadstoffe (z.B. Diclofenac) eine bessere Elimination pro Einheit Biomasse im Biofilmverfahren. Beide Prozesse wurden unter Vollnitrifikation betrieben, mit höheren erreichten Nitrifikationsraten im Belebtschlammverfahren, daher wird die bessere Elimination im Biofilm auf eine unterschiedliche Zusammenstellung der Mikroorganismen zurückgeführt. (Falås et al., 2012)

Mikroorganismen und Redoxbedingungen: Die Zusammensetzung der Mikroorganismen und damit der Schadstoffabbau sind abhängig von den Redoxbedingungen (Falås et al., 2013; Suárez et al., 2010). Einige Schadstoffe sind unter aeroben und anoxischen Bedingungen gut biologisch abbaubar, andere nur unter aeroben oder unter beiden Bedingungen persistent (Suárez et al., 2010). Viele Schadstoffe sind aerob gut abbaubar, während anaerobe Bedingungen energie-tisch bevorzugt sind (Tran et al., 2018). Unter Nitrifikation zeigte die Anwesenheit von AOB mit dem substratunspezifischen Enzym Ammoniak-Monooxygenase (AMO) für den Cometa-bolismus einen positiven Einfluss (Xu et al., 2016). Für die Arzneistoffe Diclofenac und Beza-fibrat zeigte sich durch eine Unterdrückung der Nitrifikation eine Abhängigkeit des Abbaus von AOB (Maeng et al., 2013). Ein optimales Verhältnis zwischen Mikroschadstoffen und leicht abbaubaren Substanzen ist von Vorteil; so kann durch Oxidation oder Hydroxylierung der Cometabolismus zu mehr Abbauprodukten führen als der Metabolismus (Xu et al., 2016).

Schlammalter: Ist ein entscheidender Faktor im Belebtschlamm und MBR (Clara, Kreuzinger et al., 2005). Bei guter biologischer Stickstoffelimination können auch biologisch abbaubare Mi-

kroschadstoffe eliminiert werden. Dabei führt ein zunehmendes Schlammalter zu einer besseren Elimination vieler Komponenten (Abbildung 2-16), während einige Stoffe (z.B. Diclofenac) einen schlechteren Abbau aufwiesen (Clara, Kreuzinger et al., 2005). Auch Ternes et al. (2006) mit einem Gesamtschlammalter von 12 – 15 Tage und Maeng et al. (2013) mit einer Schlammaltersteigerung von 20 auf 80 Tage schreiben von einer Steigerung des biologischen Abbaus durch ein steigendes Schlammalter. Diesem Effekt stehen temporäre Substrat-Peaks entgegen, da die Konkurrenz der Mikroorganismen um schlecht abbaubare Verbindungen durch geringere Substratbelastung bei erhöhtem Schlammalter gesteigert ist (Ternes et al., 2006). Neben dem Alter hat auch die Schlammmenge einen Einfluss, so führt eine Zunahme zu einem höheren Schadstoffabbau und vice-versa (Abegglen & Siegrist, 2012).

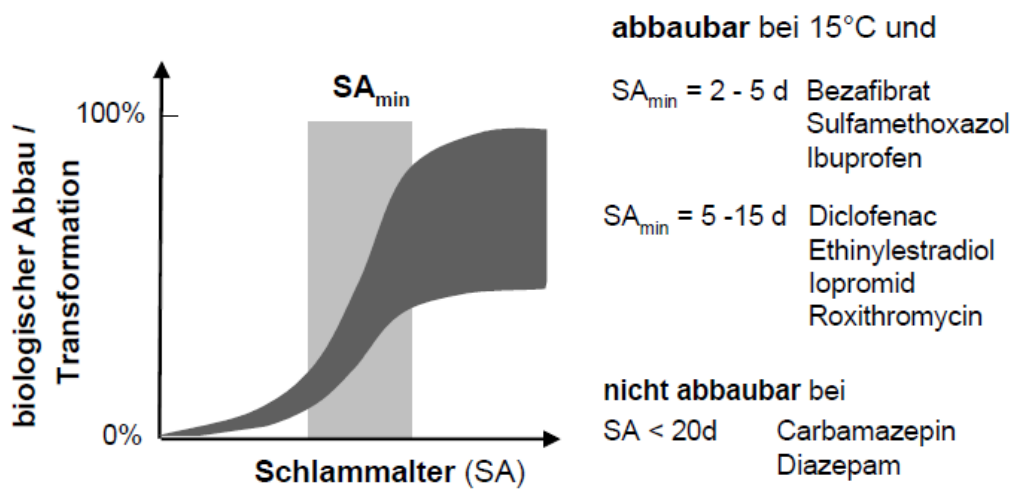


Abbildung 2-16: Abhängigkeit des biologischen Mikroschadstoffabbaus vom Schlammalter im Belebtschlammverfahren (Ternes et al., 2006)

3 Forschungsstand und Konzept MicroStop

Das Forschungsprojekt *MicroStop* hat das Ziel, ein alternatives Kläranlagenkonzept zu entwickeln, das möglichst energieeffizient und allumfassend Mikroschadstoffe, Partikel, Mikroplastik und multiresistente Keime eliminiert. Auch Abwasserinhaltsstoffe wie Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen sollen entfernt werden. (Büning, 2021)

Konzept

Das Fließbild des Konzepts ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Im Verfahrenskonzept werden verschiedene Elemente der weiterführenden Abwasseraufbereitung kombiniert. Ein Aspekt ist die Zugabe von Fällungs-/Flockungsmitteln zur verbesserten Kohlenstoffextraktion in der Vorklärung, um den Kohlenstoff der Energierückgewinnung zuzuführen, den Energiemehrbedarf der Nanofiltration zu decken und eine Kopplung mit Konzepten zu energieeffizienteren Kläranlagen (z.B. POWERSTEP) zu ermöglichen (KWB, 2023). Der Ablauf der Vorklärung wird zum Organik-Rückhalt und zur Prozess-Absicherung über einen 200 µm Filter den biologischen Festbettreaktoren zugeführt (Büning, 2021).

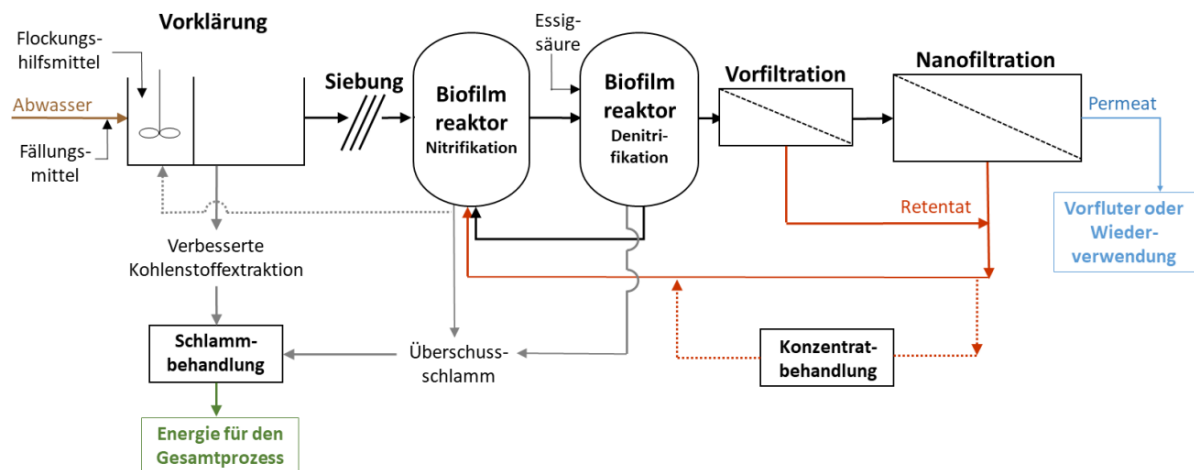


Abbildung 3-1: Fließbild des *MicroStop* Kläranlagenkonzepts (modifiziert nach Stricker et al., 2023)

Kern des Konzepts umfasst die biologische Mikroschadstoffelimination in Festbettreaktoren, sowie der physikalische Rückhalt durch eine Nanofiltrationsmembran. Die Membran fungiert als Barriere für Mikroschadstoffe und Abwasserkomponenten wie z.B. Phosphate. Die Nutzung von Festbettreaktoren ermöglicht das Ansiedeln langsam wachsender Bakterien, die sich nicht im Belebtschlammverfahren etablieren (Guo et al., 2012). Eine mehrstufige Stickstoffelimination (Nitrifikation/Denitrifikation) nach der verbesserten Kohlenstoffextraktion in der Vorklärung ermöglicht auch bei schlechterem C/N Verhältnis eine ausreichende Stickstoffreduzierung zu erlangen (Schubert, 2018). Fehlende Kohlenstoffverbindungen für die Denitrifikation werden durch eine Zudosierung von Essigsäure kompensiert (Isaacs & Henze, 1995). Eine Phosphorelimination wird zum einen durch die Zugabe der Fäll-/Flockungsmittel und zum anderen durch die biologische Aufreinigung im Biofilm erlangt. Anschließend gelangt das Abwasser über einen Vorfilter zur Nanofiltration. Die im Retentat zurückgehaltenen Mikroschadstoffe und Abwasserinhaltsstoffe werden in die Biologie zurückgeführt, um unter anderem die

Induktionsschwellenkonzentrationen zum biologischen Mikroschadstoffabbau zu erreichen (Schröder, 2004). Das Permeat kann in den Vorfluter geleitet oder zur Wiederverwendung genutzt werden. Um nicht biologisch abbaubare Substanzen zu eliminieren, kann eine zusätzliche Konzentratbehandlung (z.B. Ozonung) im Retentatstrom integriert werden. Der Überschussschlamm wird dem System entzogen und der Schlammbehandlung zugeführt.

Vergleichbare Konzepte

Ein ähnliches Konzept aus biologischer Behandlung und Nanofiltration zur Reduktion von schwer abbaubaren Substanzen wurde von Melin und Rautenbach (2007, S. 300) beschrieben. Ziel war der Rückhalt der Substanzen und ein verbesserter Abbau durch Entkopplung von der Belebtschlamm-Verweilzeit durch eine Rückführung. Eine Abbausteigerung um 9 – 17 % konnte gezeigt werden (Melin & Rautenbach, 2007). Weitere vergleichbare Studien beinhalten vor allem die Kombination eines Membranbioreaktors (MBR) mit einer nachgeschalteten Nanofiltration (Cartagena et al., 2013; Chon et al., 2012; Kappel et al., 2014). In diesen Studien war die Verbesserung des MBR-Permeats Fokus, während bei Melin und Rautenbach (2007) der Fokus generell auf schwer abbaubaren Substanzen lag. Die Kombination mit einer verbesserten Kohlenstoffextraktion vor der Biologie war in keiner dieser Studien vorgesehen.

Forschungsstand *MicroStop*

Im Rahmen des Projektes *MicroStop* wurden in der vorangegangenen Dissertation von Dr.-Ing. Bastian Büning sowohl Versuche zum Mikroschadstoff-Rückhalt mit einer Nanofiltrationsmembran (NF270, Spiralwickelmodul, Dow, siehe 4.2.5) durchgeführt, als auch der biologische Abbau von Mikroschadstoffen in zwei biologischen Festbettreaktoren untersucht. Dabei konnte in den Nanofiltrationsversuchen ein durchschnittlicher Rückhalt von > 93 % erreicht werden, vergleichbar zur Literatur. Für den biologischen Abbau konnte bei sechs von acht nachgewiesenen Schadstoffen eine durchschnittliche Elimination von > 78 % erreicht werden. Die weiteren beiden Schadstoffe Sulfamethoxazol und Carbamazepin zeigten je einen geringen bzw. keinen Abbau. (Büning, 2021)

Nach den separaten Untersuchungen beider Teilaspekte von *MicroStop* wurde einer der beiden Bioreaktoren mit einem Membrankissenmodul (NF270, RTS) verbunden und als Kombinationsprozess Nanofiltration und Festbettreaktor (KNF) betrieben. Hierbei zeigten sich in einer ersten Langzeit-Untersuchungsphase (halbes Jahr) für die beiden Schadstoffe Sulfamethoxazol und Diclofenac Eliminationsgrade von > 80 %, was einer Steigerung der Elimination im Vergleich zur reinen Biologie entsprach. Für den nicht biologischen abbaubaren Stoff Carbamazepin konnte eine Steigerung auf 57 % Elimination durch die KNF gezeigt werden. Dies lag allerdings immer noch im unzureichenden Bereich. (Büning, 2021)

Bei Untersuchungen zur Leistungssteigerung der Versuchsanlage konnten mit Ausnahme von Sulfamethoxazol die zuvor gezeigten Ergebnisse erreicht werden (Stricker et al., 2022). Insgesamt konnten vielversprechende Ergebnisse und der Bedarf für weitere Untersuchungen an der KNF und dem Forschungskonzept *MicroStop* gezeigt werden (Büning, 2021; Stricker et al., 2022).

4 Material und Methoden

Zur Untersuchung der Umsetzbarkeit des *MicroStop*-Gesamtkonzepts wurden die Bestandsreaktoren umgebaut und für die Nutzung zum Stickstoffabbau angepasst. Zusätzlich wurden im Labormaßstab Untersuchungen zur verbesserten Kohlenstoffelimination etabliert. In 4.1 werden die Versuche zur Fällung/Flockung, in 4.2 die Versuchsphasen der Festbettreaktoren, in 4.3 die Analysemethoden und in 4.4 die Methoden zur Auswertung beschrieben.

4.1 Fällungs-/Flockungsversuche – Aufbau und Versuchsphasen

Für die Untersuchungen zur verbesserten Kohlenstoffreduktion in der Vorklärung wurden Fällungs-/Flockungsversuche in einem Jartest (Reihenrührwerk, 1 l) und einem Rührkesselreaktor (Batchtest, 10 l) durchgeführt. Die Chemikalien sind in 4.1.1 und die Versuchsaufbauten in 4.1.2 bzw. 4.1.3 erläutert. Zur Nutzung in den Festbettreaktoren wurde ein Flockungsüberstand hergestellt, wie in 4.1.4 beschrieben. Für alle Versuche wurde (entgegen Abbildung 3-1) der Ablauf der Vorklärung beprobt, um die Abwasserschwankungen geringer zu halten. Die Eigenschaften der verwendeten Abwässer sind in 4.1.5 beschrieben.

4.1.1 Chemikalien

In ersten Vorversuchen wurden sechs Polyaluminiumchloride der Firma Feralco Deutschland GmbH, namens Sachtofloc 39.15, Sachtofloc 46.12, Sachtoklar 39, Sachtoklar, Ekofix R und Sachtopur sowie ein Polyaluminiumchlorid PAX-XL 63 von Kemira und Eisen-III-chlorid ($\text{FeCl}_3 \geq 98\%$, Merck 8.03945.0500) getestet. Nach Etablierung der Versuchsdurchführung wurden nochmals die Kombipräparate (Flockungsmittel + Flockungshilfsmittel) Sachtofloc 39.15, Sachtofloc 46.24 und zusätzlich Sachtofloc 46.12 (Feralco Deutschland GmbH) gegenübergestellt. Letztere Versuchsergebnisse fließen in diese Arbeit ein. Die Eigenschaften der drei untersuchten Chemikalien sind nachfolgend in Tabelle 4-1 dargestellt. Für alle nachfolgenden Versuche wurde mit der Chemikalie Sachtofloc 46.12 gearbeitet.

Tabelle 4-1: Eigenschaften von Sachtofloc 39.15, Sachtofloc 46.12 und Sachtofloc 46.24, Angaben aus Sicherheitsdatenblättern und Herstellerkommunikation (Feralco, 2021a, 2021b, 2021c)

Chemikalie	Chemikaliename	Mol. Masse an Al-Ionen [mol Al/kg] ¹	Dichte [g/cm ³]	Kosten [€/t] ¹
Sachtofloc 39.15	Aluminiumhydroxidchlorid (PAC)	2,89	1,20 – 1,37	580,-
Sachtofloc 46.12	Aluminiumhydroxidchloridsulfat ²	1,74	1,10 – 1,20	890,-
Sachtofloc 46.24	Aluminiumhydroxidchloridsulfat ²	1,56	1,10 – 1,20	980,-

¹ Angaben durch den Hersteller Feralco Deutschland GmbH; ² Abkürzung: PACS

4.1.2 Jartest

Der Fokus der Versuche im Jartest lag bei der Chemikalienauswahl, Chemikaliendosierung und der Vergleichbarkeit der Versuche und Abwässer.

4.1.2.1 Versuchsaufbau

Für die Versuche im 1-Liter-Maßstab wurde ein Jartest/Reihenrührwerk (RER, Firma Janke &Kunkel, IKA Labortechnik) genutzt, in dem fünf Rührer gleichzeitig von einem Motor betrieben wurden (Abbildung 4-1). Die Umdrehungszahl wurde im Bereich von 0 – 500 rpm geregelt und digital angezeigt. Neben dem Dauerbetrieb (An) und Aus war eine ablaufende Betriebsdauer einstellbar. Für die ersten Versuche wurde mit 1-Liter-Bechergläsern gearbeitet, die zu einem späteren Zeitpunkt durch 2-Liter-Bechergläser ersetzt wurden, um auch bei höheren Umdrehungen mit einem Liter Abwasser zu arbeiten. Für alle Versuche wurden U-Rührer gleicher Maße und Bauart aus Polyvinylchlorid (PVC) genutzt, die auf einer Metallgewindestange aufgeschraubt waren. Zur Bewertung des Sedimentationsverlaufs wurden Imhoff-Trichter (Abbildung 4-2) mit 1-Liter Fassungsvermögen genutzt.



Abbildung 4-1: Jartest zur Durchführung von parallelen Fällungs-/Flockungsversuchen

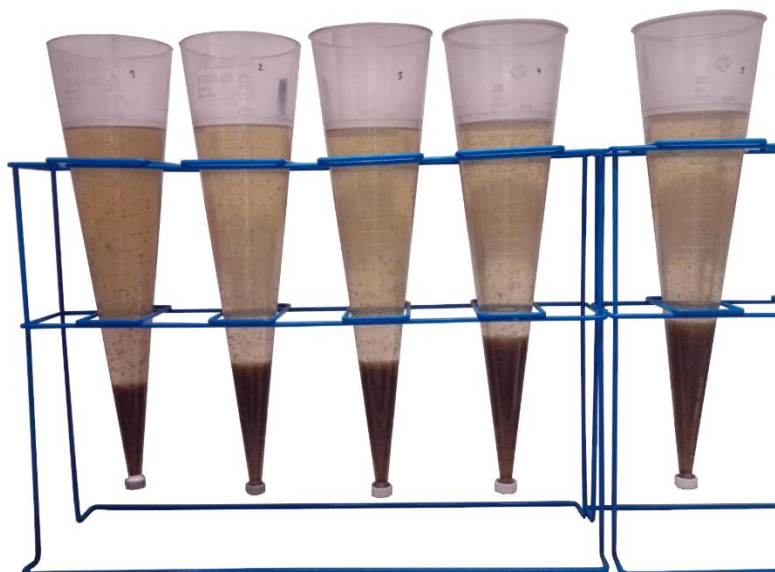


Abbildung 4-2: Imhoff-Trichter zur Sedimentation bei Jartests

4.1.2.2 Versuchsdurchführung

Der Jartest ist zum Vergleich unterschiedlicher Dosierungen und zur Paralleltestung bei gleichen Versuchsparametern geeignet. In jedes Becherglas wurde die gleiche Menge Abwasser mit Hilfe eines 1-Liter-Messbechers gegeben. Die Bechergläser wurden so positioniert, dass der Rührer sich kurz über dem Becherglasboden befand. Anschließend wurde der Jartest auf die Umdrehungszahl zum schnellen Einrühren eingestellt. Das Flockungsmittel wurde in möglichst kurzem Zeitabstand dosiert; eine gleichzeitige Dosierung war durch das Pipettieren nicht möglich. Nach dem schnellen Einrühren wurde die Umdrehungszahl für die Flockenwachstumsphase reduziert und für den gewählten Zeitrahmen rühren gelassen. Nach Abschluss des Rührvorgangs wurde der Inhalt der Bechergläser in die Imhoff-Trichter gegeben und der Sedimentationsfortschritt anhand des Flockenvolumens alle zehn Minuten über einen Gesamtzeitraum von bis zu 90 Minuten dokumentiert. Nachfolgend in Tabelle 4-2 sind die getesteten Parameterbereiche sowie Standardparameter für die Dosierungsversuche aufgeführt. Die Beprobung erfolgte einmalig vom Feed an jedem Versuchstag und nach Abschluss der Sedimentation aus dem Überstand je Imhoff-Trichter. Die Wahl der Testparameter wurde anhand von Vorversuchen im Rahmen der Chemikalienauswahlphase sowie anhand von Herstellerempfehlungen festgelegt. Die Herstellerempfehlungen durch Feralco Deutschland GmbH waren für die Chemikalienart ein turbulentes Einrühren mit 250 – 500 rpm für ein bis fünf Minuten und eine Flockenwachstumsphase bei 20 – 50 rpm, ohne genauere Angaben zur zeitlichen Länge. Für die Jartest-Versuche wurden die Parameter konstant gehalten, um den Einfluss der Dosierungen und Abwasserschwankungen zu untersuchen.

Tabelle 4-2: Getestete Parameterbereiche für die Fällungs-/Flockungsversuche im Jartest

Zielparameter der Fällung/Flockung	Parameter	Getesteter Parameterbereich Range Standardbedingung
Konzentration FM Sachtofloc 46.12	Dosierung Al-Ionen	0,05 – 1,19 mmol _{Al} /l _{Abwasser}
Schnelles Einrühren für die Dosierung	Umdrehungszahlen	250 – 400 rpm 300 rpm
	Dauer	5 min ¹
Langsames Rühren für den Flockenwachstum	Umdrehungszahlen	50 rpm
	Dauer	30 min
Sedimentation	Dauer	90 min

¹ Um den zeitlichen Unterschied pro Becherglas bei der Einzeldosierung mit Pipetten möglichst gering zu halten, wurden eine Einrührzeit am oberen Limit der Herstellerempfehlung gewählt

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Begriffe RMT (Rapid Mixing Time) für die Zeit und RMS (Rapid Mixing Speed) für die Umdrehungsgeschwindigkeit beim schnellen Einrühren verwendet. Äquivalent dazu werden SMT (Slow Mixing Time) und SMS (Slow Mixing Speed) für das langsame Einrühren während der Flockenwachstumsphase genutzt.

4.1.3 Batchtest

Der Fokus der Batch Versuche im 10-Liter-Maßstab lag auf dem Upscaling, der Optimierung der Versuchsparameter sowie der Gewinnung des Flockungsüberstands für die Integration in den Bioreaktorbetrieb (siehe 4.1.4. und 4.2.4). Des Weiteren wurden erste Untersuchungen am Flockungsschlamm vorgenommen.

4.1.3.1 Versuchsaufbau

Der Batchtestaufbau bestand aus einem zylindrischen 10-Liter PVC-Tank als Rührkesselreaktor, der auf einem Metallgestell aufgebracht war. Durch eine Öffnung am Deckel erfolgte das Befüllen des Reaktors und die Chemikaliendosierung. Durch den Deckel führte der Propeller-Rührer, der knapp zwei Zentimeter über dem Boden endete. Der Rührer wurde durch ein Rührwerk (Firma Heidolph Instruments) angetrieben. Neben zwei Auslässen mit Ventil am oberen, Probenahmestelle oben (PNS-O), und unteren Ende, Probenahmestelle unten (PNS-U), des Reaktors zur Probenentnahme befand sich ein weiterer Auslass am Reaktorboden zur Entleerung. Der Reaktoraufbau mit schematischer Zeichnung ist in Abbildung 4-3 dargestellt.

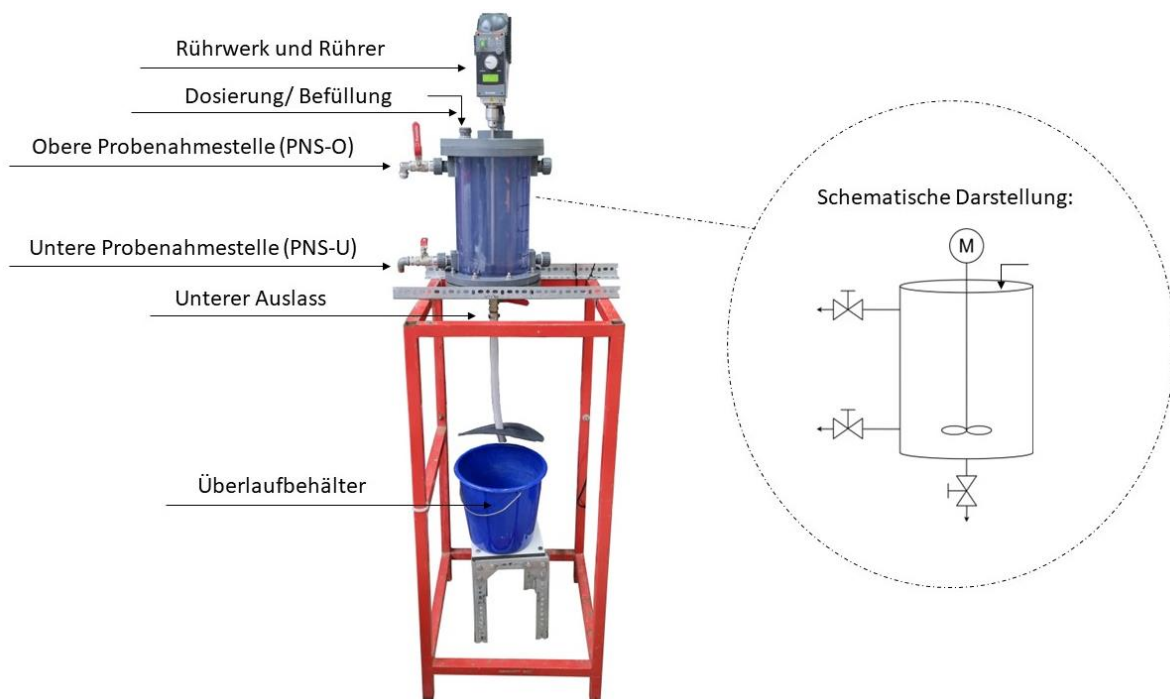


Abbildung 4-3: Aufbau und schematische Darstellung des Rührkesselreaktors zur Durchführung von Fällungs-/Flockungs-Versuchen im 10-Liter-Maßstab

4.1.3.2 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung ist vergleichbar zum Jartest (siehe 4.1.2.2). Für den Batchtest wurden jedoch zehn Liter Gesamtvolumen in den Reaktor gegeben. Die Chemikaliendosierung erfolgte ebenfalls nach Start des Rührers. Die Sedimentation fand im Unterschied zum Jartest im Reaktor statt. Da es hier keine Möglichkeit zum Ablesen des Flockenvolumens gab, wurde aus der oberen Probenahmestelle PNS-O alle zehn Minuten langsam eine Trübungsprobe vom

Flockungsüberstand entnommen. Im Rahmen der Batchtests wurden verschiedene Prozessparameter untersucht. Die getesteten Parameterbereiche sind in Tabelle 4-3 dargestellt. Bei diesen Versuchen wurde die Dosierung in den meisten Fällen konstant gehalten. Die Entscheidung der Dosierung wurde anhand der Jarrest Versuche vorgenommen.

Tabelle 4-3: Getestete Parameterbereiche für die Fällungs-/Flockungs-Versuche im Batchtest

Zielparameter der Fällung/Flockung	Parameter	Getesteter Parameterbereich Range Standardbereich
Konzentration FM (Sachtofloc 46.12)	Dosierung Al-Ionen	0,20 – 0,25 mmol _{Al} /l _{Abwasser} ¹
Schnelles Einrühren des FM	Umdrehungszahlen	300 rpm
	Dauer	1, 3 und 5 min
Langsames Rühren zum Flockenwachstum	Umdrehungszahlen	20 – 50 rpm 50 rpm
	Dauer	10 – 40 min 30 min
Sedimentation	Dauer	90 min

¹ Ein Versuch wurde mit einer Dosierung von 0,38 mmol_{Al}/l_{Abwasser} durchgeführt

4.1.3.3 Weitere Untersuchungen im Rahmen der Batchtests

Zur Vorbereitung der weiteren Nutzung des Flockungsüberstands im Festbettreaktor (siehe Kapitel 4.1.4) wurde die Beprobung aus dem unteren Auslassventil etabliert und über einen 200 µm Filter gegeben. Die Eigenschaften beider Proben (PNS-O zu PNS-U) wurden verglichen. Ebenso wurde in Einzeluntersuchungen die Nutzung keines sowie eines feineren Siebs getestet. Durch Entnahme eines größeren Probenvolumens und der Lagerung über unterschiedliche Zeiträume von bis zu 21 Tagen konnte die Lagerdauer des Flockungsüberstands evaluiert werden. Zusätzlich wurden vereinzelt Beprobungen und Untersuchungen an den sedimentieren Flocken (Flockungsschlamm) durchgeführt.

4.1.4 Herstellung Flockungsüberstand - Zusammenführung mit Festbettreaktoren

Für die Integration des Flockungsüberstands in den Reaktorbetrieb der Festbettreaktoren (siehe 4.2.4) wurden anhand der vorherigen Versuche Chemikalie und Dosierung sowie Testparameter gewählt und für alle Versuche konstant gehalten. Die Versuche wurden alle zwei Wochen mit je einer neuen Abwassercharge durchgeführt. Jeder Versuch wurde mit den in Tabelle 4-4 gezeigten Versuchsparametern wie in 4.1.3.2 durchgeführt. Zusätzlich wurde am Ende jedes Versuchs der gesamte Überstand über die untere Probenahmestelle (PNS-U) langsam entnommen und über ein 200 µm Sieb von den Flocken befreit. Der gesammelte Überstand von 8 – 8,5 Litern wurde bis zur Benutzung in der Kühlkammer bei 6 °C gelagert. Bei jedem Versuch wurde das erhaltene Flockenvolumen durch Restentleerung des Reaktors bestimmt.

Tabelle 4-4: Versuchsparameter für die Herstellung des Flockungsüberstands im Batchtest zur Integration in den Festbettreaktorbetrieb

Zielparameter der Fällung/Flockung	Parameter	Versuchsparameter
Konzentration FM (Sachtofloc 46.12)	Dosierung Al-Ionen	0,20 mmol _{Al} /l _{Abwasser}
Schnelles Einrühren	Umdrehungszahlen	300 rpm
	Dauer	1 min
Langsames Rühren für den Flockenwachstum	Umdrehungszahlen	50 rpm
	Dauer	30 min
Sedimentation	Dauer	90 min

4.1.5 Abwasser – Ablauf Vorklärung

Zur Durchführung der Fällungs-/Flockungsversuche wurde mit Abwässern aus dem Ablauf der Vorklärung aus zwei Klärwerken mit konventionellem Aufbau gearbeitet. In beiden Klärwerken wurde im offenen Kanal beprobt. Die Probenentnahme in Klärwerk A wurde mit einer Schöpfkelle durchgeführt. Aufgrund einer Prozessumstellung (Eisen-III-Chlorid Dosierung in der Vorklärung) im Klärwerk A wurde ab dem 25.07.2022 die Abwasserquelle gewechselt und der Ablauf der Vorklärung vom Klärwerk B beprobt. Aufgrund der Tiefe des Beckens wurden die Proben mit Hilfe einer Pumpe entnommen. Alle Proben wurden anschließend bei 6 °C in der Klimakammer des Instituts für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz der Technischen Universität Hamburg bis zur Nutzung gelagert und wegen ihrer biologischen Aktivität innerhalb weniger Tage, maximal bis zu einer Woche, für die Versuchsdurchführung genutzt. Beide Probenahmestellen sind in Abbildung 4-4 zu sehen.



Abbildung 4-4: Probenahmestellen des Ablaufs der Vorklärung (Links: Klärwerk A. Rechts: Klärwerk B)

4.2 Biologische Festbettreaktoren – Aufbau und Versuchsphasen

Die biologischen Festbettreaktoren wurden, wie in Kapitel 3 beschrieben, in vorangegangenen Arbeiten im Rahmen von *MicroStop* genutzt. In dieser Arbeit wurden Umbauten durchgeführt und verschiedene Betriebsweisen untersucht. Die Reaktoren werden entsprechend der Versuchsphasen beschrieben. In 4.2.1 wird der Zustand der Übernahme und durchgeführte Vorversuche, in 4.2.2 die Duplikation des Blähtonreaktors (Phase 1) und in 4.2.3 die Versuchsphase unter Nitrifikation und Denitrifikation (Phase 2) dargestellt. Abschließend wird in 4.2.4 die Integration des Flockungsüberstands (Phase 3) in den Reaktorbetrieb erläutert und in 4.2.5 auf die Herstellung der für die Arbeit genutzten Konzentrate eingegangen.

4.2.1 Zustand und vorherige Nutzung der Festbettreaktoren

Die zwei in dieser Arbeit genutzten biologischen Festbettreaktoren (FBR) wurden in der Dissertation von Dr.-Ing. Bastian Büning in Betrieb genommen und sowohl als einzelne Reaktoren als auch in einem Kombinationsprozess aus Festbettreaktor und Nanofiltration (KNF) untersucht (siehe Kapitel 3). Beide Reaktoren waren gleicher Bauweise, wurden zunächst gleich betrieben und unterschieden sich in Füllvolumen und Festbettmaterial. Reaktor 1 (R1) war mit Blähton, Reaktor 2 (R2) mit PE-Körpern gefüllt. Während R1 besser lief und daher in den Kombinationsprozess integriert wurde, wurde R2 weiter als einzelner Festbettreaktor betrieben. Die Daten beider Reaktoren sind in Tabelle 4-5 dargestellt. (Büning, 2021)

Tabelle 4-5: Betriebsparameter der bestehenden Festbettreaktoren (modifiziert nach Büning, 2021)

Betriebsparameter	R1 und R2	
Upstream-Geschwindigkeit	15 m/h	
pH-Wert	6-8	
Gelöster Sauerstoff	> 6 mg/l	
Luftgeschwindigkeit (Belüftung)	1,3 – 2,6 m/h	
Reaktormaße/Technische Daten	R1	R2
Innerer Durchmesser	0,1 m	0,1 m
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 Kreiselpumpe	Totton NDP 14/2 Kreiselpumpe
Füllmaterialien	Blähton (Liapor GmbH & Co.KG; 8 4/8)	Polyethylen (Stöhr GmbH & Co.KG; Hel-X HXF12KLL)
Partikelform/-größe	Kugelförmig, 4-8 mm	Hexagonal, 12x12 mm
Spezifische Oberfläche ¹	900 m ² /m ³	859 m ² /m ³
Lückengrad	0,33	0,55

¹ Ramaswami et al. (2018)

Aufgrund der Covid-19 Pandemie musste der Betrieb beider Reaktoren im März 2020 eingestellt werden. Die Reaktoren wurden lediglich belüftet bis der Betrieb im Mai 2020 wiederaufgenommen werden konnte. Während R1 in weiteren Versuchen im KNF integriert wurde (Stricker et al., 2022), wurde R2 im Reaktorbetrieb weitergefahren. Ab November 2020 wurde auch R1 in den Reaktorbetrieb überführt.

Im Reaktorbetrieb wurden beide Reaktoren wie bei Büning (2021) mit Konzentrat im Schema 500 ml in der 1. Woche, 500 ml in der 2. Woche, 1000 ml in der 3. Woche und eine Beschickungspause in der 4. Woche beschickt. Das Konzentrat war zunächst geringer konzentriert als bei Büning (2021), ab März 2021 wurde ein Konzentrat mit vergleichbarer Aufkonzentrierung eingesetzt. Im Zeitraum März – September 2021 wurden Vorversuche zur Umsetzung der Nitrifikation und Denitrifikation durchgeführt. Anhand dieser Erkenntnisse wurden die Reaktorduplikation von R1 und die Umbauten zur Nitrifikation und Denitrifikation durchgeführt (siehe 4.2.2 und 4.2.3). Der Versuchsaufbau und Betrieb bis September 2021 ist vergleichbar zu 4.2.2.1 und 4.2.2.2 und des Weiteren in Büning (2021) beschrieben. R2 wurde aufgrund schlechterer Ergebnisse, wie bereits bei Büning (2021) gesehen, im September 2021 gestoppt.

4.2.2 Duplikation der Festbettreaktoren (Phase 1) – aerobe Konzentratbehandlung

4.2.2.1 Auf- und Umbau der Festbettreaktoren

Im Rahmen der Reaktorduplikation wurde der vorherige R1 (Blähtonkugeln) vervielfältigt. Die Betriebsdaten und Maße nach der Duplikation sind in Tabelle 4-6 zu sehen.

Tabelle 4-6: Betriebsparameter der Festbettreaktoren R1 und R2 nach Duplikation (Phase 1)

Betriebsparameter	R1 und R2	
Upstream-Geschwindigkeit	15 m/h	
Gelöster Sauerstoff	> 6 mg/l	
Luftgeschwindigkeit (Belüftung)	1,3 – 2,6 m/h	
Reaktormaße	R1	R2
Gesamtreaktorhöhe	1,34 m	1,36 m
Höhe Festbett	1,17 m	1,16 m
Innerer Durchmesser	0,1 m	0,1 m
Reaktorvolumen (Flüssigphase)	3,3 l	3,45 l
Volumen Rezirkulationskolben	2,1 – 2,2 l	2,1 – 2,2 l
Überlaufbehälter	10 l	4,4 l
Technische Daten	R1 und R2	
Pumpe	Totton NDP 14/2 Kreisel-Pumpe	
Füllmaterialien	Blähton (Liapor GmbH & Co.KG; 8 4/8)	
Partikelform/-größe	Kugelförmig, 4-8 mm	
Spezifische Oberflächen ¹	900 m ² /m ³	
Lückengrad	0,33	

¹ Ramaswami et al. (2018)

Für die Duplikation wurde der vorherige R2 in Umbaumaßnahmen an R1 angepasst. Das Festbett von R1 wurde aufgeteilt und mit gleichem Volumen an gewaschenem, ungenutztem Blähton vermisch. Ebenso wurde das Reaktorfluid von R1 (5 l) aufgeteilt und durch eine Mischung aus Ablauf Nachklärung (3,325 l), Konzentrat (1,425 l) und Belebtschlamm-Überstand (0,250 l) aus dem Klärwerk A erweitert. Die Zusammensetzung wurde basierend auf der Adsorption bei 254 nm (SAK₂₅₄) gewählt. Die Zugabe des Belebtschlamm-Überstands erfolgte analog zum Reaktorstart unter Büning (2021). Sowohl Blähton als auch Reaktorfluid wurden gleichermaßen auf beide Reaktoren verteilt. Minimale Abweichungen der Reaktormaße sind vernachlässigbar; die Reaktoren sind als identisch anzusehen. Die Überlaufbehälter unterschieden sich, sind jedoch gleichsam überdimensioniert.

Aufbau und Fließbild beider Reaktoren nach der Duplikation sind in Abbildung 4-5 gezeigt. Die Reaktoren wurden auf die gleiche Weise im Upflow betrieben. Das Vorlagevolumen befand sich im Rezirkulationskolben, in dem sowohl die Beschickung als auch die Probenentnahmen vorgenommen und minimale Unterschiede der Reaktor-Fassungsvolumen ausgeglichen wurden. Aus dem Rezirkulationskolben wurde das Fluid mit einer Sumpfpumpe über den Durchflussmesser in den Reaktoreinlass gepumpt. Der Ablauf befand sich am oberen Ende des Reaktors und war mit dem Rezirkulationskolben verbunden. Für das Backwashing befand sich ein 3-Wege-Ventil (V2) zwischen Durchflussmesser und Reaktorzulauf. Zum hydrostatischen Ausgleich und um ein Auslaufen zu vermeiden, war ein Überlaufkolben per Schlauch am Rezirkulationskolben angeschlossen. Beide Reaktoren wurden von unten belüftet.

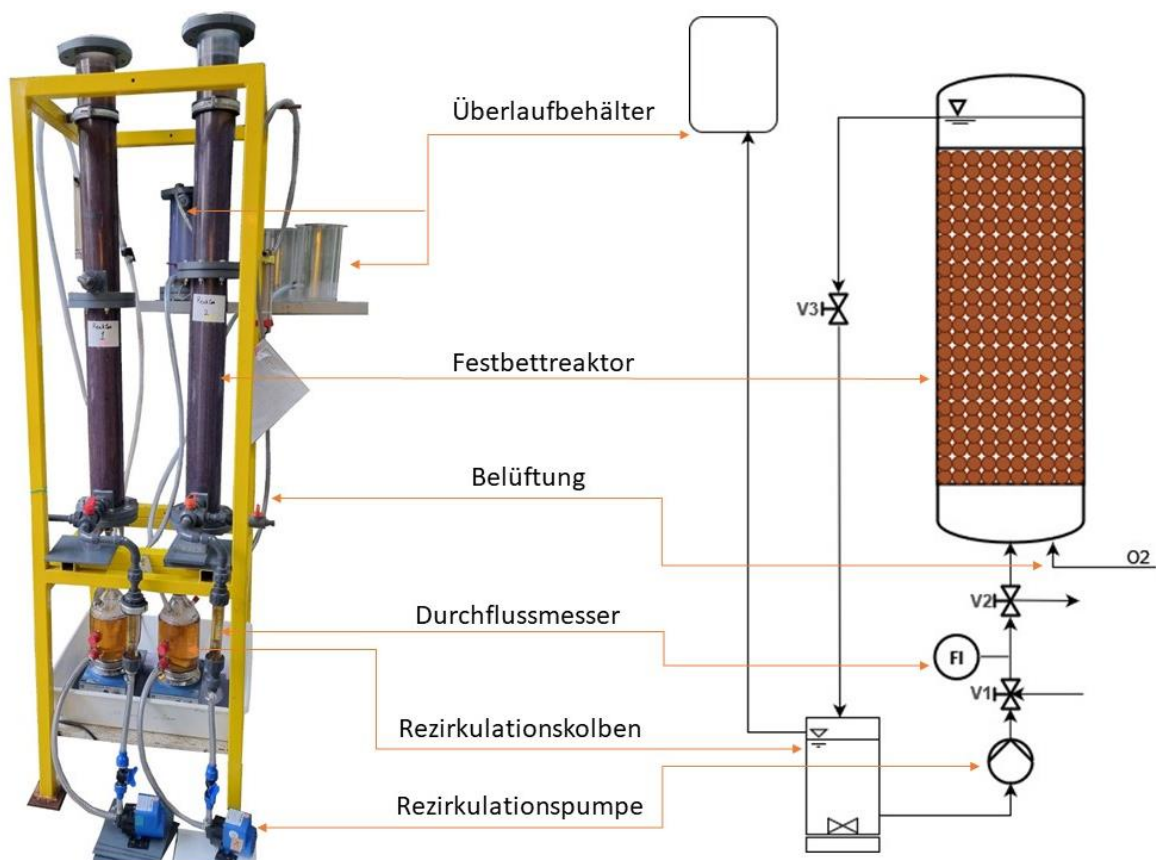


Abbildung 4-5: Aufbau und Fließbild beider Festbettreaktoren nach Duplikation (Phase 1)

4.2.2.2 *Versuchsablauf*

Die Reaktoren wurden während der Startphase einmal pro Woche beschickt. Dabei wurden neben 500 ml Konzentrat aufgrund eines geringen Reaktorvolumenstands in Woche 2 je 140 ml Ablauf Nachklärung und 60 ml Konzentrat, sowie in Woche 3 je 700 ml Ablauf Nachklärung und 300 ml Konzentrat, zusätzlich hinzugegeben. Anschließend wurde auf das gleiche Beschickungsschema mit 500 ml (1 Woche) – 500 ml (1 Woche) – 1000 ml (2 Wochen) wie bei Büning (2021) umgestellt. Die zweiwöchigen Versuche lagen in Wochen 5-6, 9-10, 12-13 und 16-17. Die Gesamtdauer der Versuchszeit betrug 140 Tage.

Der Durchfluss im Reaktor wurde manuell über ein Ventil (V1) hinter der Pumpe auf den Zielwert von 120 l/h eingestellt. Durch den kontinuierlichen Luftstrom von 10 – 20 l/h zur Belüftung ist über die Versuchslänge Verdunstung aufgetreten, was den Volumenfüllstand im Rezirkulationskolben und Durchfluss im Reaktor beeinflusst hat. Eine gleichmäßige Einmischung des Beschickungsvolumens wurde durch einen Magnetrührer im Rezirkulationskolben sichergestellt. Der pH-Wert wurde nicht reguliert.

Proben zur Wasseranalytik wurden vom Konzentrat, sowie nach und vor jeder Beschickung genommen. Wöchentlich wurden 50 ml Probe entnommen, um TOC_N (NPOC), $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{PO}_4\text{-P}$ zu bestimmen. Zu Beginn und Ende der Versuchsphase sowie bei den zweiwöchigen Versuchen wurden weitere 25 ml Proben zur Messung von TN/IC/TC entnommen. Zusätzliche Proben zur Mikroschadstoffanalyse wurden eingefroren, ebenso wie Proben zur Absorptionsmessung. Letztere wurden im gesamten Versuchszeitraum unverdünnt gemessen. Die Messung vom pH-Wert mit Temperatur, Redoxpotential, elektrischer Leitfähigkeit, gelöstem Sauerstoff und Sättigung wurden vor und nach der Beschickung direkt im Reaktorkopf durchgeführt und beim Konzentrat in der Probe. Zusätzlich wurden zweimal wöchentlich Zwischenmesswerte genommen. Verwendete Methoden und Geräte zur Analytik sind in Kapitel 4.3 genauer beschrieben.

Außerplanmäßige Abläufe/Unterschiede im Reaktorbetrieb

Während des gesamten Versuchszeitraums kam es an einzelnen Versuchstagen zu einem geringfügigen Überlaufen in die Überlaufbehälter, dieses wurde entsprechend dem Reaktor zurückgeführt. Des Weiteren sind folgenden Abweichungen zum Versuchsplan anzumerken:

- Am 03.11.2022 (Ende Woche 4) wurden je 180 ml bei R1 und 150 ml bei R2 vor der Beschickung mit 1000 ml entnommen und nicht zurückgeführt, damit es zu keinem Überlaufen kam.
- Am 13.11.2021 wurden die Reaktoren wegen einer Stromprüfung nur belüftet. Dabei fiel auf, dass die Belüftung in R2 nicht einwandfrei lief. Dieses Problem wurde anschließend behoben.
- Am 19.01.2021 (Ende Woche 15) musste R2 einmalig 70 ml entnommen werden, die aufgrund des Füllstands bei der Beschickung mit 1000 ml nicht mehr zurückgeführt werden konnten.

4.2.3 Nitrifikation und Denitrifikation im Festbettreaktor (Phase 2)

4.2.3.1 Auf- und Umbau der Festbettreaktoren

In der Übergangsphase von 17 Tagen wurden beide Reaktoren auf die Umstellung auf Nitrifikation und Denitrifikation vorbereitet. Die Luftzufuhr von R2 wurde gekappt, was nicht zu einer genügenden Sauerstoffreduktion im Reaktor führte. Deshalb wurde der Rezirkulationskolben entnommen. Das fehlende Volumen für das Reaktorfluid wurde durch eine Erweiterung am Reaktorkopf ausgeglichen, sodass R2 überstaut betrieben werden konnte. Dieser Umbau wurde äquivalent für R1 durchgeführt, ohne die Luftzufuhr zu kappen. Wegen einer Undichtigkeit am Sumpf von R2 musste dieser während der Umbauphase zweimal entleert werden. Zur Reparatur wurde das Festbett in der Reaktorflüssigkeit über ein Wochenende in der Kühlkammer bei 6 °C gelagert. Im März 2022 wurde die Versuchsphase 2 gestartet.

Der Versuchsaufbau bestand weiterhin aus zwei identisch gebauten Festbettreaktoren. Das Festbett wurde nicht verändert, die technischen Daten entsprachen Tabelle 4-6. Die angepassten Betriebsparameter und Reaktormaße sind in Tabelle 4-7 dargestellt. R1 wurde aerob als Nitrifikation und R2 anoxisch als Denitrifikation betrieben.

Tabelle 4-7: Betriebsparameter der Festbettreaktoren unter Nitrifikation und Denitrifikation (Phase 2)

Betriebsparameter/Reaktormaße	R1	R2
Upstream-Geschwindigkeit	15 m/h	15 m/h
Gelöster Sauerstoff	> 6 mg/l	< 1 mg/l
Luftgeschwindigkeit (Belüftung)	0,08 – 0,25 m/h ¹	-
Gesamtreaktorhöhe	1,60 m	1,60 m
Höhe Festbett	1,17 m	1,16 m
Innerer Durchmesser	0,1 m	0,1 m
Volumen Reaktorfluid	5,95 l	5,75 l

¹ Umbau des Durchflussmessers am 4.4.22, davor wie in Tabelle 4-6

Beide Reaktoren wurden im Upflow-Betrieb gefahren. Mit einer Sumpfpumpe wurde das Fluid kontinuierlich über den Durchflussmesser in den unten gelegenen Einlass des Reaktors gepumpt. Der Ablauf befand sich am oberen Ende und war mit dem Pumpenzulauf verbunden. Die Reaktoren wurden überstaut. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 4-6 gegeben. Zur Beschickung und dem Fluidaustausch befand sich zwischen Pumpe und Durchflussmesser ein 3-Wege-Ventil (V1), ebenso wie zwischen Durchflussmesser und Reaktorzulauf (V2) und vor der Pumpe (V5). Das 2-Wege-Ventil V9 diente zur Pumpensteuerung. Des Weiteren befanden sich zwei 2-Wege-Ventile (V3 und V4) zwischen Reaktorauslass und V5 für Reparaturen. Vor V1, V2 und V5 befanden sich 2- oder 3-Wege-Ventile als Auslaufschutz. Für den aeroben Betrieb von R1 wurde dieser weiterhin von unten belüftet. Durch einen kleineren Durchflussmesser konnte die Luftzufuhr auf durchschnittlich 1,5 l/h reduziert werden.

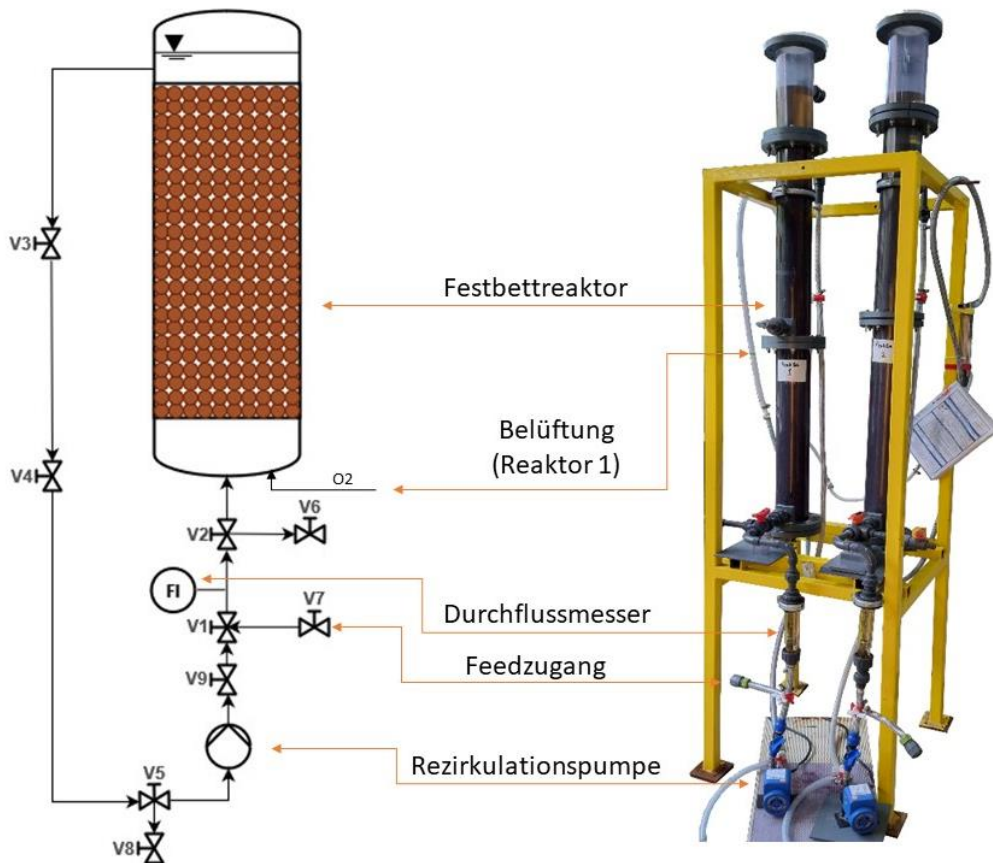


Abbildung 4-6: Fließbild und visuelle Darstellung der Festbettreaktoren nach Umbau zur Etablierung von Nitrifikation und Denitrifikation (Phase 2)

4.2.3.2 Versuchsablauf

Für die Umsetzung der Nitrifikation und Denitrifikation wurden neben dem Konzentrat (wie in 4.2.2.2) Ammoniumsalze in R1 und Essigsäure in R2 zudosiert. Die Versuche wurden in sogenannten Cycles (Zyklen) durchgeführt. Ein Cycle startete mit dem Feed von R1 als Start der Nitrifikation, beinhaltete den Wechsel von R1 zu R2 und endet mit dem Ende des Versuchs in R2 als Ende der Denitrifikation. Ein Cycle mit allen Zu- und Abflüssen ist in Abbildung 4-7 zu sehen, dabei steht Cx stellvertretend für die Cycle-Nummer. Die Probenahmen sind mit einer Pipette gekennzeichnet. Für Reaktor Feed und Reaktor Ende wurden neben der Entnahme der Proben die Parameter pH-Wert, Temperatur, Redoxpotential, elektrischer Leitfähigkeit, gelöster Sauerstoff und Sättigung im Feed-Mischbehälter bzw. im Reaktorkopf gemessen. Zusätzlich wurden diese Parameter für Reaktor Start eine halbe Stunde nach dem Pumpenstart (ohne Probenahme) und Zwischenproben (mit Probenahme) im Reaktorkopf gemessen. Details zu entnommenen Proben sind in Tabelle 4-9 gegeben. Während der gesamten Versuchszeit fanden die Cycles überlappend statt. So startete ein neuer Cycle in R1, während der laufende Cycle von R1 zur R2 wechselte und gleichzeitig der vorherigen Cycle in R2 endete.

Die Gesamtversuchszeit betrug 214 Tage. In Cycle 1 (C1) bis Cycle 29 (C29) wurden die Reaktoren zweimal wöchentlich beschickt mit einer Gesamtversuchslänge von einer Woche. Diese Phase wird als Phase 2a bezeichnet. Die Zeit in der Nitrifikation und Denitrifikation unterschied

sich mit je vier und drei Tagen oder drei und vier Tagen. C1 bis C3 war die Startphase, in der die Ammoniumsalz- und Essigsäurekonzentration langsam gesteigert wurden. Während C1 in R1 gestartet wurde, wurde in R2 eine erste Essigsäure-Dosierung zugefügt, um bereits vor C1 den Reaktor auf anoxisch umzustellen und im Fluid vorhandenes Nitrat aus vorangegangener Versuchsphase zu reduzieren. Zur längeren Aufenthaltszeit der Mikroschadstoffe wurden nach 102 Tagen in C30 bis C44 die Beschickungen auf einmal pro Woche reduziert. Dabei wurden die zugeführten Mengen an Konzentrat und Chemikalien pro Woche beibehalten. Die Gesamtversuchslänge wurde so auf zwei Wochen erhöht. Dies wird als Phase 2b bezeichnet.

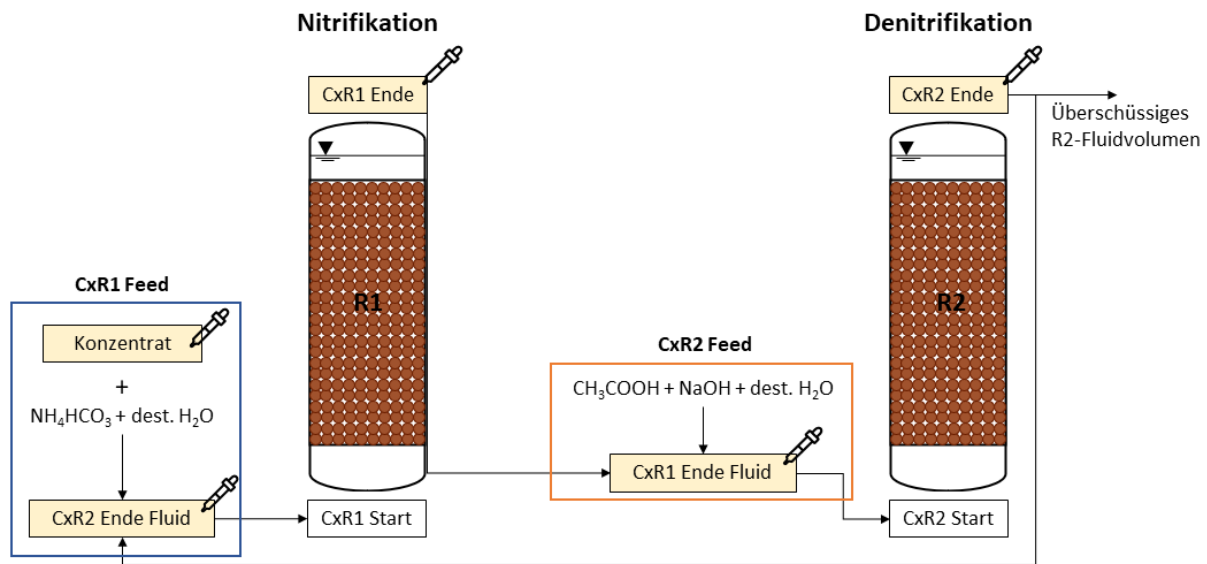


Abbildung 4-7: Schema eines Cycles (Cx) mit Zu-/Abflüssen und Probenahmen (Pipette) unter Nitrifikation und Denitrifikation (Phase 2) in den Festbettreaktoren (modifiziert nach Stricker et al., 2023)

Die Zusammensetzung der Reaktorfluide (Feed) zur Beschickung ist in Tabelle 4-8 beschrieben. Als Ammoniumsalz wurde Ammoniumhydrogencarbonat ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 \geq 98\%$, Carl Roth 7094.1) verwendet. Die Dosierungsmenge wurde, wie in Anhang A beschrieben, über die Stöchiometrie berechnet und basierend auf den gemittelten $\text{NH}_4\text{-N}$ -Daten des Ablaufs der Vorklärung für C1 – C29 festgelegt. Die Berechnung der Essigsäuredosierung ($\text{CH}_3\text{COOH} \geq 95.9\%$, Carl Roth X895.1) ist ebenso in Anhang A gegeben. Über die Zeit der Versuchsphase wurde die Essigsäurekonzentration entsprechend des Reaktorbedarfs angepasst. Bei steigender Dosierung sank der pH-Wert zu stark, weshalb eine pH-Wert Regulierung über die Zugabe von 1 M bzw. 2 M Natronlauge (NaOH, VWR Chemicals 28248.298) ab Cycle 23 eingeführt wurde. Die Dosierungen der Essigsäure und Natronlauge sind in Tabelle A.2-1 in Anhang A angegeben. Zur Beschickung wurde Ammoniumhydrogencarbonat und Essigsäure auf 50 ml deionisiertes Wasser (VE-Wasser) gelöst bzw. verdünnt. Die Natronlauge wurde nach Möglichkeit direkt in die 50 ml VE-Wasser/Essigsäure-Mischung integriert oder nach pH-Wert-Überprüfung direkt dem Feed von R2 zudosiert. Da die Volumina zwischen 4,5 und 8 ml lagen (einmalig 15 ml), ist dieses zusätzliche Volumen im Reaktor für Tabelle 4-8 vernachlässigt.

Tabelle 4-8: Feed-Zusammensetzung für Reaktor 1 (R1) und Reaktor 2 (R2) unter Nitrifikation und Denitrifikation (modifiziert nach Stricker et al., 2023)

Zusammensetzung Reaktorfeed	C1 – C29		C30 – C44	
	R1	R2	R1	R2
Beschickung	2x pro Woche Phase 2a		1x pro Woche Phase 2b	
Zielwert NH₄N in R1 [mg/l]	60	-	120	-
Reaktorfluid [ml]	5300 (aus R2)	5700 (aus R1)	4700 (aus R2)	5700 (aus R1)
Konzentrat [ml]	600 ¹	-	1200	-
VE-Wasser mit NH₄HCO₃/CH₃COOH + NaOH [ml]	50	50	50	50
Gesamtvolumen [ml]	5950	5750	5950	5750
Rezirkulation R2 zu R1 [%]	89		79	

¹ In C1, C2, C7 und C8 wurden wie in vorheriger Versuchsphase nur 500 ml Konzentrat hinzugegeben. Die Menge wurde für C3 – C6 wegen geringen Füllstands gesteigert und ab C9 dauerhaft erhöht, um ein Leerlaufen des Reaktors zu verhindern. Bis C2 wurde Konzentrat 2 verwendet, ab C3 wurde Konzentrat 3 eingesetzt (siehe Tabelle 4-12).

Die Probenvolumina, gemessene Messparameter und Probenbezeichnung sind in der nachfolgenden Tabelle 4-9 aufgelistet. Die durchgeführten Messungen werden in Kapitel 4.3.1 erläutert.

Tabelle 4-9: Beprobungen der Reaktoren mit entnommenen Volumina und gemessenen Parametern

	Wasserchemische Analysen		Absorption	Zentrallabor	Zwischenproben
Kürzel	WA	WA+ (Extra)	Abs	ZL	N
Volumen	50 ml	25 ml	10 ml	12 – 15 ml	10 ml
Parameter	TOC _N , NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P	TC/IC/TN	SAK _{254-550korr}	Mikroschadstoffe	NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N,
Cycles	Alle	C6, C17, C21, C25, ab C29 alle ungeraden	Alle	C6, C9, ab C13 alle	Alle
Proben	R1 Ende R1 Feed R2 Ende R2 Feed (C17-31 ungerade)	R1 Ende R1 Feed R2 Ende R2 Feed	R1 Ende R1 Feed R2 Ende R2 Feed (bis C19)	R1 Ende R1 Feed R2 Ende R2 Feed (verteilt)	R1 und R2 zwischen Beschickungen

Außerplanmäßige Abläufe und zusätzliche Messungen

Aufgrund der Reaktorentleerung bei jeder Beschickung fand hier gleichzeitig ein Backwashing der Reaktoren statt. Bei Bedarf wurde das Fluid über ein 200 µm Sieb gegeben. Aufgrund des Algenwachstums in den Schläuchen von R1, wurde das Fluid aus den Röhren jedes Mal über

ein Sieb gegeben. An den Beschickungstagen 17.06.22, 04.07.22, 01.08.22 und 12.09.22 wurden weitere Stickstoff-Zwischenproben zur Bestimmung der Nitrifikations-/Denitrifikationsgeschwindigkeit entnommen. Zudem kam es zu einzelnen Abweichungen im Versuchsablauf:

- Die Beschickung vom 18.04.2022 wurde auf den 19.04.2022 verschoben, was zu abweichenden Versuchslängen/-rhythmen von C10, C11 und C12 führte. C43 und C44 wurden aufgrund eines Feiertags verlängert.
- Bei C18 kam es zu einem Fehler bei der Feed-Ansetzung, weshalb bei R2 ca. 380 ml fehlten. Dies hatte wegen fehlendem Volumen Auswirkungen auf weitere Cycles in R2 und C20/C22 in R1. Bei C20, C22, C31, C36, C37, C41, C42 und C43 wurden die Beschickungsmengen für R2 aus dem R1 Feed um 20 – 70 ml unterschritten, was bei späteren Cycles aufgrund der knapp bemessenen Probenmengen zurückzuführen ist. Bei C21 fehlten einmalig 130 ml.

4.2.4 Integration des Flockungsüberstands (Phase 3)

4.2.4.1 Aufbau der Festbettreaktoren

Der Versuchsaufbau ist identisch zu der vorangegangenen Phase 2. Für die Beschreibung und das Schaltbild siehe 4.2.3.1 und Abbildung 4-6.

4.2.4.2 Versuchsablauf

Die Beschickung und der Betrieb beider Reaktoren wurde zur Integration des Flockungsüberstands (Phase 3) wie in 4.2.3.2 beschrieben weitergeführt, wobei sich die Feedzusammensetzung von R1 unterschied. Hier wurde der Flockungsüberstand integriert. Der Überstand wurde alle zwei Wochen, wie in 4.1.4 beschrieben, hergestellt und bis zu 9 Tage gelagert, um für zwei aufeinander folgende Beschickungen eingesetzt zu werden. Die Beschickung selbst fand einmal die Woche statt (vgl. C30 - C44 in Phase 2). Es wurden weiterhin zweimal wöchentlich Zwischenproben entnommen. Zur Differenzierung zu vorangegangenen Cycles wurde in dieser Versuchsphase die Bezeichnung „Combined Cycles (CC)“ für CC1 bis CC24 genutzt. Die Gesamtzeit dieser Versuchsphase betrug 177 Tage.

Zur Anpassung der Feedzusammensetzung von R1 wurde das Verhältnis aus Konzentrat und Flockungsüberstand zu Volumen aus R2 so gewählt, dass eine vergleichbare Mikroschadstoffmenge pro Woche zugeführt wurde. Die Menge an Ammoniumhydrogencarbonat wurde unter Berücksichtigung der Ammonium-Stickstoffkonzentration im Überstand angepasst. Für R2 wurden die Essigsäure- und Natronlauge-Mengen nach Bedarf angepasst. Die jeweiligen Volumina sind nachfolgend in Tabelle 4-10 gezeigt.

Die Beprobung wurde vergleichbar zur vorangegangenen Versuchsphase durchgeführt (siehe 4.2.3.2). Für die gesamte Versuchsphase wurden bei allen Cycles für R1 Feed, R1 Ende, R2 Feed, R2 Ende, Konzentrat und Flockungsüberstand Proben für WA, ZL und Abs, wie in Tabelle 4-9 angegeben, entnommen. Bei jedem ungeraden Cycle wurde eine WA+ Probe entnommen, ab Cycle CC4 wurde hierfür kein extra Probenvolumen entnommen. Zu jeder Beschickung und

den Zwischenproben wurden pH-Wert mit Temperatur, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit, gelöster Sauerstoff und Sättigung in allen Proben und zum Reaktor Start gemessen.

Tabelle 4-10: Feed-Zusammensetzung für Reaktor 1 (R1) und Reaktor 2 (R2) unter Integration des Flockungsüberstands (Phase 3)

Zusammensetzung Reaktorfeed	CC1 – CC24	
	R1	R2
Beschickung	1x pro Woche Phase 3	
Zielwert NH₄N in R1 [mg/l]	120	-
Reaktorfluid [ml]	4400 (aus R2)	5700 (aus R1)
Konzentrat [ml]	1000	-
Flockungsüberstand [ml]	500	
VE-Wasser mit NH₄HCO₃/CH₃COOH + NaOH [ml]	50	50
Gesamtvolumen [ml]	5950	5750
Rezirkulation R2 zu R1 [%]	74	

Außerplanmäßige Abläufe und zusätzliche Messungen

Neben einem kurzen Stromausfall und fehlendem Fluidvolumen für R2 Feed (10 – 70 ml) in CC4, CC5, CC20 und CC23 haben keine außerplanmäßigen Abläufe stattgefunden. Das Fluid aus den Schläuchen von R1 wurde wegen Algenwachstum regelmäßig bei der Reaktorentleerung über ein 200 µm Sieb gefiltert. Für die anderen Fluide fand dies nur nach Bedarf statt.

4.2.5 Abwasserzusammensetzung - Konzentrate

Für die Beschickung der Festbettreaktoren wurde Konzentrat über eine Nanofiltrationsanlage hergestellt. Die Vorgehensweise und Chargen-Eigenschaften sind nachfolgend gezeigt.

4.2.5.1 Konzentratherstellung

Für jede Konzentrat-Charge wurden 700 l aus dem Ablauf der Nachklärung des Klärwerks B entnommen. Das Abwasser wurde mit einer Nanofiltrationspilotanlage aufkonzentriert. Die Membran ist vom Typ NF270-2540 (*Dow Filmtec™*) in Bauart Spiralwickelmodul. Die Versuchsanlage ist in Abbildung 4-8 und Details zum Membranmodul sind in Tabelle 4-11 zu sehen.

Tabelle 4-11: Eigenschaften der verwendeten Membran NF270-2540

Parameter	Wert
Membrantyp¹	Polyamid-Dünnschicht-Verbundwerkstoff
Aktive Membranfläche¹	2,6 m ²
Molecular Weight Cut Off²	200 – 400 Da
Porengröße Vorfilter	20 µm und 1 µm

¹ Product Information Sheet by DOW; ² Mohammad et al. (2015), Yusoff et al. (2017)

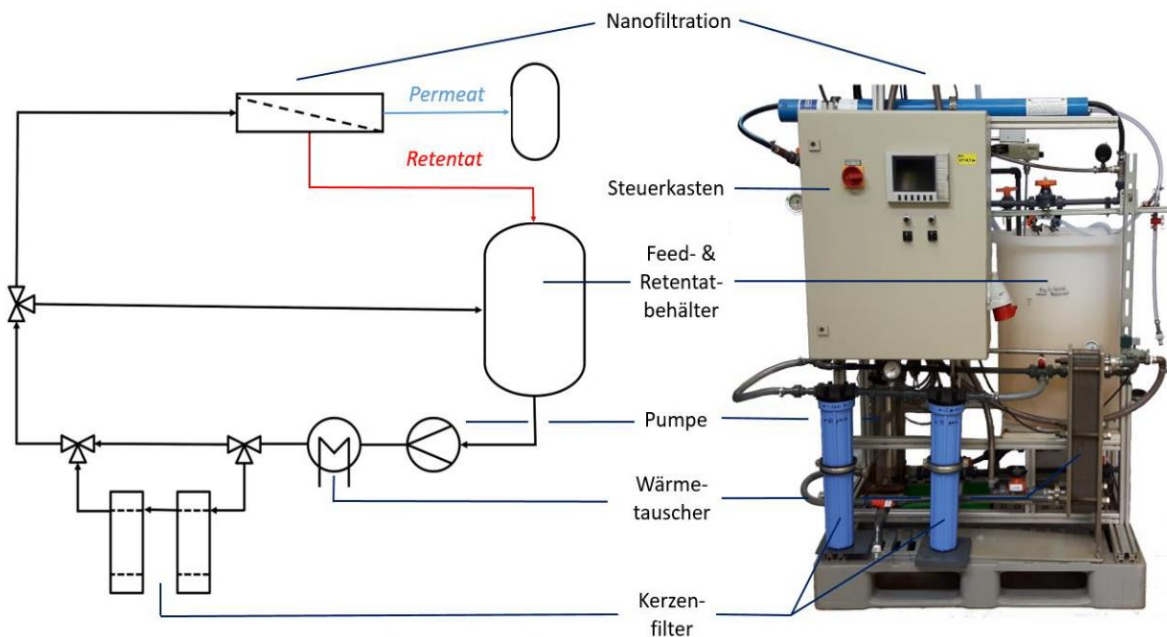


Abbildung 4-8: Nanofiltrationsanlage zur Konzentratherstellung (Büning, 2021)

Das Gesamtvolumen von 700 l wurde auf ca. 30 l reduziert. Ziel war eine Erhöhung der Absorption bei 254 nm (SAK_{254}) um den Faktor zehn. Die Nanofiltrationsanlage wurde mit einem Cross-Flow-Volumenstrom von 450 – 460 l/h bei einem Druck von 5 bar betrieben. Während das Permeat aus dem System geleitet wurde, wurde das Retentat zurückgeführt, um die Konzentration der Schadstoffe zu erhöhen. Zur wasseranalytischen Charakterisierung wurden der Ablauf der Nachklärung (als Zulauf), der Permeat- und der Retentatstrom zum Start und zum Ende des Versuchs sowie das erzielte aufkonzentrierte Retentat, als Konzentrat, beprobt. Während des Versuchs wurden stündlich eine Probe des Permeats und des Retentats entnommen, um die Absorption, den pH-Wert mit Temperatur und die Leitfähigkeit zu messen. Des Weiteren wurden Prozessparameter wie Durchfluss, Druck und Temperatur abgelesen und die Durchflussmengen von Permeat und Retentat bestimmt.

Nach Abegglen und Siegrist (2012) fallen bei aktuellen Ausbeuten von Nanofiltrationsprozessen 10 – 25 % Konzentrat/Retentat an, das weiterbehandelt oder entsorgt werden muss. Mit einem Restvolumen von ca. 4 % ist das Konzentrat dieser Studie im Vergleich stärker aufkonzentriert. Die Versuche dieser Studie können daher auch als Maßnahmen zur Konzentratbehandlung betrachtet werden.

4.2.5.2 Konzentrat-Chargen und Versuchsphasen

Für die Versuchsphasen wurden unterschiedliche Konzentrate eingesetzt. In Tabelle 4-12 sind die drei Konzentrate mit Einsatzzeitraum und gemittelten wasserchemischen Eigenschaften gezeigt, die in den Hauptversuchen zum Einsatz kamen. Konzentrate aus Vorversuchen sind nicht aufgeführt. Die Abwasserbeprobung des Ablaufs der Nachklärung fand einen Tag vor der Aufkonzentrierung statt.

Tabelle 4-12: Versuchszeiträume und wasserchemische Eigenschaften der Konzentrate zur Besichtigung der Festbettbioreaktoren als Mittelwerte mit Standardabweichung

Konzentrat-Name	Konzentrat-1 (n = 22 n = 20) ¹	Konzentrat-2 (n = 44 n = 33) ¹	Konzentrat-3 (n = 25)
Versuchsphase	Vorversuche, Phase 1	Phase 2 (a und b)	Phase 3
Herstellungsdatum	17.08.2021	02.02.2022	01.09.2022
Zeitraum	07.09.2021 – 14.03.2022	21.03.2022 – 28.09.2022	04.10.2022 – 29.03.2023
pH-Wert [-]	8,15 ± 0,14	8,03 ± 0,19	8,02 ± 0,19
Temperatur [°C]	9,39 ± 1,49	10,4 ± 1,80	8,96 ± 0,91
Leitfähigkeit [mS/cm]	4,02 ± 0,06	4,09 ± 0,08	3,79 ± 0,04
Redoxpotential [mV]	-80 ± 6,3	-73 ± 8,9	-73 ± 10
TOC _N [mg/l] ²	214 ± 18,6	192 ± 14,9	150 ± 9,2
NO ₃ -N [mg/l]	8,66 ± 1,54	18,3 ± 2,59	10,7 ± 1,19
NO ₂ -N [mg/l]	0,08 ± 0,04	0,18 ± 0,19	0,03 ± 0,02
NH ₄ -N [mg/l]	1,7 ± 0,99	1,1 ± 0,93	0,44 ± 0,40
PO ₄ -P [mg/l]	1,12 ± 0,30	1,81 ± 0,16	0,41 ± 0,27
SAK ₂₅₄ [1/m]	414 ± 8,3 ³ 551 ± 11,7 ⁴	443 ± 12,1	375 ± 11,7
SSK _{254,korr} [1/m]	-	428 ± 11,5	363 ± 11,8

¹ Mehr Messungen für die Direktmessmethoden (siehe 4.3); ² TOC gemessen als NPOC, siehe Tabelle 4-14; ³ Werte aus unverdünnt gemessenen Proben (n = 18); ⁴ Proben aus verdünnten Proben (n = 6)

4.3 Analytische Methoden

Die institutsintern gemessenen wasserchemischen/–physikalischen Parameter sind in 4.3.1 aufgeführt, die im Zentrallabor der TUHH durchgeführte Mikroschadstoffanalytik in 4.3.2 und die bei Eurofins durchgeführten mikrobiologischen Analysen in 4.3.3.

4.3.1 Wasserchemische und -physikalische Parameter

Die wasserschemischen/-physikalischen Parameter, nachfolgend nur noch wasserchemisch benannt, sind in zwei Gruppen zu unterteilen: Direktmessung mit einer Sonde (siehe Tabelle 4-13) und weitere wasserchemische Parameter, die nach Standards mit Hilfe bestimmter Messgeräte/-verfahren vorgenommen wurden (siehe Tabelle 4-14). Die Relevanz der Parameter wird nachfolgend erläutert.

Tabelle 4-13: Wasserchemische Messparameter – Direktmessmethoden per Sonde

Messparameter	Einheit	Messgerät (Hersteller)
pH-Wert	-	Multi 340i (WTW) mit SenTix® 41 Sonde;
Temperatur	°C	inoLab® Multi 9620 (WTW) mit SenTix® 980 Sonde
Redoxpotential	mV	Multi 340i (WTW) mit SenTix® 41 Sonde
Leitfähigkeit	µS/cm	LF 191 (WTW) mit LA 1/T-Sonde; inoLab® Multi 9620 (WTW) mit TetraCon® 925 Sonde
Gelöster Sauerstoff (DO)	mg/l	HQ40D (Hach) mit LDO101 Sonde
Sättigung	%	

pH-Wert: Gibt die Menge an Wasserstoff-Ionen in einem Gewässer an. Da biologische Prozesse meist auf einen pH-Bereich von 6 – 9 limitiert sind, ist es ein entscheidender Parameter für die biologische Abwasserbehandlung und die Einleitung geklärter Abwässer in die Vorfluter. Der erlaubte pH-Bereich liegt hier häufig bei 6,5 – 8,5. (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014)

Redoxpotential: Auch Oxidations-Reduktions-Potential (ORP) genannt, identifiziert nicht einzelne Ionen, sondern den Gesamtzustand einer Flüssigkeit, wobei ein positives OPR für oxidierende und ein negatives für reduzierende Bedingungen steht (Myers, 2019). Es ist eine Alternative für Bioreaktoren, in denen der gelöste Sauerstoff nicht gemessen werden kann. ORP kann vom pH-Wert und Mineralienkonzentrationen beeinflusst werden (Kato et al., 2015).

Elektrische Leitfähigkeit: Steht für die Menge an gelösten Ionen in einer Flüssigkeit und kann einen Rückschluss auf den Salzgehalt liefern. Die elektrische Leitfähigkeit kann anstelle der gesamten gelösten Feststoffe gemessen werden. (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014)

Gelöster Sauerstoff (DO) und Sättigung: Da Mikroorganismen ihr Verhalten bei unterschiedlichen Sauerstoffbedingungen (aerob, anaerob) ändern, ist der gelöste Sauerstoff ein wichtiger Parameter für aerobe Prozesse wie dem Belebtschlammverfahren (Kato et al., 2015). Der Parameter Sättigung wird bei der genutzten Sauerstoffsonde im Bereich von 1 – 200 % äquivalent zu 0,1 – 20 mg/l DO gemessen (HACH LANGE GMBH, 2009).

Tabelle 4-14: Wasserchemische Messparameter – Messmethoden und genutzte Geräte

Messparameter	Einheit	Methode	Messgerät (Hersteller)
NPOC (TOC_N)	mg/l	Direktmessmethode DIN EN 1484	Multi N/C 3000 (Analytik Jena)
TOC (TOC_{Diff})	mg/l	Differenzenmethode DIN EN 1484	
TIC	mg/l		
DOC	mg/l	Gefiltert TOC _N oder TOC _{Diff} ; gefiltert mit 2,5 µm Papierfilter (Whatman 42)	
TN_b	mg/l	DIN EN 12260 mit Chemodetektor	
CSB	mg/l	LCK 114 Küvettentest (Hach) für 150 – 1000 mg/l	Labor-Spektralphotometer DR 3900 (Hach Lange GmbH)
NH₄-N	mg/l	Nach DIN 38406-5; gefiltert mit 2,5 µm Papierfilter (Whatman 42)	UV-VIS Spektrophotometer V-550 (Jasco); Cadas 30 Spectrophotometer (Dr Lange)
NO₃-N	mg/l	DIN 38405-9; gefiltert mit 2,5 µm Papierfilter (Whatman 42)	
NO₂-N	mg/l	DIN EN 26777; gefiltert mit 2,5 µm Papierfilter (Whatman 42)	
PO₄³⁻-P	mg/l	DIN EN ISO 6878; gefiltert mit 2,5 µm Papierfilter (Whatman 42)	
Trübung	NTU	Optisch als nephelometrische Trübung	Turbidimeter 2100 P (Hach)
TSS/abfiltrierbare Stoffe (β_A)	mg/l	Filtration mit 1,2 µm Glasfaserfilter (Rotilab® Typ CR261, Roth) oder Papierfilter (Whatman 41 und 42) und Trocknung bei 105 °C in Trockenwaage nach DIN 38409-2	Moisture Analyzer MA 30 (Sartorius)
Glührückstand der abfiltrierbaren Stoffe (β_{GA})	mg/l	Verbrennung des TSS-Filters bei 500 °C nach DIN 38409-2	Muffelofen MR 170 E (Heraeus), Analysewaage A 200 S (Sartorius)
SAK₂₅₄	1/m	DIN 38404-3	UV-VIS Spektrophotometer V-550 (Jasco)
SSK_{254,korr}	1/m	DIN 38404-3	
SO₄²⁻-Ionen	mg/l	LCK 153 Küvettentest (Hach) für 40 – 150 mg/l	Labor-Spektralphotometer DR 3900 (Hach Lange GmbH)
Cl⁻-Ionen	mg/l	Teststreifen 30 – 600 ppm Cl ⁻	Quantilab® (Hach)

Kohlenstoffe und CSB: Kohlenstoffe umfasst neben TOC (siehe 2.2.1), den anorganischen Kohlenstoff IC (Inorganic Carbon) und den gesamten Kohlenstoff TC (Total Organic Carbon). In der Abwasseraufbereitung wird häufig der CSB (siehe 2.2.1) zur Überwachung des Aufbereitungsprozesses bestimmt (Dubber & Gray, 2010). Da die CSB-Methode toxische Chemikalien benötigt, wird TOC als alternativer Parameter herangezogen (Kaleß, 2018). Zwischen TOC und CSB ist ein Zusammenhang zu sehen, weshalb TOC den CSB für Routinemessungen ersetzen kann (Dubber & Gray, 2010). Durch Variation in Abwasserzusammensetzung und angewandter Prozesse ist allerdings kein konstanter Umrechnungsfaktor gegeben (Dubber & Gray, 2010; Kaleß, 2018).

TOC kann nach DIN EN 1484 über die Differenzenmethode bestimmt werden. Es werden TC und IC gemessen und TOC aus der Differenz berechnet: $TOC = TC - IC$. Ergebnisse nach dieser Methode werden als TOC_{Diff} bezeichnet. Als Alternative kann TOC als Direktmessmethode über NPOC (Non Purgeable Organic Carbon) bestimmt werden; in dieser Arbeit als TOC_N angegeben. Hierfür wird die Probe angesäuert, IC als CO_2 ausgeblasen und anschließend NPOC bestimmt. Es gilt $TOC = POC + NPOC$, wobei POC (Purgeable Organic Carbon) der ausblasbare organische Kohlenstoff ist. Die Direktmessmethode soll für Abwässer mit $IC \geq TOC$ angewandt werden, um Fehler zu minimieren (DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2019). Bei kommunalem Abwasser kann POC vernachlässigt werden, woraus sich für diese Arbeit die Annahme ergibt: $NPOC = TOC$ bzw. $TOC_N = TOC_{Diff}$ (Florescu et al., 2013).

Der gelöste organische Kohlenstoff DOC kann über die Direktmessmethode oder die Differenzenmethode nach Filtration über einen $0,45 \mu m$ Membranfilter gemessen werden (DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2019). Analog zum TOC wird der DOC entsprechend als DOC_N oder DOC_{Diff} bezeichnet. In dieser Arbeit wurden die DOC-Proben abweichend mit einem $2,5 \mu m$ Papierfilter gefiltert. In Tabelle 4-15 sind die prozentualen Anteile an CSB und TOC für die unterschiedlichen Größenklassen der Dispersitäten auf Grundlage gemittelter Werte aus unterschiedlichen Kläranlagen gezeigt (Klopp & Koppe, 1990). Danach hat die Auswahl einer anderen Filtergröße den Einfluss, ob nur kolloidale oder auch ein kleiner Anteil der suprakolloidalen Partikel mit in den DOC hineinzählt. Im Anbetracht der geringen Größenunterschiede und der schwankenden prozentualen Verteilungen (Klopp & Koppe, 1990) wird angenommen, dass der Unterschied durch den Filter vernachlässigbar gering ist.

Tabelle 4-15: Typische Aufteilung organischer Inhaltsstoffe kommunalen Rohabwassers nach Dispersität (modifiziert nach Klopp & Koppe, 1990)

Bezeichnung	Dispersionsbereich [μm]	CSB [%]	TOC [%]
Absetzbar	> 100	34	31
Suprakolloidal	1 – 100	26	24
Kolloidal	0,08 – 1	15	14
Löslich	< 0,08	25	31

Stickstoffe: Zu den Stickstoffparametern zählt der Gesamtstickstoff TN_b (Total Nitrogen) sowie die anorganischen Stickstoffe Nitratstickstoff NO_3-N , Nitritstickstoff NO_2-N und Ammoniumstickstoff NH_4-N . TN_b beinhaltet neben den anorganischen Stickstoffen auch Ammoniak (NH_3) sowie organisch gebundene Stickstoffe, wobei Ammoniak und Ammonium in Abhängigkeit des pH-Werts im Gleichgewicht stehen (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Elementarer gelöster Stickstoff wird nicht erfasst (DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2003).

Phosphate: Als biologisch verfügbare, gelöste Form sind Orthophosphate von besonderem Interesse und werden als $PO_4^{3-}P$ gemessen. Sowohl organisch gebundenes Phosphat sowie sehr langsam hydrolysierbare Polyphosphate sind in der Abwasseraufbereitung von geringerem Interesse und werden hier nicht weiter betrachtet. (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014)

Trübung und Gesamtsuspendierte Stoffe (TSS): Feine Partikel im Abwasser können als Trübung wahrgenommen werden und über Streulichtmessungen bestimmt werden. Der Wert der Trübung korreliert stark mit dem Wert der Gesamtsuspendierten Stoffe (TSS) sowie mit mikrobiellen Keimen (Gujer, 2007). Der TSS-Wert, auch abfiltrierbare Stoffe β_A genannt, wird nach DIN 38409-2 berechnet (DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 1987):

$$\beta_A = \frac{m_T}{V_P} \cdot f; m_T = m_b - m_a \quad (8)$$

β_A = abfiltrierbare Stoffe [mg/l]; m_T = Trockenmasse [g]; V_P = Volumen der filtrierten Probe [l]

m_a = Masse des Filters [g]; m_b = Masse des Filters mit abfiltrierter Trockenmasse [g]

$f = 1000$ mg/g als Umrechnungsfaktor

Durch das Verglühen des Filters bei 500 °C kann aus den abfiltrierbaren Stoffen der Anteil an zurückbleibender Masse als Glührückstand β_{GA} nach DIN 38409-2 ermittelt werden (DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 1987):

$$\beta_{GA} = \frac{m_G}{V_P} \cdot f; m_G = m_c - m_t \quad (9)$$

β_{GA} = Glührückstand der abfiltrierbaren Stoffe [mg/l]; m_G = Glühmasse [g];

V_P = Volumen der filtrierten Probe [l]; m_t = Masse des Porzellantieglers [g];

m_c = Masse des Porzellantieglers mit der Glühmasse [g]; $f = 1000$ mg/g als Umrechnungsfaktor

Spektraler Absorptionskoeffizient SAK_{254} und Spektraler Schwächungskoeffizient $SSK_{254,korr}$:

Durch die UV Absorption bei einer Wellenlänge von 254 nm (SAK_{254} oder UV_{254}) kann qualitativ die Anwesenheit aromatischer, organischer Komponenten in natürlichen Wässern gemessen werden (Myers, 2019; Thomas et al., 2017). SAK_{254} kann auch zur Quantifizierung von TOC und CSB in Wasser und Abwasser herangezogen werden (Dobbs et al., 1972; Thomas et al., 2017). Ebenso ist SAK_{254} ein geeigneter Überwachungsparameter für die Elimination von organischen Mikroschadstoffen in Aktivkohle-Adsorptionsprozessen (Altmann et al., 2016).

Für jede Absorptionsmessung wurden 3 ml Probe in eine Quarzküvette (Typ 100 QS, Hellma Analytiscs) gegeben und mit de-ionisiertem Wasser als Nullprobe verglichen. Jede Messung ist der Mittelwert zweier Messzyklen. Zunächst wurde im Wellenlängenbereich 200 – 300 nm gemessen. Ab 02/2022 wurde der Bereich auf 200 – 600 nm erweitert, um nach DIN 38404-3 neben dem spektralen Absorptionskoeffizienten SAK_{254} auch den spektralen Schwächungskoeffizienten $SSK_{254,korr}$ mit einer Trübungskorrektur zu berücksichtigen. Nach DIN 38404-3 wurden zunächst alle Proben unverdünnt gemessen. Mit steigenden Extinktionswerten lagen die Daten außerhalb der zulässigen Messgerätespezifikation. Deshalb wurden die Proben ab 02/2022 zunächst als ein Teil Probe zu einem Teil VE-Wasser (1:1), und ab 03/2022 als ein Teil Probe zwei Teilen VE-Wasser (1:2), verdünnt gemessen, um nach DIN 38404-3 unter der Extinktion von 2 zu liegen. Über der Messgerätespezifikation liegende Konzentrat-Messdaten vor 02/2022 wurden anhand von Vergleichsmessungen nachträglich extrapoliert. (DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2005)

Der gemessene Extinktionswert kann nach DIN 38404-3 in SAK_{254} umgerechnet werden (DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2005):

$$SAK_{254} = \frac{A(\lambda)}{d} \cdot f \quad (10)$$

A = Extinktion der Wasserprobe bei Wellenlänge λ in Nanometer (nm);

d = optische Weglänge der Küvette [mm]; f = Umrechnungsfaktor für spektrale Absorption in m ($f = 1000$)

Die Trübung einer Wasserprobe kann durch die Messung der Extinktion bei 550 nm korrigiert werden. Der korrigierte, spektrale Schwächungskoeffizient $SSK_{254,korr}$ ergibt sich aus der Messung der Absorption bei 254 nm und 550 nm (DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2005):

$$SSK_{254,korr} = \frac{(A_{254} - A_{550})}{d} \cdot f \quad (11)$$

A = Extinktion der Wasserprobe bei Wellenlänge bei 254 und 550 in Nanometer (nm)

d = optische Weglänge der Küvette [mm]; f = Umrechnungsfaktor für spektrale Absorption in m ($f = 1000$)

Neben der Trübungskompensation über $SSK_{254,korr}$ kann auch eine nephelometrische Trübungsmessung herangezogen werden. Generell sind beide gleichermaßen geeignet. Jedoch wird bei beiden Methoden der Einfluss der Streuung nicht mit berücksichtigt. Abbildung 4-9 zeigt die Abschwächung eines Lichtstrahls durch Absorption und Streuung. Um auch die Streuung zu berücksichtigen, müsste ein probenspezifischer Skalierungsfaktor durch Messung von gefilterten zu ungefilterten Proben ermittelt werden. (Gath & Rodenberg, 2019)

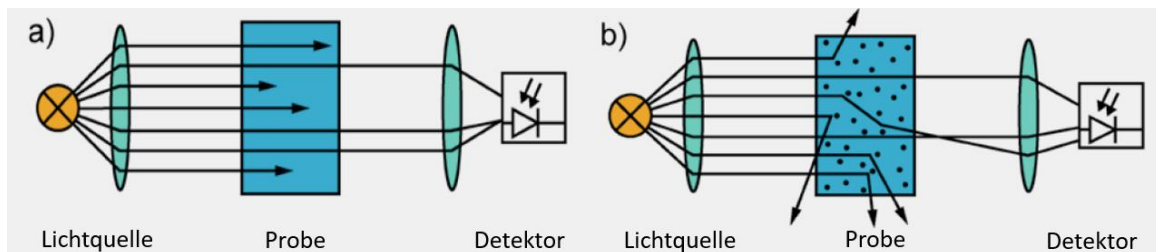


Abbildung 4-9: Lichtstrahlabschwächung durch Absorption (a) und Streuung (b) (modifiziert nach Gath & Rodenberg, 2019)

Sulfat- und Chlorid-Ionen: Wurden für die Fällungs-/Flockungsprozesse gemessen, um den Eintrag an Sulfat- und Chloridionen durch das Flockungsmittel zu ermitteln.

4.3.2 Mikroschadstoffanalysen – LC-MS/MS

Die Messungen der Mikroschadstoffanalyse wurden im Zentrallabor an der TUHH nach der Methode M03.026 in einer LC-MS/MS (Sciex QTrap 5500) durchgeführt (Stahl & Frerichs, 2019). Die Methode umfasst eine Summe von 13 Schadstoffen aus dem Bereich der Arzneimittel, Pestizide und einen Süßstoff. Die Schadstoffauswahl wurde im Rahmen der Dissertation von Dr.-Ing. Bastian Büning auf Basis einer Vielzahl von Eigenschaften (wie Ökotoxizität, unzureichender Rückhalt in konventionellen Kläranlagen, unzureichende Elimination durch

bereits etablierte vierte Reinigungsstufen (Ozonung/Aktivkohle) sowie physiko-chemische Eigenschaften und analytische Bestimmbarkeit) getroffen (Büning, 2021; Büning et al., 2018). Die Schadstoffe und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 4-16 aufgeführt.

Tabelle 4-16: Auswahl der analysierten Mikroschadstoffe mit der entsprechenden Einordnung sowie Eigenschaften wie Molekulargewicht und chemische Formel. Alle Werte sind der ChemSpider Datenbank der The Royal Society of Chemistry entnommen (modifiziert nach Stricker et al., 2023)

Typ	Aktive Substanz	Kürzel	Klassifikation	Molekulargewicht [g/mol]	Chemische Struktur	Log K _{ow} [-]	LOQ [$\mu\text{g/l}$] ¹
Arzneimittel	Bezafibrat	BEZ	Lipidsenker	361,8	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₄	3,46	0,10 0,20 0,50
	Carbamazepin	CMP	Antiepileptikum	236,3	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	2,67	0,10 0,20
	Carbamazepin 10,11-epoxid	CMP-10,11	Metabolit von Carbamazepin	252,3	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	-	0,10
	Diclofenac	DIC	Schmerzmittel/Entzündungshemmer	296,1	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	4,06	0,20 0,50 1,0
	Gabapentin	GBP	Antiepileptikum	171,2	C ₉ H ₁₇ NO ₂	1,19	0,20 0,50
	Ibuprofen	IBU	Entzündungshemmer	206,3	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	3,72	1,0 2,0 5,0
	Iomeprol	IOM	Röntgenkontrastmittel	777,1	C ₁₇ H ₂₂ I ₃ N ₃ O ₈	-3,08	0,20 0,50 1,0 2,0 5,0
	Metoprolol	MET	Betablocker	267,4	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	1,79	0,10 0,50 ²
	Sulfamethoxazol	SMX	Antibiotikum	253,3	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	0,89	0,10
Süßstoff	Cyclamat	CYC	Künstlicher Süßstoff	178,2	C ₆ H ₁₂ NSO ₃	0,98	0,10 0,20
Pestizid	Mecoprop	MEC	Herbizid	214,6	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	2,84	0,10 0,20 0,50
	Terbutryn	TER	Biozid	241,4	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	1,28	0,01 0,02 0,05 0,10 0,20
	Triclosan	TRI	Biozid	289,5	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	5,17	0,20 0,50 1,0

¹ Unterschiedliche LOQ je nach Qualifizierung des Proben-Batches ² zwei Versuche in Phase 3

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

In der Analytik werden Nachweis- und Bestimmungsgrenze unterschieden. Bei der Nachweisgrenze (LOD = limit of detection) handelt es sich um die kleinste nachweisbare Konzentration (Kromidas, 2011). An der Nachweisgrenze können wegen Messwert- und Blindwertstreuung nur in der Hälfte der Fälle Analysenwerte erhalten werden, die anderen 50 % sind Blindwerte (Schwedd, 2008). Bei der Bestimmungsgrenze (LOQ = limit of quantification) wird die kleinste quantifizierbare Konzentration unter Berücksichtigung vorgegebener Präzision und Richtigkeit

angegeben (Kromidas, 2011). Hier kann mit einer Sicherheit von 99,7 % der Messwert vom elektronischen Rauschen (Störpegel) unterschieden werden (Schwedt, 2008). Für die in dieser Arbeit angewandte Methode der LC-MS/MS wurden alle Proben 1:10 verdünnt gemessen, sodass der LOQ der Probe dem 10-fachen des LOQ des kleinsten Standards entspricht. Zur Ermittlung der Eliminationsgrade (siehe 4.4) wird bei Proben $< \text{LOQ}$ der Mindesteliminationsgrad als Worstcase-Annahme angegeben, errechnet mit dem LOQ der Probe.

Prinzip der LC-MS/MS

Die LC-MS/MS ist eine Kombination aus einer Flüssigchromatographie (HPLC) mit einem nachgeschalteten Tandemmassenspektrometer (MS/MS). Die zu analysierenden Stoffe, z.B. Mikroschadstoffe, werden zunächst mit einer HPLC-Gradientenmethode aufgetrennt (Stahl & Frerichs, 2019). Dabei erfolgt eine Stofftrennung anhand der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Bindungsaffinität der Einzelsubstanzen an der Trennsäule als stationäre Phase oder dem flüssigen Eluenten als mobile Phase (Gey, 2021). Anschließend werden die getrennten Probenmoleküle im Massenspektrometer, hier eine Elektronenstoßionisation (ESI), ionisiert und in positiv bzw. negativ geladene gasförmige Ionen umgewandelt (Gey, 2021). Es können dabei sowohl negative (ESI-) als auch positiv geladene Ionen (ESI+) gleichzeitig analysiert werden (Stahl & Frerichs, 2019). Die Kopplung mehrerer Massenspektrometer erlaubt verschiedene Trennoptionen nach dem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) (Gey, 2021). Im Tandemmassenspektrometer befinden sich drei Quadrupole (Triple-Quadrupol). Im ersten (Q1) und im dritten Quadrupol (Q3) findet eine Stofftrennung bzw. Fragmentierung statt, während der zweite Quadrupol als Stoßkammer bzw. Reaktionszone fungiert, wie in Abbildung 4-10 dargestellt. Die im Q1 getrennten Stoffe werden in Q2 durch Inertgas energetisch aufgeladen, sodass einzelne Ionen in einer weiteren Fragmentierung in Q3 mit höherer Empfindlichkeit registriert werden können (Gey, 2021).

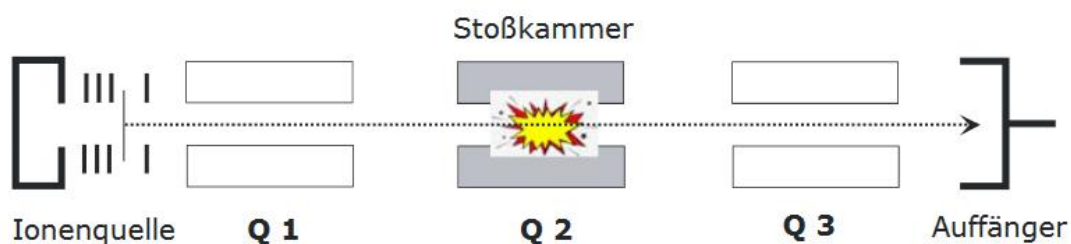


Abbildung 4-10: Schematische Darstellung eines Tandemmassenspektrometers mit Triple-Quadrupol (Gey, 2021)

Mikroschadstoffanalyse an Festbettproben

Zur Messung der Mikroschadstoffkonzentrationen, die über die Gesamtlaufzeit der Reaktoren am Festbett adsorbierten, wurden Festbettproben beim Abbau des Reaktors entnommen. Die Reaktoren wurden in vier Zonen unterteilt (siehe Abbildung 4-11). Zone 1 ist der Sumpf des Reaktors, während Zone 2 bis 4 vom Feed-Einlass bis zum Ende des Festbetts aufsteigend nummeriert sind. Die Zonen wurden entnommen und jeweils durchmischt, um eine repräsentative Probe zu erhalten.

Die Proben wurden im Zentrallabor nach einer individuell entwickelten Vorgehensweise aufbereitet, bevor die Mikroschadstoffe über LC-MS/MS nach Stahl und Frerichs (2019) bestimmt wurden. Zur Probenaufbereitung wurden die Festbettproben (Blähton mit Biofilm) gefriergetrocknet und gemahlen. Anschließend wurden 5 g Probe eingewogen, mit Methanol geschüttelt, im Ultraschallbad für fünf Minuten gelöst und zentrifugiert. Der Überstand wurde abgenommen und in einem Headspace-Gefäß gesammelt. Diese Vorgehensweise wurde ein zweites Mal mit Methanol wiederholt und abschließend mit einem Methanol-Wasser-Gemisch (v4:1). Das Volumen der drei Überstände wurde mit Druckluft auf 1 ml abgepustet, mit 5 ml Dest.-Wasser aufgefüllt und über einen 0,45 µg Spritzenfilter gefiltert.

Als Referenz der Messung wurde eine Matrix-Kalibrierung durchgeführt, indem Blähton-Blindproben mit sieben verschiedenen Schadstoffkonzentrationen gespiked und auf dieselbe Probenvorbereitungsart aufbereitet wurden. Eine doppelte Probenaufbereitung wurde durchgeführt. Geringe Mengen an Analyten in den Blindproben wurden bei der Berechnung der Ergebnisse bereits berücksichtigt.

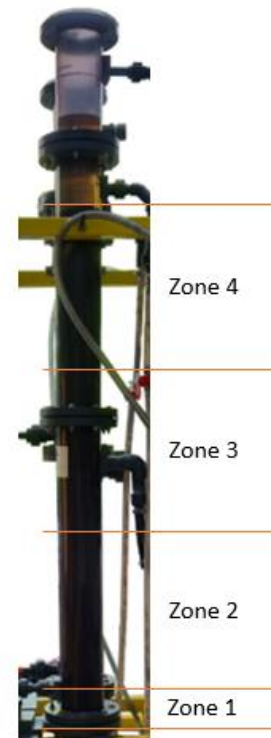


Abbildung 4-11: Zonen zur Festbettentnahme

4.3.3 Mikrobiologische Messungen – 16S Analysen

Die 16S Analyse ist eine Gensequenzierungsmethode zur Bestimmung der taxonomischen Verteilung einer Probe basierend auf dem 16S rRNA Gen, das hoch-variabel und hoch-konservierte Bereiche aufweist (Petermann, 2021). Hierfür wurden Proben am Ende der Gesamtversuchszeit in vier Bioreaktor-Zonen (siehe 4.3.2) entnommen. Je Reaktor/Zone wurde eine DNA-Extraktion am Institut für Technische Mikrobiologie (TUHH) durchgeführt. Für die Extraktion aus dem Biofilm wurde das DNeasy® PowerBiofilm® Kit (Qiagen) eingesetzt. Die Ausbeute der DNA-Extraktion wurde photometrisch über den NanoDrop 2000 (Thermo Fisher) bestimmt (Tabelle 4-17). Die extrahierte DNA wurde eingefroren und an Eurofins Genomics zur Analyse verschickt. Die Analyse erfolgte als 16S rRNA Markergen Mircobiom Analyse für Bakterien mit der Target-Region V3-V4. Für den Report sind die Ergebnisse des Datenbank-Abgleichs mit normalisiertem, prozentuaalem Anteil, taxonomischen Einheiten (OTU) und Klassifizierung angegeben. Dabei wird je nach Spezifität der taxonomischen Einheiten in Reich (kingom; k), Abteilung (phylum; p), Klasse (class; c), Ordnung (order; o), Familie (family; f), Gattung (genus; g) und Art (species; s) unterschieden (Grote & Antranikian, 2006).

Tabelle 4-17: DNA-Ausbeute je Reaktor und Zone nach Extraktion gemessen durch NanoDrop 2000

	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4
R1 DNA [ng/µL]	19,0	21,2	24,3	22,9
R2 DNA [ng/µL]	64,8	43,8	51,0	48,5

4.4 Auswertungsmethoden

Die angewandten Auswertungsmethoden, neben den bereits genannten Formeln und der qualitativen Beurteilung der Daten über die Versuchszeiten, umfassen die Camp-Zahl, die Eliminationsberechnung und die Formeln zur statistischen Auswertung.

Camp-Zahl

Zum Vergleich unterschiedlicher Prozessbedingungen und deren Einfluss, insbesondere der Reaktionszeit, auf die Flockungsmechanismen, kann die dimensionslose Kenngröße „Camp-Zahl“ GT herangezogen werden. Diese ergibt sich aus dem Energieeintrag (mittlerer Geschwindigkeitsgradient G) und der Reaktionszeit T , wie in Gleichung (12) gezeigt. Dabei ist G über Gleichung (13) zu ermitteln. (Hahn, 1987)

$$GT = G \cdot T \quad (12)$$

$$G = \sqrt{\frac{P}{V_R \cdot \mu}} \quad (13)$$

G = mittlerer Geschwindigkeitsgradient [1/s]; T = Reaktionszeit [s]

P = Gesamtenergieeintrag/Leistung in den Flockungsreaktor [W]

V_R = Volumen des Flockungsreaktors [m³];

μ = dynamische Viskosität [Pa·s]; für Wasser $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$ Pa·s

Eliminationsberechnung

Für die quantitative Beurteilung der Versuche wird der Eliminationsgrad E herangezogen. Dieser lässt sich als Differenz der Endkonzentration c_E im Verhältnis zur Anfangskonzentration c_S in % wie folgt berechnen:

$$E [\%] = \left(\frac{c_S - c_E}{c_S} \right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{c_E}{c_S} \right) \cdot 100\% \quad (14)$$

Dabei wird diese Formel sowohl zur Berechnung der Mikroschadstoffelimination als auch zur Beurteilung der Verringerung von wasserchemischen Parametern in den Festbettbioreaktoren und in den Fällungs-/Flockungsversuchen herangezogen.

Statistische Auswertung

Für die Bewertung der Daten werden die folgenden empirischen Formeln herangezogen. Der Mittelwert \bar{x} einer Stichprobe, als arithmetisches Mittel, ergibt sich für die Daten der Stichprobenanzahl n als (Schiefer & Schiefer, 2018):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (15)$$

Für die Bewertung unterschiedlicher Chemikaliendosierungen eignet sich der gewichtete Mittelwert $\bar{x}_{\text{gewichtet}}$. Dieser wird ermittelt über den Mittelwert der einzelnen Gruppe \bar{x}_j mit der entsprechenden Gewichtung bzw. den Gruppenumfängen \tilde{n}_j (Stocker & Steinke, 2022):

$$\bar{x}_{\text{gewichtet}} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^k \bar{x}_j \cdot \tilde{n}_j \quad (16)$$

Die Standardabweichung s der Stichprobe beschreibt die Streuung der Daten, wird berechnet nach Gleichung (17) und ist die Wurzel der Stichproben-Varianz s^2 (Schiefer & Schiefer, 2018). Die Standardabweichung wird zum Vergleich von Parameter-Bereichen genutzt.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (17)$$

Für den Vergleich der Datenverteilungen einiger Parameter werden Box Plots verwendet.

Die Ergebnisse der Eliminationsberechnungen (insbesondere der Mikroschadstoffanalysen) werden mit einer statistischen Sicherheit S als Konfidenzbereich bzw. Vertrauensbereich unter Heranziehen des Student-Faktors t und einer t-Verteilung angegeben. Der unbekannte Mittelwert der Grundgesamtheit μ liegt mit statistischer Sicherheit S in diesem Vertrauensbereich und wird über Gleichung (18) bestimmt. (Schiefer & Schiefer, 2018; Stocker & Steinke, 2022)

$$\mu = \bar{x} \pm t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (18)$$

Der Student-Faktor t ergibt sich über den Freiheitsgrad $f = n - 1$ und der statistischen Sicherheit S aus der t-Verteilungstabelle, siehe Schiefer und Schiefer (2018), oder kann über die Funktion T.INV.2S über die Wahrscheinlichkeit und die Freiheitsgrade direkt in Excel bestimmt werden. In dieser Arbeit wird der zweiseitige Test herangezogen. Die Angabe des Vertrauensbereichs wird auch zur Beurteilung von signifikanten oder nicht signifikanten Unterschieden herangezogen. Dabei entspricht eine 95 % statistische Sicherheit S einem wahrscheinlichen, 99 % einem signifikanten und 99,9 % einem hochsignifikanten Ergebnis (Schiefer & Schiefer, 2018). Im Rahmen dieser Arbeit wird mit 95 %-igen Vertrauensintervall gearbeitet.

5 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst werden die Ergebnisse der Fällungs-/Flockungsversuche in 5.1 dargestellt und diskutiert, gefolgt von den Ergebnissen der Festbettbioreaktoren in 5.2. Die Einordnung der Ergebnisrelevanz in den wissenschaftlichen Kontext wird in 5.3 diskutiert.

5.1 Fällungs-/Flockungsversuche

Zu den Fällungs-/Flockungsversuchen werden die Ergebnisse des Abwasservergleichs in 5.1.1, der Chemikalien-Festlegung und der Einrührgeschwindigkeit (RMS) in 5.1.2, sowie der Einfluss der Chemikaliendosierung ermittelt in Jarrest-Versuchen in 5.1.3 vorgestellt. In 5.1.4 folgen Ergebnisse aus dem 10-Liter-Versuchsaufbau zur Prozessparametervariation und in 5.1.5 zur Herstellung des Flockenüberstands, der in den Festbettreaktoren genutzt wurde.

5.1.1 Abwassereigenschaften und Unterschiede – Ablauf Vorklärung

Für die Fällungs-/Flockungsversuche wurde mit Abwässern zwei verschiedener Klärwerke gearbeitet (siehe 4.1.5). Unterschiede und Gemeinsamkeiten beider werden nachfolgend aufgezeigt. Zunächst wurde mit dem Vorklärungsablauf des Klärwerks A gearbeitet. Die Daten der Abwasserchargen aus den Vorversuchen, genannt „Klärwerk A (Vorversuche)“, fließen nicht in diese Arbeit ein. Die Messdaten der in dieser Arbeit genutzten Abwasserchargen werden unter „Klärwerk A“ und die Daten nach der Prozessumstellung unter „Klärwerk A (Fe-III-Cl)“ geführt. Alle Messdaten mit dem Vorklärungsablauf des Klärwerks B werden mit „Klärwerk B“ bezeichnet. Es fließen die Daten aller Jar- und den Batchtest-Versuche ein, sowie Mehrfach-Beprobungen bei Nutzung derselben Charge über mehrere Versuchstage. Die Daten sind als Mittelwert mit Standardabweichung zum Parameter-Vergleich angegeben, soweit nicht anders definiert. Die Parameter pH-Wert, Leitfähigkeit, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, SAK_{254} , sowie für einige Versuche $\text{SSK}_{254,\text{korr}}$ sind in Tabelle 5-1 dargestellt. Die Verteilung der Trübungswerte und des TOC_N sind als Box Plot in Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2 gezeigt.

Wie in Tabelle 5-1 zu sehen, können die pH-Werte trotz Temperaturunterschied bei den Messungen als vergleichbar angesehen werden. Für die elektrische Leitfähigkeit liegt der Wert von Klärwerk B etwas höher als von Klärwerk A. Alle Werte liegen mit 1,25 – 1,42 mS/cm im vergleichbaren Rahmen, und unterscheiden sich nicht signifikant. Für $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{PO}_4\text{-P}$ zeigen sich leichte Unterschiede. Beide Parameter fallen bei Klärwerk B etwas geringer aus als bei Klärwerk A und zeigen bei Klärwerk B eine etwas größere Schwankungsbreite. $\text{NH}_4\text{-N}$ wird für die Fällungs-/Flockungsversuche nicht weiter betrachtet, da dieser Parameter nicht durch Fällung/Flockung beeinflusst wird, mit den Abwasserchargen etwas schwankt und für die nachfolgenden biologischen Versuche mit gemessen wurde. Für den SAK_{254} liegen die Werte aus der Vorversuchszeit von Klärwerk A niedriger als in darauffolgenden Abwasserchargen. Dabei sind die Schwankungen bei den Vorversuchen am größten, was auf vereinzelt abweichende Abwasserchargen schließen lässt. Die Messung des $\text{SKK}_{254,\text{korr}}$ wurde erst im Laufe der Studie eingeführt. Eine geringere prozentuale Differenz zwischen SAK_{254} und $\text{SKK}_{254,\text{korr}}$ weist auf eine

geringere Trübung bzw. eine höhere gelöste organische Fracht (DOC) hin (Gath & Rodenberg, 2019). Beide Parameter SAK₂₅₄ und SKK_{254,korr} liegen bei Klärwerk B höher als bei Klärwerk A mit einer minimal geringeren prozentualen Differenz. Der Einfluss der Trübungskorrektur ist bei Klärwerk A (Fe-III-Cl) aufgrund der Prozessänderung am größten.

Tabelle 5-1: Mittelwerte und Standardabweichungen für pH-Wert, Leitfähigkeit, NH₄-N, PO₄-P, SAK₂₅₄ und SKK_{254,korr} zum Vergleich der Abwasserchargen (Ablauf Vorklärung) für Klärwerk A aus den Vorversuchen (n = 22), den Hauptversuchen (n = 35) und nach der Prozessumstellung (n = 14) im Vergleich zu den Abwasserchargen vom Klärwerk B (n = 43)

Abwasser	pH-Wert [-] bei Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [mS/cm]	NH ₄ -N [mg/l]	PO ₄ -P [mg/l]	SAK ₂₅₄ [1/m]	SKK _{254,korr} [1/m]
Klärwerk A (Vorversuche)	7,53 ± 0,21 bei 21,3 ± 1,96 °C	1,38 ± 0,16	63 ± 5,6	4,74 ± 0,53	178 ± 57,7 ¹	-
Klärwerk A	7,57 ± 0,21 bei 15,5 ± 3,11 °C	1,25 ± 0,33	61 ± 7,5	4,52 ± 0,61	208 ± 25,4	161 ± 18,9 ²
Klärwerk A (Fe-III-Cl)	7,66 ± 0,15 bei 19,3 ± 3,29 °C	1,39 ± 0,25	58 ± 8,2	4,53 ± 0,51	224 ± 31,1	166 ± 17,8
Klärwerk B	7,44 ± 0,17 bei 18,5 ± 2,48 °C	1,42 ± 0,15	53 ± 11,8	3,87 ± 1,06	244 ± 38,8	194 ± 32,4

¹ n = 19; ² n = 19

In Abbildung 5-1 ist die Trübung für die unterschiedlichen Abwässer dargestellt. Wie bei SAK₂₅₄ liegen die Werte der Trübung der Vorversuche (138 ± 32,6 NTU) unterhalb der Daten der Hauptversuche (180 ± 29,7 NTU) für Klärwerk A. Die Streuung der Daten ist vergleichbar. Durch die Prozessänderung kam es zu einer weiteren Erhöhung der Trübungswerte und einer größeren Streuung mit 199 ± 64,3 NTU. Die Werte der Trübung zeigen damit einen vergleichbaren Trend zu den SAK₂₅₄-Daten. Die Werte des Klärwerks B liegen mit 133 ± 22,5 NTU niedriger als die Abwasserchargen der Hauptversuche. Die Streuung ist ähnlich, die Häufung (25 - 75 % Quartile) der Daten zeigt eine geringere Streuung. Generell ist die Trübung für Klärwerk B niedriger, was Auswirkungen auf die Flockungsversuche haben kann.

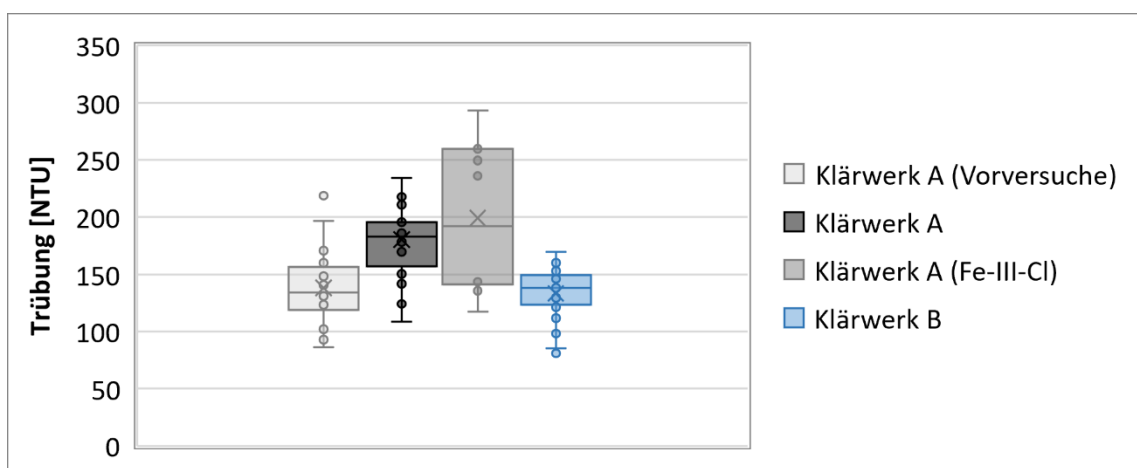


Abbildung 5-1: Vergleich der Trübungswerte der Abwasserchargen aus dem Ablauf der Vorklärung für Klärwerk A (Vorversuche), Klärwerk A, Klärwerk A (Fe-III-Cl) und Klärwerk B als Box Plot

Während die TOC_N -Werte „Klärwerk A (Vorversuche)“ mit $135 \pm 23,3 \text{ mg/l}$ geringer sind als in den Hauptversuchen ($150 \pm 19,2 \text{ mg/l}$), zeigt die Prozessänderung eine Erhöhung der TOC_N -Streuung (siehe Abbildung 5-2). Hier liegen die Werte bei $147 \pm 39,1 \text{ mg/l}$, wobei der Median höher liegt als der Median der Hauptversuche. Dies ist auf die Prozessschwankungen durch die Einführung des Eisen-III-chlorids zurückzuführen. Die TOC_N -Werte aus Klärwerk B ($176 \pm 44,1 \text{ mg/l}$) zeigen eine stärkere Streuung und einen höheren Mittelwert und Median.

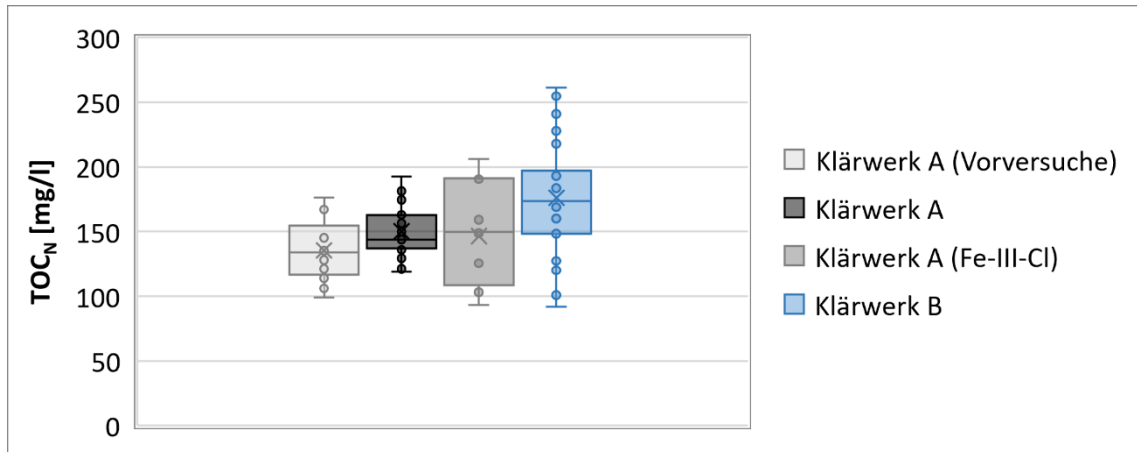


Abbildung 5-2: Vergleich der TOC_N -Werte der Abwasserchargen aus dem Ablauf der Vorklärung für Klärwerk A (Vorversuche), Klärwerk A, Klärwerk A (Fe-III-Cl) und Klärwerk B als Box Plot

Zur Bewertung der TOC_N -Unterschiede und der Einfluss auf weitere Versuche ist der gelöste Anteil DOC_N entscheidend. Dieser wurde an einzelnen Proben im Rahmen der Vorversuche für Klärwerk A gemessen und für Klärwerk B als Routinemessung etabliert. Anhand der vorhandenen Werte wurde der Anteil an DOC_N am TOC_N errechnet und ist in Abbildung 5-3 zu sehen.

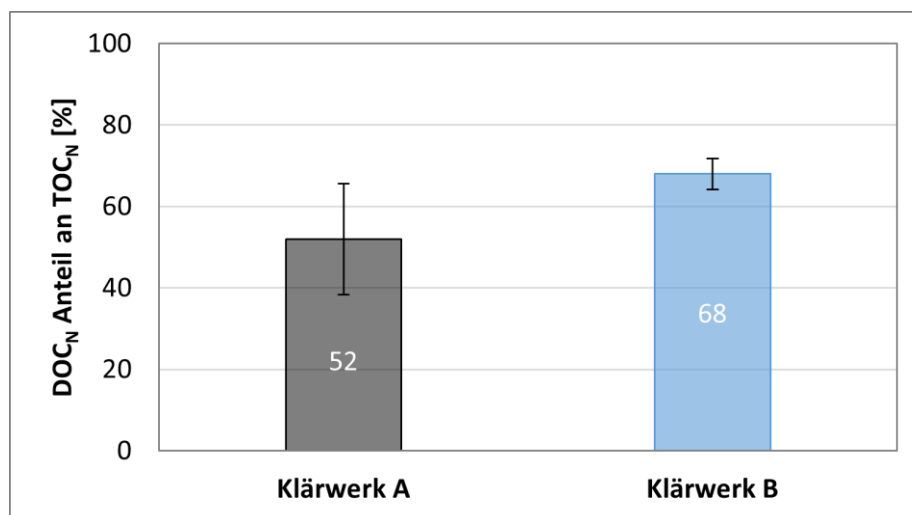


Abbildung 5-3: DOC_N -Anteil an TOC_N für Klärwerk A und B (Mittelwert mit 95 % Vertrauensintervall)

Der größere Vertrauensbereich für Klärwerk A im DOC_N -Vergleich ergibt sich aus der deutlich geringeren Probenanzahl. Dennoch ist ersichtlich, dass das Abwasser aus Klärwerk B einen größeren DOC_N -Anteil aufweist. Damit ist der partikuläre Anteil geringer. Dies hat Einfluss auf die maximal entfernbare Menge an TOC_N aus dem Abwasser (Olsson & Pellicer-Nacher, 2018).

5.1.2 Jartest – Auswahl der Chemikalien und Rührgeschwindigkeit

Chemikalienauswahl

Nach einer ersten Chemikalien-Vorauswahl und der Etablierung des Versuchsaufbaus (siehe 4.1.1 und 4.1.2) wurden die Chemikalien Sachtoflocc 39.15, Sachtoflocc 46.12 und Sachtoflocc 46.24 in Vorversuchen getestet. Ziel war die Auswahl einer Fällungs-/Flockungschemikalie inklusive Flockungshilfsmittel, die im Labormaßstab einfach zu händeln ist und die besten Ergebnisse für die TOC_N -Reduktion zeigt. Die Vorversuche wurden mit dem Ablauf der Vorklärung aus Klärwerk A durchgeführt. Die Eliminationsgrade sind gewichtet in Abbildung 5-4 dargestellt, ebenso wie das gewichtete Flockenvolumen nach 90 min Sedimentation. Die Berechnung erfolgte nach Gleichung (16). Die Dosierungen $0,3 - 0,7 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ wurden in $0,1\text{-mmol}$ -Schritten in je einem Jartest pro Chemikalie mit der gleichen Abwassercharge getestet.

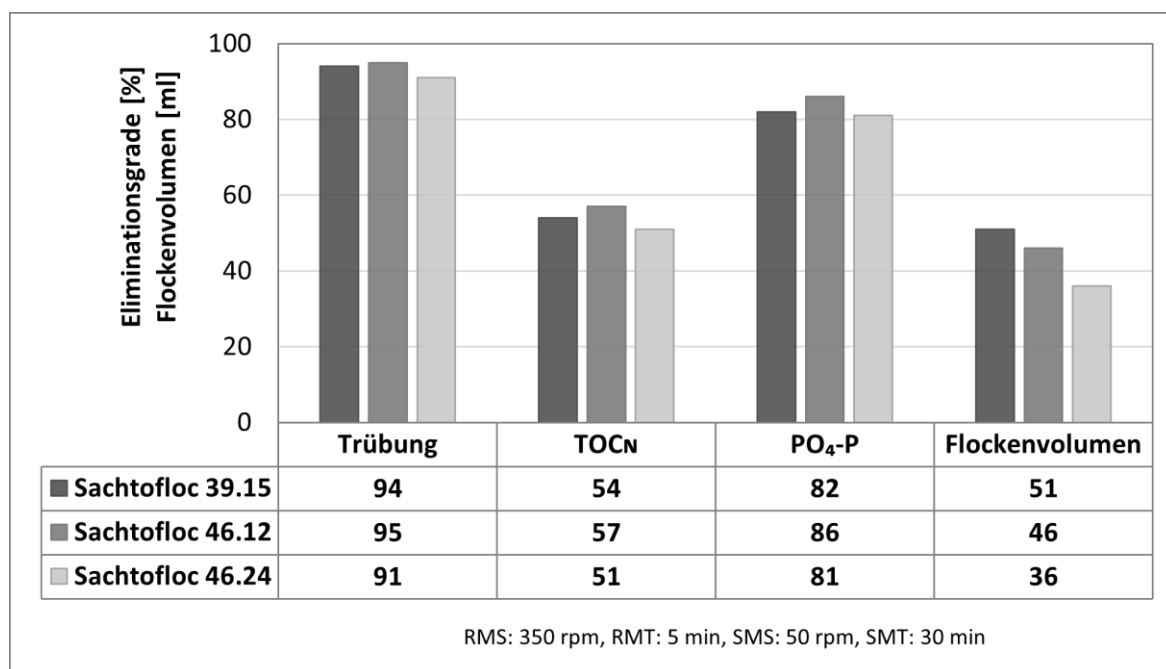


Abbildung 5-4: Gewichtet gemittelte Eliminationsgrade ($n = 5$) für Trübung, TOC_N und $\text{PO}_4\text{-P}$ sowie gewichtet gemittelte Flockenvolumina nach 90 min Sedimentationszeit für die Chemikalien Sachtoflocc 39.15, Sachtoflocc 46.12 und Sachtoflocc 46.24

Die Ergebnisse zeigen für alle drei Parameter Trübung, TOC_N und $\text{PO}_4\text{-P}$ die höchsten Eliminationsgrade bei Sachtoflocc 46.12. Dabei wurden die besten Ergebnisse bei der niedrigsten getesteten Dosierung von $0,3 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ erzielt: So konnte für Sachtoflocc 46.12 hier in einem Einzelversuch eine Elimination von 85 % (Trübung), 45 % (TOC_N) und 48 % ($\text{PO}_4\text{-P}$) erzielt werden, im Vergleich zu je 72 %, 34 % und 36 % für Sachtoflocc 46.24 und 71 %, 28 % und 21 % für Sachtoflocc 39.15. Dadurch ist eine geringe Menge an $\text{mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ an Sachtoflocc 46.12 im Vergleich zu den anderen beiden Chemikalien nötig, um das gleiche Ergebnis zu erzielen. Durch unterschiedliche Dichten und molare Aluminiumionen-Massen (siehe Tabelle 4-1) entsprechen $0,3 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ jedoch $81 \mu\text{l/l}$ Sachtoflocc 39.15 im Gegensatz zu $150 \mu\text{l/l}$ an

Sachtofloc 46.12 und 167 $\mu\text{l/l}$ Sachtofloc 46.24, sodass eine geringere molare Aluminiumdosierung nicht gleichzusetzen ist mit einer geringeren Chemikaliengesamtmenge.

Das unterschiedliche Verhalten der Chemikalien bei gleicher Aluminiummenge lässt sich auf deren Eigenschaften zurückführen (Bratby, 2006). Sachtofloc 39.15 ist ein Aluminiumhydroxidchlorid (PAC), während Sachtofloc 46.12 und Sachtofloc 46.24 beides Aluminiumhydroxidchloridsulfate (PACS) sind, die sich nach Herstellerkommunikation durch den Polymeranteil unterscheiden, sodass Sachtofloc 46.24 einen höheren Polymeranteil aufweist als Sachtofloc 46.12 (Feralco, 2021a, 2021b, 2021c). Dies ist auch anhand der molaren Masse an Aluminiumionen zu entnehmen (Tabelle 4-1). Diese Eigenschaften haben Auswirkungen auf die Flockenbildung. Die gewichtet gemittelten Flockenvolumina lagen nach 90 min Sedimentationszeit bei 51 ml für Sachtofloc 39.15, 46 ml für Sachtofloc 46.12 und 36 ml für Sachtofloc 46.24. Hiernach zeigte Sachtofloc 46.24 das beste Ergebnis, da die Flocken kompakter vorlagen. Dies ist auf den erhöhten Polymeranteil zurückzuführen.

Weitere Parameter wie pH-Wert und Leitfähigkeit wurden kaum durch die Chemikalien beeinflusst. Der pH-Wert lag bei allen Versuchen zwischen 7,35 und 7,82. Es wurde keine bis zu einer leicht abnehmenden Tendenz mit zunehmender Dosierung von maximal 0,28 beobachtet. Die Leitfähigkeit lag zwischen 1,30 und 1,37 mS/cm und zeigte bei allen Chemikalien eine minimale Tendenz der Zunahme von 0,03 – 0,06 mS/cm mit steigender Dosierung. Da nur der SAK_{254} und nicht der $\text{SSK}_{254,\text{korr}}$ gemessen wurden, wird auf diese Werte nicht eingegangen.

Aufgrund der gezeigten Ergebnisse wurden die nachfolgenden Versuche mit Sachtofloc 46.12 durchgeführt. Die Flocken waren stabil und die Gesamtergebnisse bezogen auf die Aluminiumdosierung am besten. Zwar ist die Chemikalie teurer als Sachtofloc 39.15 und die benötigte Menge an Chemikalie aufgrund der niedrigeren molaren Aluminiummasse höher (siehe Tabelle 4-1), dennoch erfüllt sie die Zielstellung einer guten TOC_N -Reduktion und Handhabung. Trotz des bekannten Einflusses des pH-Werts auf den Fällungs-/Flockungsprozess wurden die Versuche ohne pH-Wert-Anpassung durchgeführt (Hahn, 1987), da der optimale pH-Wert-Bereich für biologische Prozesse bei 6,5 – 7,5 und für die nachfolgende Nitrifikation in den Festbettreaktoren zwischen 7,5 – 8,0 liegt (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014).

Einfluss der Einrührgeschwindigkeit (RMS)

Nach der Chemikalienauswahl wurde die Einrührgeschwindigkeit (RMS) mit Sachtofloc 46.12 variiert. Die weiteren Parameter wurden anhand von Herstellerempfehlungen gewählt (Tabelle 4-2). Die Ergebnisse der gewichteten Mittelwerte (RMS = 250, 300, 350 & 400 rpm) sind in Abbildung A.3-1 (Anhang) gezeigt. Die besten Trübungseliminationen wurden bei 250 rpm (98 %) und 300 rpm (95 %) erreicht, ebenso wie für $\text{PO}_4\text{-P}$ mit je 92 % und 87 %. Für TOC_N war der höchste Wert bei 300 rpm (55 %), gefolgt von 250 rpm (54 %). Die Flockungsvolumina zeigten keine Tendenz. Die pH-Werte lagen bei 7,37 – 7,80. Die Leitfähigkeit lag abwasserchargenabhängig im Bereich von 1,30 – 1,33 mS/cm oder 1,52 – 1,56 mS/cm. SAK_{254} wird ohne $\text{SKK}_{254,\text{korr}}$ nicht betrachtet. Trotz besserer Elimination von Trübung und $\text{PO}_4\text{-P}$ bei 250 rpm war das Hauptziel die Reduktion von TOC_N , die bei 300 rpm die besten Ergebnisse zeigte. Deshalb

wurde mit RMS 300 rpm weitergearbeitet. Für die Flockungsüberstandnutzung in den Festbettreaktoren ist eine geringere $\text{PO}_4\text{-P}$ Reduktion vorteilhaft.

5.1.3 Jartest – Einfluss der Chemikaliendosierung

Der Einfluss der Sachtofloc 46.12-Dosierung wurde mit diversen Dosierungen (siehe 4.1.2.2) getestet, um eine geeignete Dosierung für den 10-Liter Maßstab auszuwählen. Neben vielen Einzelversuchen wurden einige Dosierungen in Wiederholungs- und Parallelversuchen auf Reproduzierbarkeit getestet. Zunächst wurde mit dem Ablauf der Vorklärung von Klärwerk A gearbeitet (siehe 4.1.5). Nach dem Wechsel zum Klärwerk B wurden Vergleichsdaten aufgebaut. Die Ergebnisse werden von beiden Abwässern parallel dargestellt und unterteilen sich in den Dosierungsverlauf und Wiederholungsversuche.

5.1.3.1 Dosierungsverlauf mit Sachtofloc 46.12

Fokus des Dosierungsverlaufs waren die Eliminationen der Trübung, des TOC_N und $\text{PO}_4\text{-P}$. Alle Ergebnisse wurden mit den Standardversuchsbedingungen nach Tabelle 4-2 erzielt. Der Verlauf der Trübungs-, TOC_N - und $\text{PO}_4\text{-P}$ -Elimination ist im Dosierungsbereich $0 - 1 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ in Abbildung 5-5, Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7 dargestellt. Eliminationsgrade werden als Mittelwert mit 95 %-igem Vertrauensbereich angegeben.

Bei allen drei Parametern ist der gleiche Trendverlauf zu erkennen. So nimmt die Eliminationsleistung mit zunehmender Chemikaliendosierung zu und läuft über einen stärkeren Anstieg in ein Plateau – das Eliminationsmaximum. Die Steilheit des Anstiegs, das Eliminationsmaximum und die Streuung der Ergebnisse unterscheiden sich pro Parameter und Abwasser.

Die Trübungselimination ist bei beiden Abwässern vergleichbar, obwohl sich die Trübungswerte in den Abwässern (siehe Abbildung 5-1) unterscheiden. Die erzielte Elimination steigt mit zunehmender Dosierung stark an und erreicht bei einer Dosierung von $0,2 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ gemittelt $84 \pm 4,6 \%$ für Klärwerk A und $73 \pm 8,2 \%$ für Klärwerk B. Mit weiterer Steigerung der Dosierung konnte eine Elimination von über 90% für beide Abwässer erreicht werden. Das Trübungseliminationsmaximum liegt im Bereich der zu erwartenden TSS-Elimination von $80 - 90 \%$, wobei es ohne abwasser- und prozessschrittspezifischem Umrechnungsfaktor keinen direkten Zusammenhang von TSS und Trübung gibt (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014).

Bei den TOC_N -Eliminationsgraden unterscheiden sich die Abwässer stärker. Während für die Versuche mit dem Abwasser aus Klärwerk A ein klarer Trend über die Dosierung erkennbar ist, variieren die Ergebnisse für das Klärwerk B stark. Ab $0,2 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ konnte für Klärwerk A eine gemittelte Elimination von $49 \pm 9,0 \%$ erreicht werden, was mit zunehmender Sachtofloc 46.12 Konzentration auf über 50 bis 60% gesteigert werden konnte. Die Trübungseliminationsgrade von Klärwerk A sind vergleichbar zu den CSB-Eliminationsgraden für CEPT-Verfahren von Metcalf & Eddy Inc. et al. (2014) und Olsson und Pellicer-Nacher (2018) bei Abwässern mit einem partikulären CSB-Anteil von $50 - 60 \%$, obwohl im Gegensatz zur Literatur in dieser Arbeit der Ablauf an Stelle des Zulaufs der Vorklärung genutzt wurde.

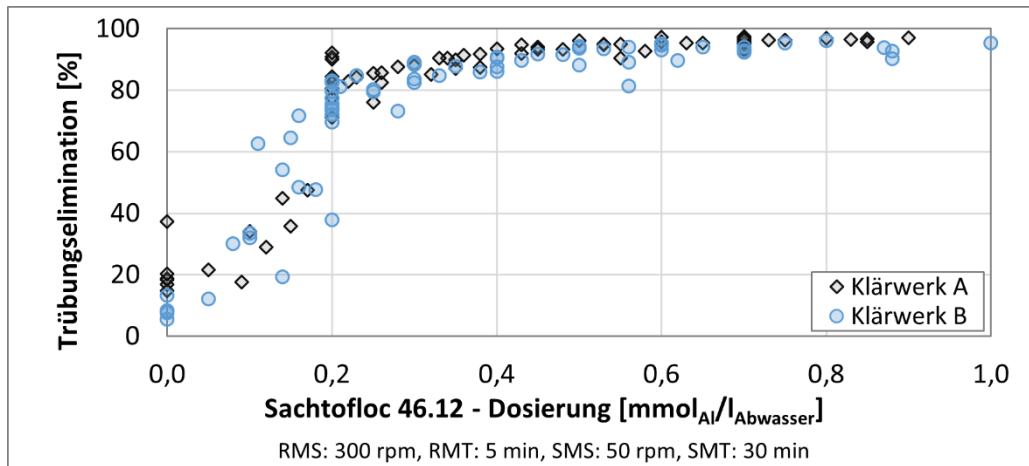


Abbildung 5-5: Trübungselimination in Abhängigkeit der Sachtofloc 46.12 Dosierung mit dem Ablauf der Vorklärung aus Klärwerk A (n = 75) und Klärwerk B (n = 69) bei Standardversuchsbedingungen

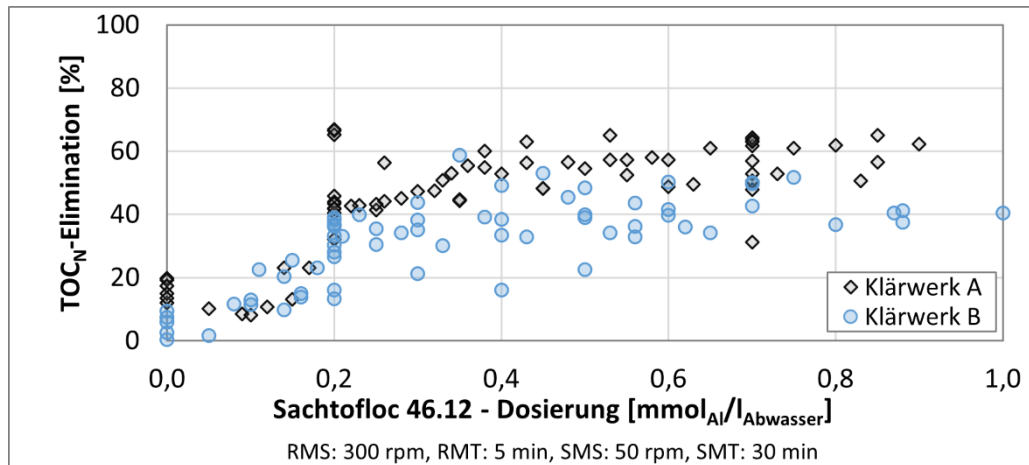


Abbildung 5-6: TOC_N-Elimination in Abhängigkeit der Sachtofloc 46.12 Dosierung mit dem Ablauf der Vorklärung aus Klärwerk A (n = 75) und Klärwerk B (n = 69) bei Standardversuchsbedingungen

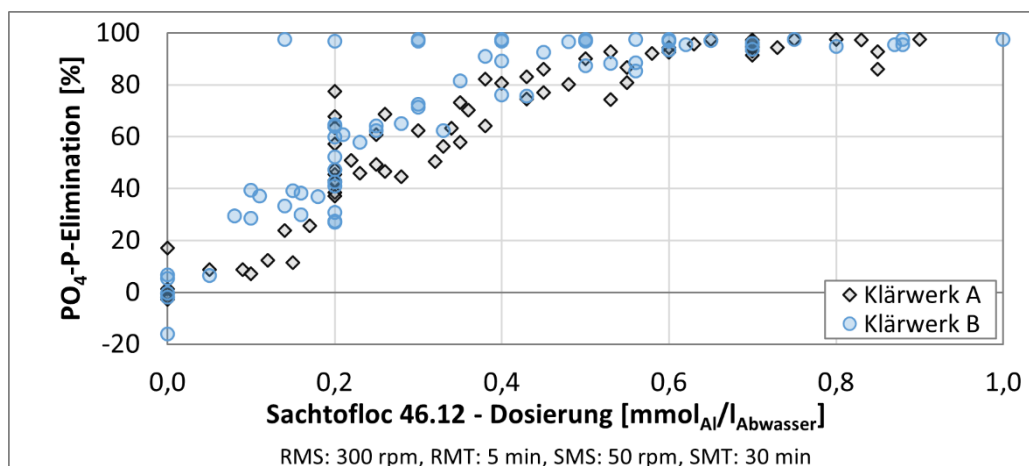


Abbildung 5-7: PO₄-P-Elimination in Abhängigkeit der Sachtofloc 46.12 Dosierung mit dem Ablauf der Vorklärung aus Klärwerk A (n = 75) und Klärwerk B (n = 69) bei Standardversuchsbedingungen

Ein weiterer Unterschied zur Literatur ist die Verwendung des TOCs statt CSBs zur Bewertung der organischen Beladung. Da hier die prozentualen Eliminationsgrade verglichen werden, können die Ergebnisse als grob vergleichbar angenommen werden. Zudem wird der gleiche Prozessschritt, die Vorklärung, beim Vergleich der TOC- und CSB-Reduktion betrachtet (Dubber & Gray, 2010). Für das Abwasser des Klärwerks B liegt die gemittelte Elimination bei 0,2 mmol mit $30 \pm 5,9$ % niedriger als bei Klärwerk A und bei Betrachtung des gesamten Dosierungsverlaufs ist kein klarer Trend erkennbar. Der Abwasservergleich (siehe 5.1.1) zeigte für Klärwerk B einen größeren DOC_N -Anteil und größere TOC_N -Schwankungen, die die niedrigeren Eliminationsgrade und die stärkeren Schwankungen erklären. Eine Lösung, um den Leistungsschwankungen entgegen zu wirken, ist eine Dosierung basierend auf den Abwassereigenschaften (Hahn, 1987).

Die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Elimination zeigt für das Abwasser von Klärwerk A einen graduelleren Anstieg als bei der Trübung, aber einen stärkeren im Vergleich zum TOC_N -Eliminationsverlauf. Eine $\text{PO}_4\text{-P}$ Elimination von $52 \pm 9,8$ % wurde bei $0,2 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ erreicht. Mit zunehmender Dosierung lag diese bei über 80 bis 90 %. Bei Klärwerk B zeigte sich zwar ein ähnlicher Verlauf, aber generell höhere Eliminationsgrade. Bei einzelnen Versuchen wurden bereits bei einer geringeren Dosierung als $0,2 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ Eliminationen bis unter die $\text{PO}_4\text{-P}$ Bestimmungsgrenze von $0,1 \text{ mg/l}$ erreicht, was einer Elimination von > 97 % entspricht. Die verstärkte Reduktion von $\text{PO}_4\text{-P}$ steht im Zusammenhang mit der geringeren Reduktion an TOC_N durch höhere DOC_N -Anteile im Abwasser. Bei der gleichen Chemikaliendosierung wird aufgrund der Fällungs-/Flockungsmechanismen mehr $\text{PO}_4\text{-P}$ gefällt, wenn weniger TOC zur Flockung zur Verfügung steht (siehe in Kapitel 2.3).

Die Verläufe aller drei Parameter entsprechen den Erwartungen und zeigen einen starken Zusammenhang mit den Eigenschaften des Abwassers, wie in 5.1.1 gezeigt. Für die Versuche im 10-Liter Maßstab wurde auf Basis der gezeigten Klärwerk-A-Ergebnisse mit einer Dosierung von $0,2 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ gearbeitet, um eine ausreichende TOC-Elimination bei sehr guter Trübungselimination und bewusst verminderter $\text{PO}_4\text{-P}$ Reduktion zu gewährleisten, um den Eintrag von Orthophosphaten in die Festbettbioreaktoren sicherzustellen. Diese Konzentration wurde beim Wechsel zum Abwasser aus Klärwerk B aus Gründen der Vergleichbarkeit beibehalten. Eine weitere Steigerung der TOC-Reduktion kann mit einer Erhöhung der Chemikalienkonzentration in Abhängigkeit der Abwasserbeschaffenheiten und unter Verringerung der $\text{PO}_4\text{-P}$ Eintrags in die nachfolgende Biologie erreicht werden.

Der pH-Wert lag bei allen Versuchen zwischen 7,0 und 7,8. Mit zunehmender Chemikaliendosierung konnte ein minimaler Trend des pH-Wert-Abfalls beobachtet werden (siehe Anhang Abbildung A.3-2), was auf den niedrigen pH-Wert der Chemikalien zurückzuführen ist (Feralco, 2021b). Die Leitfähigkeit zeigte keinen Zusammenhang mit der Chemikaliendosierung, sondern schwankte abwasserabhängig zwischen 1,11 und 1,66 mS/cm. Die Eliminationsgrade des SAK_{254} ist im Anhang in Abbildung A.3-3 zu sehen. Der Verlauf liegt zwischen dem Trübungsverlauf und dem TOC_N -Verlauf.

5.1.3.2 Wiederholbarkeit der Versuche

Im Rahmen der Versuche mit dem Abwasser Klärwerk A wurden Parallelversuche mit der gleichen Dosierung pro Becherglas durchgeführt für die Dosierungen 0,2 und 0,7 mmol_{Al}/l_{Abwasser} sowie ohne Chemikaliendosierung. Diese 5-fach Bestimmung wurde für die Dosierung von 0,7 mmol_{Al}/l_{Abwasser} mit einer zweiten Abwassercharge wiederholt. Für die pH-Werte und Leitfähigkeitswerte wurden keine bis minimale Abweichungen von 0,05 beim pH-Wert und 0,01 mS/cm festgestellt. Für Trübung, TOC_N und PO₄-P sind die Daten als Mittelwert mit Standardabweichung zum Parameter-Vergleich in Tabelle 5-2 gezeigt.

Tabelle 5-2: Mittelwert und Standardabweichung (n = 5) für Trübung, TOC_N und PO₄-P aus Jarrests-Versuchen mit paralleler Mehrfachbestimmung innerhalb eines Versuchs

Parameter	Chemikaliendosierung [mmol _{Al} /l _{Abwasser}]			
	0,0	0,2	0,7	0,7 (Wdh.)
Trübung [NTU]	156 ± 4,0	28,8 ± 4,1	8,5 ± 1,6	6,3 ± 1,0
TOC _N [mg/l]	129 ± 4,4	94,0 ± 2,3	86,5 ± 14,2	57,5 ± 1,6
PO ₄ -P [mg/l]	4,96 ± 0,07	1,83 ± 0,25	0,22 ± 0,06	0,21 ± 0,07
SAK ₂₅₄ [1/m]	204 ± 4,5	87,5 ± 7,2	48,0 ± 3,3	51,5 ± 1,5

Bei allen Versuchen konnte gezeigt werden, dass eine Versuchswiederholung in Form von Parallelmessungen möglich ist. Die einzelnen Parameter schwanken nur minimal und mit zunehmender Dosierung nehmen die Schwankungen mit Absinken der Werte ab. Eine Ausnahme stellt der TOC_N bei 0,7 mmol dar, der aufgrund eines Ausreißers eine höhere Schwankung aufweist, weshalb die 5-fach Bestimmung mit einer zweiten Abwassercharge zur Überprüfung durchgeführt wurde. Die Eliminationsgrade verhalten sich analog zum Dosierungsverlauf. Ohne Chemikaliendosierung kam es zu einer Trübungselimination (mit 95 % Vertrauensbereich) von 18 ± 2,6 % und 15 ± 3,6 % TOC_N-Reduktion durch Sedimentation. PO₄-P wurde nicht eliminiert (-1,0 ± 1,9 %). Die negative Elimination ergibt sich durch Schwanken der Werte.

Mit dem Wechsel zum Abwasser aus Klärwerk B wurden Versuchswiederholungen anhand vier unterschiedlicher Abwasserchargen mit gleichen Dosierungen (0,2 – 0,6 mmol_{Al}/l_{Abwasser}) durchgeführt, um die Wiederholbarkeit in Bezug auf Abwasservariationen zu untersuchen. Die Ergebnisse werden als Eliminationsgrade verglichen und sind für Trübung, TOC_N, PO₄-P, SAK₂₅₄ und SSK_{254,korr} in Abbildung 5-8 als Box Plot dargestellt. Die Rohdaten sind im Anhang in Abbildung A.3-4 und Abbildung A.3-5 gezeigt.

Während bei der Trübung, PO₄-P, SAK₂₅₄ und SSK_{254,korr} (mit einem Ausreißer) die Abweichungen mit zunehmender Dosierung geringer werden, schwanken die Daten bei TOC_N über alle Dosierungen. Für Trübung, SAK₂₅₄ und SSK_{254,korr} sind die Schwankungen bei der Dosierung von 0,2 mmol durch einen Versuch entstanden, der mit einer Trübungselimination von 38 % und einer SAK₂₅₄- und SSK_{254,korr}-Reduktion von je 18 und 14 % deutlich geringer ausgefallen ist. Bei dieser Abwassercharge war der TOC_N mit 228 mg/l höher als bei den anderen drei Chargen mit 101 – 185 mg/l, was die Zusammensetzung des Abwassers und die Versuchsergebnisse

entscheidend beeinflusst hat. Dies spiegelt sich auch in den Schwankungen der Rohdaten wider (siehe Anhang A.3). Die Parameter pH-Wert und Leitfähigkeit variieren nur minimal analog zu den Abwasserchargen (siehe Abbildung A.3-4). Im Vergleich zu den wiederholbaren Parallelversuchen zeigt der Vergleich der Versuchsergebnisse mit unterschiedlichen Abwasserchargen Unterschiede im Versuchsergebnis, was mit den Ergebnissen des Abwasservergleichs (5.1.1) und den Ergebnissen des Dosierungsverlaufs (5.1.3.1) einhergeht.

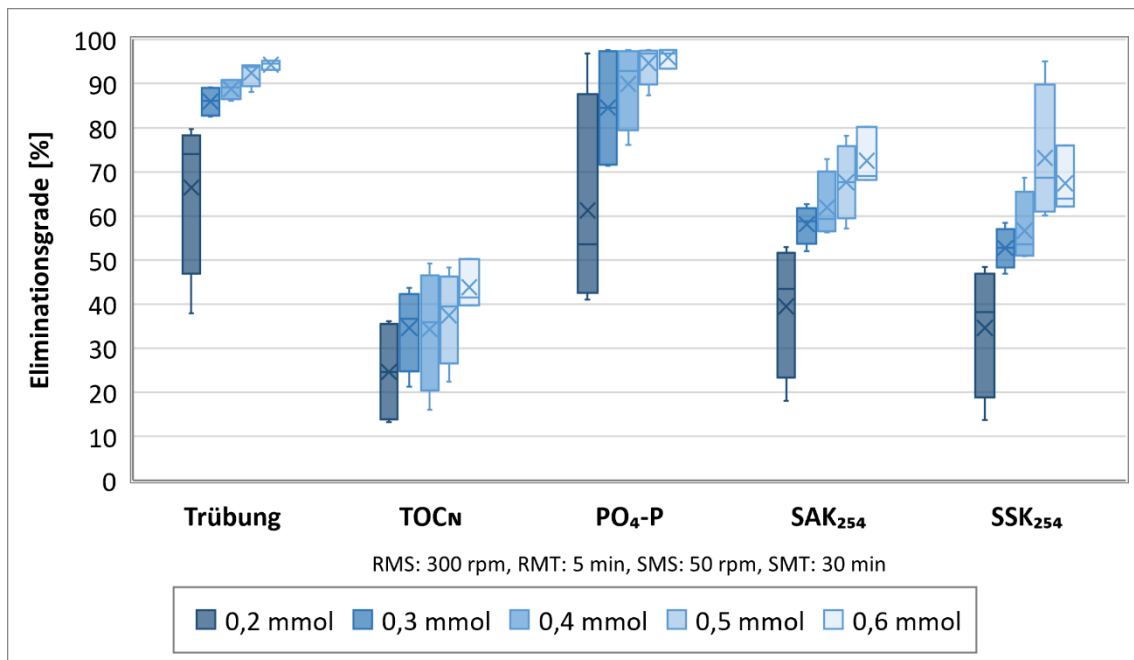


Abbildung 5-8: Eliminationsgrade für Trübung, TOC_N, PO₄-P, SAK₂₅₄ und SSK_{254,korr} für Wiederholungsversuche mit verschiedenen Abwasserchargen bei Sachtofluc 46.12 Dosierungen von 0,2 - 0,6 mmol_{Al}/l_{Abwasser} (n = 4; bei 0,6 mmol n = 3) als Box Plot

Die für den 10-Liter Aufbau gewählte Dosierung von 0,2 mmol_{Al}/l_{Abwasser} wurde sowohl in den Parallelversuchen und als auch in Einzeldosierungen für beide Abwässer mehrfach wiederholt. Unter Berücksichtigung der obig genannten Daten und weiterer Einzelversuche wurde eine Gesamtzahl von zehn Versuchen für Klärwerk A und elf Versuchen für Klärwerk B durchgeführt. Aufgrund der schwankenden Abwasserchargen werden für Trübung, TOC_N, PO₄-P und SAK₂₅₄ die prozentualen Eliminationsgrade berücksichtigt und in Tabelle 5-3 gezeigt.

Tabelle 5-3: Mittelwerte und 95 %-iger Vertrauensbereich für Jartest-Versuche mit 0,2 mmol_{Al}/l_{Abwasser} Sachtofluc 46.12 für Klärwerk A und B

	Klärwerk A (n = 10)	Klärwerk B (n = 11)
pH-Wert [-]	7,38 ± 0,24	7,56 ± 0,13
Leitfähigkeit [mS/cm]	1,38 ± 0,12	1,45 ± 0,08
Trübungselimination [%]	84 ± 4,6	73 ± 8,2
TOC _N -Elimination [%]	49 ± 9,0	30 ± 5,9
PO ₄ -P- Elimination [%]	52 ± 9,8	50 ± 14
SAK ₂₅₄ -Elimination [%]	59 ± 6,6	43 ± 6,8

Die Überstände erzeugt mit der gleichen Chemikaliendosierung unterscheiden sich in pH-Wert und Leitfähigkeit minimal, aber aufgrund überlappender Vertrauensbereiche nicht statistisch signifikant. Dabei fällt der pH-Wert für Klärwerk A entgegengesetzt zum Abwasservergleich (Tabelle 5-1) geringer aus als bei Klärwerk B, was auf einzelne Abwasserchargen mit niedrigerem pH-Wert im Vergleich zu den Gesamtchargen zurückzuführen ist. Wie in den Gesamtdaten ersichtlich, unterscheiden sich die Trübungselimination und TOC_N -Elimination, jedoch nur TOC_N statistisch signifikant. Dabei fallen Reduktionsgrade bei Klärwerk B geringer aus, was zum einen auf das DOC_N -zu- TOC_N -Verhältnis zurückzuführen ist (Abbildung 5-3) und zum anderen auf die generell geringe Trübung der Abwasserchargen (Abbildung 5-1). Trotz der vorherig herausgestellten PO_4 -P Eliminierungsergebnisse und der Tendenz der höheren Reduktion bei Klärwerk B, zeigt der Vergleich der Daten in Tabelle 5-3 keinen signifikanten Unterschied. Wobei die hier im Vergleich größten Vertrauensbereiche zu berücksichtigen sind. SAK_{254} unterscheidet sich analog zu der TOC_N -Elimination signifikant.

Schlussfolgernd können basierend auf den unterschiedlichen Wiederholungsversuchsvarianten die Einzeldaten als wiederholbar bezüglich parallel durchgeführter Versuche angesehen werden. Die unterschiedlichen Abwasserchargen zeigen jedoch einen starken Einfluss auf die Einzeldaten, wodurch es zu Streuung der Ergebnisse bei einer Versuchswiederholung mit unterschiedlichen Abwasserchargen kommen kann.

5.1.4 Batchtest – Einfluss der Prozessparameter

Im Batchtest wurden die Versuchsparameter variiert (5.1.4.1) und Wiederholungsversuche (5.1.4.2) durchgeführt, um die Prozessparameter für die Herstellung des Flockenüberstands (5.1.5) festzulegen. Weitere Untersuchungen werden in 5.1.4.4 aufgeführt.

5.1.4.1 Variation der Versuchsparameter

Zur Untersuchung des Versuchsparametereinflusses wurden RMS, RMT, SMS und SMT im 10-Liter Maßstab variiert. Als Referenzbedingung wurden wie bei den Jartests RMS als 300 rpm, SMS als 50 rpm und SMT als 30 min gewählt. Die Einrührzeit wurde mit 3 min als Mittel der Herstellerempfehlungen gewählt. Während die Referenzbedingung in vier Versuchen über drei Abwasserchargen getestet wurde, wurden die Parametervariationen mit Ausnahme von einem Versuch als Einzelversuche durchgeführt. Aufgrund dessen können die Daten nur eine Tendenz zeigen. Als Abwasserquelle wurde Klärwerk A genutzt. Verglichen werden Trübung, TOC_N und PO_4 -P. Die Abbildungen sind im Anhang A.3 zu sehen.

Die Variation der Einrührzeit RMT wurde mit 1, 3 und 5 min getestet (Abbildung A.3-6). Für die Trübung zeigt die geringste Einrührzeit die Tendenz der besten Elimination, während für TOC_N und PO_4 -P keine klaren Zusammenhänge erkennbar sind. Die Einrührzeit von einer Minute kommt den theoretischen und praktischen Zeiten für ein schnelles Einmischen und die Mikroflokkennaggregation am nächsten (siehe Tabelle 2-1).

Die Einrührgeschwindigkeit SMS wurde für 20, 30, 40 und 50 rpm getestet (Abbildung A.3-7). Hier zeigt sich eine leichte Tendenz für eine bessere Elimination der Trübung mit sinkender

Umdrehungsgeschwindigkeit für das Flockenwachstum. Für TOC_N zeigt sich kein Trend, während für $\text{PO}_4\text{-P}$ unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Abwasserchargen bei der Referenzbedingung eine leichte Tendenz der besseren Elimination bei zunehmender Umdrehungsgeschwindigkeit zu erkennen ist.

Für SMT wurden die Zeiten 10, 20, 30 und 40 min getestet (Abbildung A.3-8). Unter Berücksichtigung der gleichen Abwassercharge für die Einzelversuche und unterschiedlicher Chargen für die Referenzbedingungen zeigt sich ein leichter Trend hin zu einer besseren Trübungselimination bei geringerer SMT. Dies liegt im Rahmen der theoretischen (1 – 20 min) und praktischen Makroflockenbildung von 1 – 30 min (siehe Tabelle 2-1). Für TOC_N zeigt sich im Rahmen der Versuche kein Unterschied und bei $\text{PO}_4\text{-P}$ ein leichter Trend zu einer besseren Elimination ab 20 min Rührzeit, was außerhalb der theoretischen Zeit zur Makroflockenbildung liegt.

Da Einzelversuche keinen eindeutigen Aufschluss über die Gesamtleistung bieten, wurden Wiederholungsversuche mit unterschiedlichen Parameterkombinationen durchgeführt.

5.1.4.2 Reproduzierbarkeit der Versuche

Die Reproduzierbarkeit im Batchtest wurde anhand fünf verschiedener Parameterkombinationen (K1 – K5) mit dem Abwasser aus Klärwerk A und B untersucht. Die gewählten Parameter und Ergebnisse für die Trübungs-, TOC_N - und $\text{PO}_4\text{-P}$ -Elimination sind in Abbildung 5-9 gezeigt. In K1, K2, K4 und K5 wurde mit Klärwerk A und in K3 mit Klärwerk B gearbeitet, mit drei Abwasserchargen bei K1/K3, zwei bei K2/K4 und einer bei K5. In K1 wurden $0,2 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ verwendet und in K2 – K5 durch Pipetten-Fehldosierung $0,25 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$.

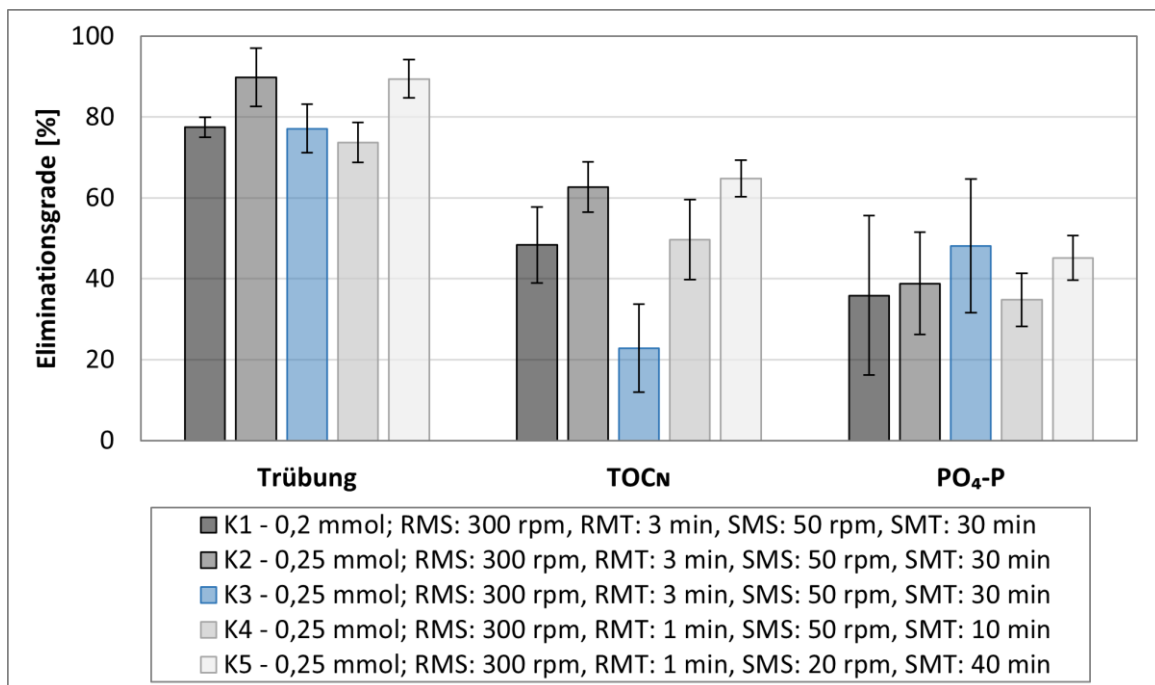


Abbildung 5-9: Trübungs-, TOC_N - und $\text{PO}_4\text{-P}$ -Eliminationsgrade als Mittelwert mit 95 %-igem Vertrauensbereich für fünf Versuchsparameterkombinationen K1 bis K5 als Wiederholungsversuche für Klärwerk A (n = 4, grau) und Klärwerk B (n = 6, blau) im Batchtest

Für die Trübungselimination zeigen alle Kombinationen ähnliche Abweichungen der Ergebnisse, lediglich bei K1 fällt der Vertrauensbereich geringer aus. Für TOC_N unterscheiden sich die Vertrauensbereiche und fallen generell größer aus als bei der Trübung, aber geringer als bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ Reduktion. Wie zu erwarten, fallen die Eliminationsgrade von K2 aufgrund der höheren Dosierung für alle drei Parameter höher aus. Für K3 fallen trotz gleicher Dosierung und Versuchsparameter wie K2 die Eliminationen für Trübung und TOC_N niedriger und für $\text{PO}_4\text{-P}$ höher aus aufgrund des Klärwerk B Abwassers. Dies ist äquivalent zu den Jarrest-Ergebnissen bei Vergleich von Klärwerk A zu Klärwerk B. Die Kombination K4 fällt generell schlechter aus und wird daher nicht weiter berücksichtigt. K5 zeigt für Trübung und TOC_N keinen statistisch signifikanten Unterschied zu K2, die Elimination von $\text{PO}_4\text{-P}$ fällt im Mittel etwas höher aus.

Für die Flockungsmechanismen ist das richtige Maß an Energieeintrag entscheidend, der über die Camp-Zahl beschrieben werden kann. Für die Variationen von SMS und SMT bei K2 und K5 wurde die Camp-Zahl anhand von Gleichungen (12) und (13) bestimmt (siehe Anhang A.3). Für K5 liegt die errechnete Camp-Zahl bei $8,1 \cdot 10^5$ und damit in der von Hahn (1987) beschriebenen Option von 10^4 bis 10^5 . Bei K2 liegt die Camp-Zahl mit $1,1 \cdot 10^6$ minimal höher, wird aber aufgrund der Eliminationsergebnisse dennoch weiter betrachtet.

5.1.4.3 Festlegung der Prozessparameter zur Herstellung des Flockungsüberstands

Die beiden Kombinationen K2 und K5 aus den Wiederholungsversuchen mit SMS: 50 rpm und SMT: 30 min sowie SMS: 20 rpm und SMT: 40 min wurden für das Abwasser aus Klärwerk B in Einzelversuchen getestet. Dabei wurde RMT mit 1 und 3 min variiert, sodass vier Optionen (Opt1 – Opt4) verglichen werden. Die Ergebnisse für Trübung, TOC_N und $\text{PO}_4\text{-P}$ sind mit Mittelwert und Standardabweichung unter Berücksichtigung der oberen (PNS-O) und unteren Probenahmestelle (PNS-U) pro Einzelversuch in Abbildung 5-10 dargestellt. Die Versuche wurden mit der gleichen Abwassercharge und $0,2 \text{ mmol Al/l}_{\text{Abwasser}}$ Sachtofloc 46.12 durchgeführt.

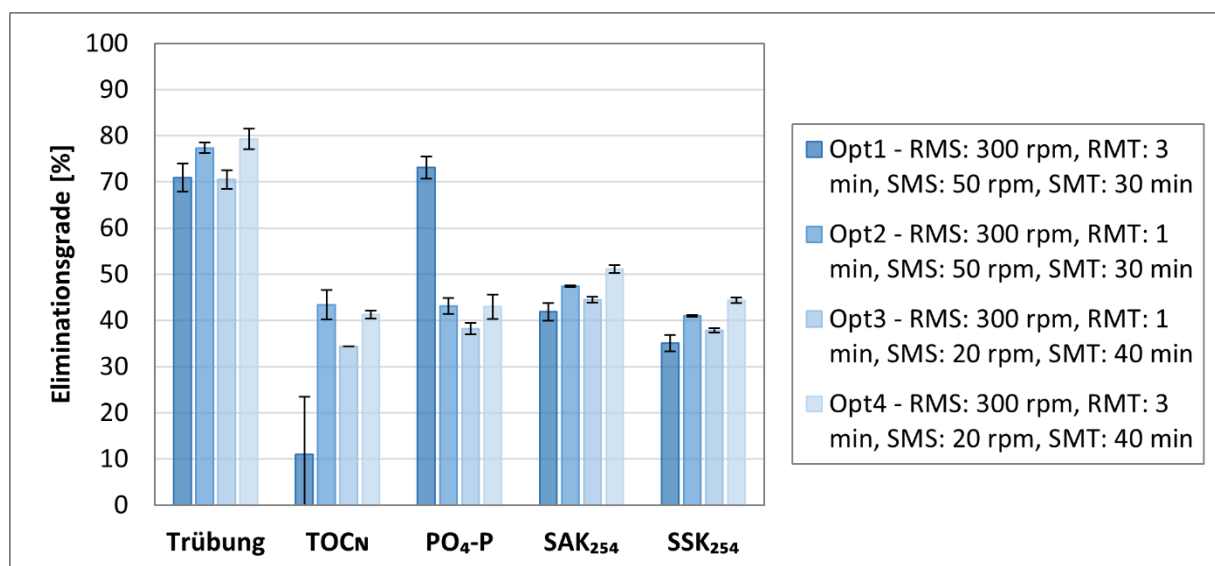


Abbildung 5-10: Eliminationsgrade für Trübung, TOC_N und $\text{PO}_4\text{-P}$ im Batchtest als Einzelversuche bei vier Parametervariationen (Opt1 – Opt4) gemittelt über PNS-O und PNS-U mit Abwasser - Klärwerk B

Für die Trübungselimination ähneln sich die Ergebnisse mit einer Elimination zwischen 70 und 80 %, wobei Opt2 und Opt4 etwas höhere Ergebnisse zeigen. Dies ist auch für TOC_N und $\text{PO}_4\text{-P}$ gegeben. Opt1 fällt bei beiden Parametern aus dem Muster. Aufgrund eines Probenausreißers kam es bei Opt1 zu einer deutlich geringeren TOC_N -Elimination. Selbst ohne Berücksichtigung des Ausreißers, liegt die Elimination mit 20 % deutlich unter den Ergebnissen der anderen Versuche. Für die $\text{PO}_4\text{-P}$ liegt die Elimination dafür mit 73 % deutlich höher.

Durch Nutzung der gleichen Abwassercharge kann trotz der Einzelversuche eine Tendenz der Ergebnisse festgehalten werden. So eignen sich Opt2 und Opt4 besser als Opt1 und Opt3. Aufgrund der minimalen Unterschiede zwischen Opt2 (RMS: 300 rpm, RMT: 1 min, SMS: 50 rpm, SMT: 30 min) und Opt4 (RMS: 300 rpm, RMT: 3 min, SMS: 20 rpm, SMT: 40 min) wurde wegen der größeren Ähnlichkeit von Opt2 mit den Versuchsparametern aus den Jartests diese Option für die weitere Versuchswiederholung und die Flockungsüberstandherstellung gewählt.

5.1.4.4 Weitere Untersuchungen

Lagerung des Flockungsüberstands

Für die Nutzung des Flockungsüberstands wurde die Lagerfähigkeit an zwei Batches pro Abwasser Klärwerk A/B über bis zu 21 Tage überprüft. Ein Überstand wurde im Rahmen der Filterbeurteilung (siehe nachfolgend) über einen 63 μm Filter entnommen statt über ein 200 μm Sieb. Der Überstand verhielt sich ähnlich zu den anderen drei. Generell nimmt die Trübung bei einer Lagerung bei 6 °C zu, sinkt aber nach einer Woche bis zehn Tagen wieder ab. TOC_N und $\text{PO}_4\text{-P}$ fielen beide ab, wobei die Auswirkung bei TOC_N aufgrund der Größenordnung größer ausfiel als bei $\text{PO}_4\text{-P}$. Unter Berücksichtigung der ökonomischen Faktoren an Personalaufwand und Abwasserbeprobung wurde der Überstand trotz Änderungen der Charakterisierung für zwei Beschickungen verwendet, was eine Lagerung von maximal neun Tagen bedeutet.

Einfluss des Filters bei der Fluidentnahme

Zur Etablierung der Flockungsüberstandentnahme über die untere Probenahmestelle PNS-U wurden drei verschiedenen Entnahmeoptionen getestet. Dabei wurde die Entnahme ohne Sieb, mit Filterung über ein 63 μm und 200 μm Sieb in Einzeltests miteinander verglichen. Mit Ausnahme von Einzelausreißern, die aufgrund der geringeren Datenlage nicht gewichtet werden können, zeigt sich kein großer Unterschied bei den Varianten im Laborversuchsaufbau. In einem kontinuierlichen Betrieb ist es sinnvoll, ein Sieb als Schutz der Bioreaktoren zu etablieren, wie in Abbildung 3-1 gezeigt. Daher wurde für die weiteren Versuche mit einem 200 μm Sieb gearbeitet. Die beiden Überstände unterscheiden sich nur gering, siehe Abbildung 5-11.

Mikroschadstoffelimination

In zwei Vorversuch-Jartests sowie in je einem Batchtest pro Abwasser (Klärwerk A/B) wurden aus dem Ablauf der Vorklärung und dem Flockungsüberstand Mikroschadstoffkonzentrationen gemessen. Die Daten schwanken minimal je nach Schadstoff und Größenordnung der

Konzentration. Die Gesamteliminierungen zeigen für Klärwerk A mit -0,3 bis 1,5 %, dass der Flockungsschritt keinen Einfluss auf die Mikroschadstoffelimination hat, wie in 2.5.1 beschrieben. Lediglich für das Abwasser von Klärwerk B wurde eine Schadstoffzunahme von 24 % gemessen, was insbesondere durch eine Messabweichung von Cyclamat vom Abwasser zum Flockungsüberstand zustande kam.

5.1.5 Batchtest – Herstellung des Flockungsüberstands

Zur Integration der Flockungsüberstands in den Festbettreaktor wurde alle zwei Wochen ein Flockungsüberstand, wie in 4.1.4 beschrieben, hergestellt. Dabei wurden Proben des Überstands aus PNS-O, der oberen Probenahmestelle, und PNS-U, der unteren Probenahmestelle, entnommen. Die Ergebnisse werden in Abbildung 5-11 für Trübung, TOC_N , $\text{PO}_4\text{-P}$, SAK_{254} und $\text{SSK}_{254,\text{korr}}$ im Box Plot verglichen. Eliminationsgrade werden mit 95 %-igem Vertrauensbereich angegeben. Ergebnisse aus Wiederholungsversuchen mit den gleichen Parametern werden hier nicht berücksichtigt, wenn der Überstand nicht in den Reaktoren genutzt wurde.

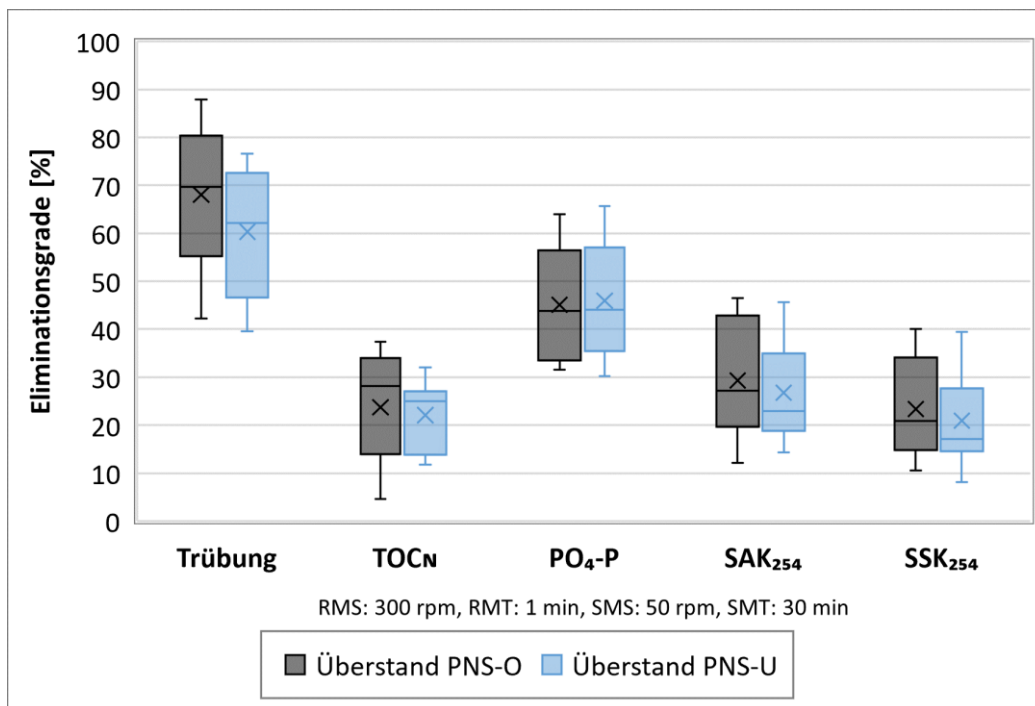


Abbildung 5-11: Eliminationsgrade für Trübung, TOC_N , $\text{PO}_4\text{-P}$, SAK_{254} und $\text{SSK}_{254,\text{korr}}$ für PNS-O und PNS-U bei der Flockungsüberstandsherstellung im Batchtest als Box Plot

Die Proben des Überstands aus den beiden Probenahmestellen ähneln sich bezogen auf die genannten Parameter. Die Trübungsdaten unterscheiden sich in Bereich und Median, jedoch nicht statistisch signifikant, mit einer Trübungselimination von $68 \pm 8,8$ % für PNS-O und von $60 \pm 8,1$ % für PNS-U. Dieser geringe Unterschied ist zu erwarten, da die Flocken von oben nach unten absinken und die Trübung damit am oberen Bereich des Tanks am geringsten ist. Die TOC_N -Reduktion für PNS-O ($24 \pm 6,6$ %) zu PNS-U ($22 \pm 4,3$ %) ist nicht signifikant höher. Die Streuung von $\text{PO}_4\text{-P}$ ist vergleichbar und die Werte liegen mit $45 \pm 7,3$ % (PNS-O) und $46 \pm 7,1$ % (PNS-U) im gleichen Bereich. SAK_{254} und $\text{SSK}_{254,\text{korr}}$ verhalten sich wie die Daten von

TOC_N. So ist die Streuung der Daten bei PNS-U geringer. Bei Betrachtung der Vertrauensbereiche unterscheiden sich die Daten für SAK₂₅₄ mit $29 \pm 7,5 \%$ (PNS-O) und $27 \pm 5,9 \%$ (PNS-U), ebenso wie für SKK_{254,korr} mit $23 \pm 6,3 \%$ (PNS-O) und $21 \pm 5,4 \%$, nicht statistisch signifikant. Die Abwasserchargenabhängigkeit ist bei Betrachtung der Einzeldaten deutlich erkennbar (siehe Anhang Abbildung A.3-9). Durch Schwankungen der Chargen ist es zu schwankenden Eliminationsgraden und der Streuung gekommen.

Verhältnis DOC_N zu TOC_N

Für die Abwasserchargen, die zur Herstellung des Flockungsüberstands verwendet wurden, zeigte sich ein DOC_N zu TOC_N von $71 \pm 3,6 \%$. Der Anteil an DOC_N überwiegt deutlich, was zu den oben genannten Eliminationsgraden von 24 % und 22 % für PNS-O und PNS-U führt. Bei Betrachtung des DOC_N zu TOC_N-Verhältnisses nach der Flockung zeigt sich, dass ein Teil des partikulären TOC_N-Anteils im Überstand verblieben ist. So ist das Verhältnis bei PNS-O $87 \pm 6,1 \%$ und bei PNS-U $85 \pm 4,7 \%$. Die beiden Verhältnisse unterscheiden sich nicht signifikant und unterstützen die Vermutung einer unvollständigen partikulären TOC_N-Elimination.

Korrelation CSB und TOC_N

Da für CSB zu TOC_N kein konstanter Umrechnungsfaktor gegeben ist (Dubber & Gray, 2010; Kaleß, 2018), wurde der für das verwendete Abwasser spezifische Wert anhand von zusätzlichen CSB Messungen in Feed und Überstand (PNS-O) exemplarisch bei vier Versuchen ermittelt. Das Verhältnis ergab sich für den Ablauf der Vorklärung vom Klärwerk B zu $3,21 \pm 0,29$ und für den Überstand zu $3,10 \pm 0,43$.

Korrelation Trübung und TSS

Eine Korrelation zwischen Trübung und TSS kann nur durch einen abwasser- und prozessspezifischen Umrechnungsfaktor gegeben werden (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Im Rahmen der Herstellung des Flockenüberstands wurde in neun Versuchen der TSS im Ablauf der Vorklärung, im Überstand von PNS-O und PNS-U mit 1,2 µm Glasfaserfilter gemessen und mit der Trübung in Korrelation gesetzt. Für den Feed ergibt sich eine Korrelation von $1,0 \pm 0,2$ TSS/Trübung, bei PNS-O $2,1 \pm 0,8$ und bei PNS-U $1,4 \pm 0,4$ TSS/Trübung. Die Korrelationen von PNS-O und PNS-U unterscheiden sich vor allem durch Schwankungen der TSS-Messung im Labor.

Chlorid- und Sulfationen

Bei sechs Versuchen wurden Chlorid- und Sulfationen gemessen, um den Ioneneintrag durch das Flockungsmittel zu überprüfen. Aufgrund keiner Leitfähigkeitsänderung vom Feed zum Überstand ist die Erwartung, dass keine Ionenzunahme wahrnehmbar ist. Die Messung der Chloridionen zeigt nur eine Range an. Mit der Ausnahme von zwei Experimenten, bei der ein kleiner Anstieg von 106 – 117 mg/l auf 129 – 141 mg/l erkennbar war, gab es keine Chloridionen-Änderung. Alle Messungen lagen zwischen 85 – 95 mg/l bis hin zu 129 – 141 mg/l. Aufgrund der ungenauen Messung und der Ergebnisse in einer kleinen Konzentrationsrange wird der Chloridionen-Eintrag durch die Chemikalie als vernachlässigbar gering gesehen.

Für die Sulfationen wurde ein Küvettentest genutzt. Die Werte lagen in allen Proben zwischen 38,8 – 91,9 mg/l, wobei der Unterschied vor allem durch die Abwassercharge beeinflusst wurde. Die Gesamtänderung zeigt eine zu vernachlässigbare Zunahme von $3,5 \pm 19 \%$, insbesondere durch den großen Vertrauensbereich der Daten.

Flockenvolumen bzw. Schlammvolumen

Für zehn Versuche wurde das Gesamtflockenvolumen, das im 10-Liter-Maßstab entstanden ist, aus dem Reaktor entnommen und nach 30 min Absetzzeit im 1-Liter-Becherglas abgelesen. In insgesamt vier Versuchen wurde nach 60 min das Flockenvolumen notiert. Die Werte wurden auf das Volumen eines Liters Abwasser umgerechnet. Für 30 min Absetzzeit ergab sich ein Volumen von $17 \pm 2,6$ ml/l Flocken und nach 60 min $13 \pm 4,0$ ml/l. Die Reduktion über die Zeit ist auf das weitere Verdichten der Flocken zurückzuführen. Die Daten geben einen ersten Anhaltspunkt, welcher Schlamm-Mehranfall bei den gegebenen Versuchsbedingungen bei Flockung des Ablaufs der Vorklärung zu erwarten ist. Ob dieses Volumen zusätzlich zu der Schlammmenge in der Vorklärung zu erreichen ist, ist in Versuchen bei Dosierung der Chemikalie im Zulauf der Vorklärung und im größeren Maßstab zu untersuchen. Die Chemikaliendosierung hat nicht nur Einfluss auf den Mehranfall an Schlamm, sondern auch auf dessen Wassergehalt (Hahn, 1987).

5.2 Biologische Festbettreaktoren

Für die biologischen Festbettreaktoren werden die wasserchemischen Eigenschaften in 5.2.1 gezeigt, gefolgt von der Mikroschadstoffzusammensetzung der Konzentrate und Flockungsüberstände in 5.2.2 und der biologischen Mikroschadstoffelimination im Reaktorfluid in 5.2.3. In 5.2.4 wird die Mikroschadstoffsorption im Biofilm betrachtet und die Zusammensetzung der Mikroorganismen in 5.2.5.

5.2.1 Verlauf der wasserchemischen Parameter

Die wasserchemischen Charakteristika werden entsprechend der drei Versuchsphasen Duplikation (Phase 1), Nitrifikation und Denitrifikation (Phase 2) und Integration des Flockungsüberstands (Phase 3) betrachtet. In 5.2.1.4 wird auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der Nitrifikation und Denitrifikation der Versuchsphasen 2 und 3 gemeinsam eingegangen.

5.2.1.1 Wasserchemische Parameter nach Duplikation (Phase 1)

Ziel der Duplikation war die Etablierung zwei vergleichbarer Reaktoren als Ausgang für die Integration der Nitrifikation und Denitrifikation. In Tabelle 5-4 sind die Daten von Reaktor 1 (R1) und Reaktor 2 (R2) nach Duplikation über den Gesamtzeitraum aufgeführt. Die Daten beinhalten alle Messzeitpunkte, inklusive der Probenahme direkt vor und nach der Beschickung sowie Zwischenmessungen sowohl über 1-wöchige als auch über 2-wöchige Beschickungsabstände (siehe 4.2.2.2), um die Vergleichbarkeit über den Gesamtzeitraum zu überprüfen.

Tabelle 5-4: Vergleich der wasserchemischen Parameter als Mittelwert mit 95 %-igem Vertrauensbereich von R1 und R2 über den Gesamtzeitraum nach Duplikation

Parameter	R1	R2
pH-Wert [-]	8,45 ± 0,02	8,49 ± 0,02
Temperatur [°C]	19,4 ± 0,3	19,3 ± 0,3
Gelöster Sauerstoff [mg/l]	9,57 ± 0,06	9,51 ± 0,06
Sättigung [%]	105 ± 0,18	104 ± 0,13
Leitfähigkeit [mS/cm]	4,92 ± 0,14	4,82 ± 0,13
Redox-Potential [mV]	-100 ± 1,1	-102 ± 1,1
TOC _N [mg/l]	104 ± 7,1	107 ± 7,2
NH ₄ -N [mg/l]	0,15 ± 0,04	0,14 ± 0,03
NO ₃ -N [mg/l]	42,5 ± 1,08	44,8 ± 1,17
NO ₂ -N [mg/l]	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
TN _b [mg/l]	49,7 ± 6,2	51,8 ± 6,3
PO ₄ -P [mg/l]	0,13 ± 0,02	0,14 ± 0,02
SAK ₂₅₄ [1/m]	286 ± 22,3	286 ± 20,9

Der pH-Wert, Temperatur, gelöster Sauerstoff, Leitfähigkeit und Redox-Potential unterscheiden sich nicht statistisch signifikant. Die Sättigung unterscheidet sich dagegen statistisch signifikant. Diese steht aufgrund der verwendeten Messsonde in Abhängigkeit zu dem gelösten Sauerstoff und erreicht dadurch Werte über 100 % (HACH LANGE GMBH, 2009). Der Unterschied ist vernachlässigbar und für den Prozess nicht relevant. Wie bei aeroben Bioreaktoren zu erwarten, ist $\text{NH}_4\text{-N}$ in niedriger Konzentration vorhanden und $\text{NO}_2\text{-N}$ liegt bei der Bestimmungsgrenze von $0,01 \mu\text{g/l}$, weshalb es als nicht vorhanden bewertet werden kann. Für $\text{NO}_3\text{-N}$ ergibt sich eine statistische Signifikanz; für den Betrieb der Reaktoren ist diese irrelevant gering. Der TN_b zeigt keine statistisch relevanten Unterschiede ebenso wie TOC_N , SAK_{254} und $\text{PO}_4\text{-P}$, das in sehr geringen Konzentrationen vorliegt.

pH-Wert

Über den gesamten Versuchszeitraum stieg der pH-Wert mit Ausnahme des Startwerts minimal an, während die Temperatur aufgrund der sinkenden Außentemperatur über die Wintermonate minimal sank. Der pH-Wert lag mit 8,5 zwar außerhalb des optimalen Bereichs von 6,5 – 7,5 jedoch im nicht limitierenden Bereich von 6 – 9 für biologische Prozesse (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Daher wurde keine pH-Wert-Anpassung vorgenommen.

Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit ist über die Versuchszeit gestiegen, siehe Anhang Abbildung A.4-1. In R1 lag der Startwert bei $3,41 \text{ mS/cm}$ und in R2 bei $3,45 \text{ mS/cm}$. Zum Ende der Versuchsphase lag der Wert für R1 bei $5,83 \text{ mS/cm}$ und für R2 bei $5,61 \text{ mS/cm}$. Damit ist der Anstieg bei R1 größer. Der Anstieg ist auf Verdunstung durch Belüftung mit trockener Luft zurückzuführen. Der Unterschied beider Reaktoren ist auf die Nachbesserung der Luftzufuhr wegen Undichtigkeit bei R2 nach Versuchswoche 6 (siehe 4.2.2.2) und gegebenenfalls auf den geringeren Abstand von R1 zum Fenster zurückzuführen. Trotz erhöhter außerplanmäßiger Fluidentnahme in R2 (siehe 4.2.2.2) war das Gesamtvolumen am Ende der Versuchsphase in R1 (Reaktor: $3,2 \text{ l}$; Schläuche: $1,3 \text{ l}$) geringer als bei R2 (Reaktor: $3,35 \text{ l}$; Schläuche: $1,5 \text{ l}$), was ebenfalls auf eine erhöhte Verdunstung in R1 hinweist. Trotz des Unterschieds unterscheiden sich die Reaktoren nicht statistisch signifikant.

TOC_N , TOC_{Diff} und SAK_{254}

Die TOC_N -Konzentration nahm über den Versuchszeitraum in beiden Reaktoren zu. Der Verlauf ist mit dem SAK_{254} -Verlauf in Abbildung A.4-2 im Anhang dargestellt. Zwischen den Beschickungen wurde TOC_N um $9,3 \pm 5,1 \%$ für R1 und $8,4 \pm 5,2 \%$ für R2 etwas reduziert. Die Reduktion fällt gering aus, da sich im zugeführten Konzentrat 1 nur die schwer abbaubaren organischen Substanzen nach der biologischen Stufe aus dem Ablauf der Nachklärung befanden (siehe 2.2.1). Während der Versuchsphase wurden zu Beginn und zum Ende, sowie während der zweiwöchigen Versuche, TOC_{Diff} parallel zu TOC_N bestimmt. Dabei lag TOC_{Diff} in R1 um $5,0 \pm 4,0 \%$ und in R2 um $0,2 \pm 4,7 \%$ höher als TOC_N , wodurch beide Parameter unter Ver-

wendung von Nachklärungsabwasser vergleichbar sind. SAK_{254} zeigt einen vergleichbaren Verlauf der Zunahme wie TOC_N . Die Reduktion zwischen den Beschickungen fiel zum Beginn der Versuchszeit nach zusätzlicher Zugabe von Konzentrat, Ablauf Nachklärung und Belebtschlammüberstand (siehe 4.2.2.1) höher aus und nahm anschließend ab. Die gemittelte Elimination von R1 fiel mit $9,1 \pm 5,7$ % höher aus als R2 mit $5,4 \pm 4,9$ %. Anhand des Verlaufs in Abbildung A.4-2 ist ein eindeutiger Zusammenhang von SAK_{254} und TOC_N ersichtlich, wie in 4.3.1 erläutert. $SSK_{254, \text{korrr}}$ wurde in dieser Versuchsreihe nicht bestimmt.

Stickstoffparameter

Für beide Reaktoren wurde die $NO_3\text{-N}$ Konzentration durch die Konzentratzugabe von Konzentrat 1 (siehe Tabelle 4-12) und die fehlende Denitrifikation über den Versuchszeitraum erhöht. So nahm die Konzentration für R1 um $6,6 \pm 3,1$ % und für R2 um $6,7 \pm 2,6$ % zu. Aus der Differenz aus TN_b und den anorganischen Kohlenstoffen ergibt sich ein Anteil von 14 % (R1) und 13 % (R2) an organischen Kohlenstoff und Ammoniak (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Da bei einem pH-Wert von 8,5 das Gleichgewicht mit Ammoniak zu Ammonium verschoben ist und dieses vernachlässigbar gering vorliegt, stellt die ermittelte Differenz rein den organischen Stickstoffanteil dar (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Wie beim organischen Kohlenstoff handelt es sich hierbei um die schwer abbaubaren Anteile, die nicht in der Kläranlagen-Biologie abgebaut werden konnten.

Fazit Duplikation

Die minimalen, beobachteten Unterschiede fallen in einen statistisch nicht signifikanten Bereich oder sind für den Prozess zu gering, um relevant zu sein. Daher können die Reaktoren als vergleichbar und erfolgreich dupliziert angesehen werden.

5.2.1.2 Wasserchemische Parameter unter Nitrifikation und Denitrifikation (Phase 2)

Die wasserchemischen Parameter pH-Wert, Temperatur, gelöster Sauerstoff, elektrische Leitfähigkeit, Redox-Potential, TOC_N und $PO_4\text{-P}$ sind für Zulauf (Feed) und Ablauf (Ende) von R1 und R2 für die ein- (Phase 2a) und zweiwöchigen Versuche (Phase 2b) in Tabelle 5-5 dargestellt. Die anorganischen Stickstoffe werden unter Nitrifikation und Denitrifikation berücksichtigt. Die Sättigung wird aufgrund der Abhängigkeit vom gelösten Sauerstoff nicht betrachtet.

pH-Wert

Der pH-Wert war in Phase 2a/2b unter Nitrifikation bei 7,90 – 8,07, vor allem bedingt durch das Konzentrat 2 (pH = 8,03, siehe Tabelle 4-12). Bis R1 Start sank der Wert etwas ($7,75 \pm 0,06$ – einwöchig; $7,71 \pm 0,05$ – zweiwöchig) und stieg bis zur Entnahme des Fluids (R1 Ende) wieder an. Der optimale pH-Wert-Bereich von 7,5 – 8,0 für die Nitrifikation lag vor (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Die Denitrifikation ist weniger pH-Wert-abhängig (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Hier lag R2 Feed durch die CH_3COOH -Dosierung trotz Zugabe von NaOH bei 6,22 (einwöchig) und 5,47 (zweiwöchig). Dies war außerhalb des optimalen pH-Wert-Bereichs für biologische Prozesse von pH 6 – 9 und eine Absenkung des pH-Werts von 7 auf 6 kann negative

Auswirkungen auf die Denitrifikation haben (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Dennoch zeigte sich dieser Wert als unkritisch, da eine halbe Stunde nach Beschickung der pH-Wert in R2 Start im optimalen Bereich (pH 7 – 8) lag, mit $7,00 \pm 0,07$ (einwöchig) und $6,99 \pm 0,07$ (zweiwöchig) (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014).

Tabelle 5-5: Wasserchemische Parameter im Zu- und Ablauf der Nitrifikation (R1 Feed/Ende) und Denitrifikation (R2 Feed/Ende) als Mittelwert mit 95 %-igem Vertrauensintervall für ein- (C4 – C29 | Phase 2a) und zweiwöchige Versuche (C30 – C44 | Phase 2b) (modifiziert nach Stricker et al., 2023)

Parameter	Nitrifikation		Denitrifikation	
	C4 – C29 (einwöchige Versuche)			
	R1 Feed	R1 Ende	R2 Feed	R2 Ende
pH-Wert [-]	$7,96 \pm 0,04$	$7,90 \pm 0,09$	$6,22 \pm 0,08$	$7,76 \pm 0,06$
bei Temperatur [°C]	$20,3 \pm 0,7$	$21,8 \pm 0,7$	$20,9 \pm 0,7$	$22,0 \pm 0,8$
Gelöster Sauerstoff [mg/l]	$5,75 \pm 0,68$	$9,33 \pm 0,15$	$8,73 \pm 0,14$	$0,15 \pm 0,05$
Leitfähigkeit [mS/cm]	$5,24 \pm 0,10$	$5,02 \pm 0,10$	$5,00 \pm 0,10$	$4,90 \pm 0,12$
Redox-Potential [mV]	$-71 \pm 1,4$	$-68 \pm 4,7$	$26 \pm 4,5$	$-61 \pm 2,4$
TOC _N [mg/l]	$113 \pm 4,7$	$105 \pm 4,3$	$188 \pm 7,7$	$106 \pm 6,3$
PO ₄ -P [mg/l]	$0,17 \pm 0,05$	$0,11 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,00$	$0,10 \pm 0,00$
SAK ₂₅₄ [1/m]	$318 \pm 11,6$	$309 \pm 14,2$	$329 \pm 12,1^1$	$297 \pm 11,9$
SSK _{254,korr} [1/m]	$313 \pm 11,5$	$305 \pm 14,1$	$319 \pm 12,3^1$	$292 \pm 12,6$
Parameter	C30 – C44 (zweiwöchige Versuche)			
	R1 Feed	R1 Ende	R2 Feed	R2 Ende
	pH-Wert [-]	$8,07 \pm 0,10$	$7,92 \pm 0,07$	$5,47 \pm 0,07$
bei Temperatur [°C]	$21,7 \pm 1,0$	$24,0 \pm 1,2$	$23,1 \pm 1,0$	$23,7 \pm 1,2$
Gelöster Sauerstoff [mg/l]	$5,26 \pm 0,33$	$8,74 \pm 0,22$	$8,06 \pm 0,51$	$0,21 \pm 0,10$
Leitfähigkeit [mS/cm]	$4,90 \pm 0,04$	$4,46 \pm 0,02$	$4,65 \pm 0,02$	$4,22 \pm 0,01$
Redox-Potential [mV]	$-79 \pm 4,6$	-61 ± 22	$67 \pm 5,1$	$-60 \pm 0,5$
TOC _N [mg/l]	$95,8 \pm 4,1$	$76,2 \pm 1,8$	$222 \pm 10,2$	$73,1 \pm 2,7$
PO ₄ -P [mg/l]	$0,34 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,00$	$0,10 \pm 0,00$	$0,10 \pm 0,00$
SAK ₂₅₄ [1/m]	$257 \pm 11,0$	$220 \pm 8,3$	$215 \pm 8,7^2$	$205 \pm 8,8$
SKK _{254,korr} [1/m]	$249 \pm 13,1$	$217 \pm 8,0$	$209 \pm 5,3^2$	$202 \pm 8,5$

¹ R2 Feed wurde nur bis Cycle 18 (n = 15) gemessen, ² aus drei Stichprobenmessungen

Gelöster Sauerstoff (DO)

Der gelöste Sauerstoff ist für beide Prozesse entscheidend. Im Nitrifikationszulauf (R1 Feed) ist der DO insbesondere durch den hohen Anteil an R2 Fluid aus der anoxischen Denitrifikation beeinflusst. In R1 Start lag der Wert etwas niedriger als in R1 Feed bei je $5,53 \pm 0,74$ mg/l und $4,77 \pm 0,31$ mg/l in den ein-/zweiwöchigen Versuchen und war damit im nicht limitierenden Bereich von DO > 2 mg/l (Bever et al., 2002). DO-Werte über 4 mg/l steigern die Nitrifikationsraten nicht weiter und erhöhen die Prozesskosten (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). In einem kontinuierlichen Prozess ist daher eine spezifischere Sauerstoffeinstellung mit Messsonden am Reaktorstart und in der Mitte entscheidend, um Kosten zu senken. Im Labor war dies nicht

möglich. Durch die Werte über 4 mg/l am Festbettende ist von einer ausreichenden Sauerstoffversorgung entlang des Festbetts auszugehen. In R1 Ende war das Fluid mit über 8 mg/l Sauerstoff gesättigt und der DO in R2 Feed zu hoch. In R2 Start sank der Wert auf $0,63 \pm 0,39$ mg/l (einwöchig) und $0,29 \pm 0,14$ mg/l (zweiwöchig). Der optimale DO-Bereich für anoxische Prozesse liegt bei $< 0,2$ mg/l und mit zunehmendem DO nimmt die Denitrifikationsleistung ab (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). In R2 Ende lagen die Werte im optimalen Bereich.

Leitfähigkeit und Redoxpotential

Die Leitfähigkeit sank über Nitrifikation und Denitrifikation ab und zeigte die Reduktion von Ionen im Rahmen des Stickstoffabbaus auf. Über die einwöchigen Versuche zeigte die Leitfähigkeit generell eine sinkende Tendenz von fast 6 mS/cm auf unter 5 mS/cm, während in den zweiwöchigen Versuchen konstante Werte zwischen 4 – 5 mS/cm vorlagen. Das Redoxpotential wurde unter der Nitrifikation kaum verändert und stieg durch Zugabe der leicht abbaubaren Kohlenstoffe in R2 Feed an. Über den Prozess der Denitrifikation sank es wieder ab, entsprechend dem Denitrifikationsprozess (siehe 2.2.2 Denitrifikation). Das Redoxpotential lag mit der höheren CH_3COOH -Dosierung in den zweiwöchigen Versuchen höher.

Kohlenstoffe, SAK_{254} und $\text{SSK}_{254,\text{korr}}$

TOC_N wurde vergleichbar zur Duplikationsphase (siehe 5.2.1) mit $7,9 \pm 2,4$ % in den einwöchigen Versuchen und unter erhöhter Konzentratzugabe (siehe 4.2.3.2) mit 20 ± 11 % in den zweiwöchigen Versuchen unter Nitrifikation reduziert. Über das Konzentrat 2 (siehe Tabelle 4-12) wurden vor allem schwer abbaubare Kohlenstoffe dem Prozess hinzugefügt. In der Denitrifikation wurde TOC_N durch die CH_3COOH -Zugabe erhöht, was zu höheren Eliminationsgraden von $44 \pm 3,7$ % (einwöchig) und 67 ± 10 % (zweiwöchig) führte. Über die gesamte Phase 2 wurde TOC_N gesamthaft reduziert. Analog zu Phase 1 wurde neben TOC_N , auch TOC_{Diff} über IC und TC in einzelnen Versuchen bestimmt. Aufgrund von geringer Datenlage und $\text{IC} > \text{TOC}_{\text{Diff}}$ für R1 Feed und R2 Ende ist kein repräsentativer Vergleich möglich (siehe 4.3.1). In der Versuchsphase 2 wurde $\text{SSK}_{254,\text{korr}}$ zusätzlich zum SAK_{254} bestimmt. Anhand der Daten in Tabelle 5-5 ist kein signifikanter Unterschied beider Parameter zu erkennen. Die Trübung in den Bioreaktoren war entsprechend der Beobachtungen vernachlässigbar gering. Der SAK_{254} -Verlauf ist wie in Phase 1 vergleichbar zum TOC_N -Verlauf (siehe Abbildung A.4-3), wobei nicht in allen R2 Feed-Proben die Absorption wegen geringer Unterschiede zu R1 Ende bestimmt wurden. Die Zugabe von CH_3COOH zeigte keine Auswirkung in den SAK_{254} -Werten, weshalb die Elimination in R2 auf R1 Ende bezogen bestimmt wird. Die Reduktion fiel mit $4,5 \pm 0,9$ % (einwöchig) und $14 \pm 2,6$ % (zweiwöchig) in der Nitrifikation (R1) geringer aus. Ebenso war die weitere Reduktion in R2 mit $2,0 \pm 0,9$ % (einwöchig) und $7,4 \pm 3,1$ % (zweiwöchig) geringer.

Orthophosphat

Orthophosphat-Phosphor lag in den ein- und zweiwöchigen Versuchen so gering vor, dass es nach dem Nitrifikationsschritt abgebaut war und anschließend unter der Bestimmungsgrenze von 0,10 mg/l lag. Daher kann zum Phosphatabbau keine weitere Aussage getroffen werden.

Nitrifikationsverlauf

Die Konzentrationen an $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ sind in Abbildung 5-12 zu sehen. Nach der Startphase C1 bis C3 wurden in den einwöchigen Versuchsläufen C4 bis C29 durchschnittlich $61 \pm 0,9 \text{ mg/l}$ $\text{NH}_4\text{-N}$ und in C30 bis C44, den zweiwöchigen Versuchen, $120 \pm 5,4 \text{ mg/l}$ $\text{NH}_4\text{-N}$ der Nitrifikation in R1 entsprechend der Zielsetzung (siehe 4.2.3.2) zugeführt. Die $\text{NO}_3\text{-N}$ Konzentrationen im Zulauf lagen mit $6,5 \pm 1,3 \text{ mg/l}$ (C4 – C29) und $5,8 \pm 0,3 \text{ mg/l}$ (C30 – C44) in einem vergleichbaren Rahmen. In C8 bis C24 kam es zu einer Erhöhung von $\text{NO}_2\text{-N}$ durch unzureichende Denitrifikation (siehe nachfolgend), die zu schwankenden $\text{NO}_3\text{-N}$ Konzentrationen nach der Nitrifikation in R1 Ende führten, siehe Abbildung A.4-4 im Anhang.

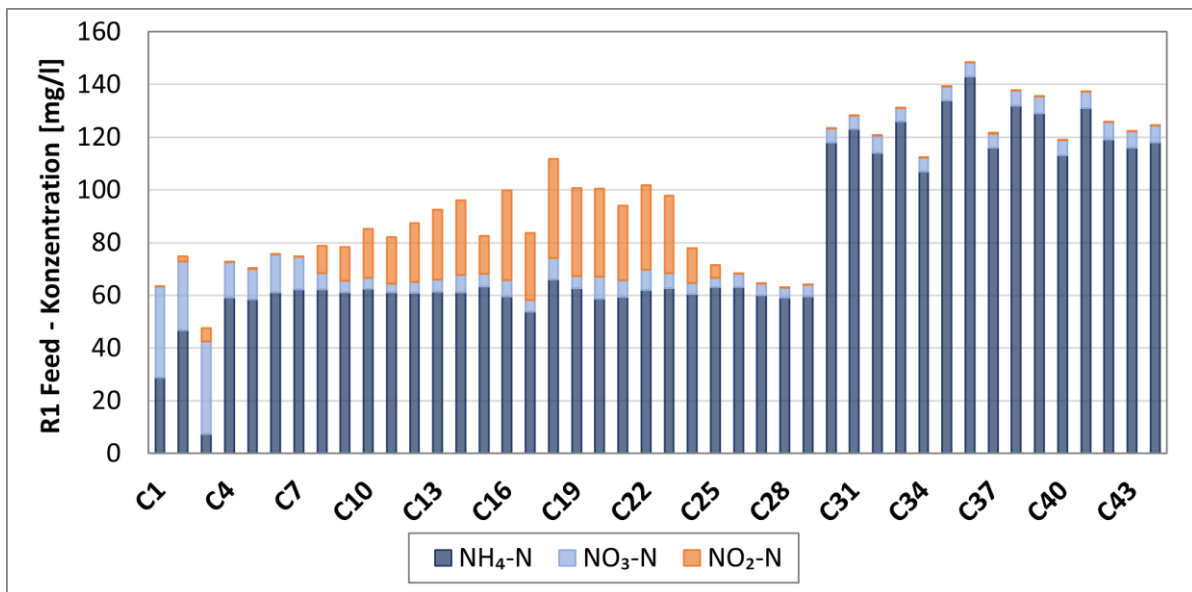


Abbildung 5-12: Verlauf der $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ Konzentrationen im R1 Feed als Zulauf der Nitrifikation über Versuchsläufe C1 – C29 (einwöchig) und C30 – C44 (zweiwöchig) in Phase 2

Die Nitrifikation verlief mit einer $\text{NH}_4\text{-N}$ Reduktion von $> 99,8 \%$ in C4-C29 und $> 99,9 \%$ in C30-C44. $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NH}_4\text{-N}$ lagen nach der Nitrifikation nahe oder unter der Bestimmungsgrenze von je 0,01 und 0,1 mg/l. $\text{NO}_3\text{-N}$ lag in R1 Ende mit $87,5 \pm 7,0 \text{ mg/l}$ (einwöchig) und $124 \pm 4,3 \text{ mg/l}$ (zweiwöchig) vor. Durch die $\text{NO}_2\text{-N}$ Akkumulation lagen die Ablaufkonzentrationen an $\text{NO}_3\text{-N}$ höher als durch die $\text{NH}_4\text{-N}$ Zugabe angedacht.

Denitrifikationsverlauf

Die Zulaufkonzentrationen (R2 Feed) nach CH_3COOH Zugabe entsprachen den R1 Ende Konzentrationen mit je $85,4 \pm 6,6 \text{ mg/l}$ (einwöchig) und $122 \pm 6,4 \text{ mg/l}$ (zweiwöchig). In Abbildung 5-13 sind die $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ Konzentrationen am Ende der Denitrifikation (R2 Ende) dargestellt. Wie zuvor beschrieben, kam es zu einer Nitrit-Akkumulation in Phase 2a und somit zu einer unvollständigen Denitrifikation. Zwar führt die Dosierung von Acetat im Vergleich zu Methanol und Glucose weniger zu einer Nitrit-Akkumulation, doch ist das $\text{CSB}/\text{NO}_3\text{-N}$ -Verhältnis entscheidend, mit geringerer Nitrit-Akkumulation bei Steigerung des Verhältnisses (Shijian Ge et al., 2012). Eine Lachgas-Emission kann bei hohen Nitrit-Werten nicht ausgeschlossen

werden (Kampschreur et al., 2009). Eine Messung der Gasemission war im Rahmen des Projekts nicht möglich. In C4 – C21 wurde mit 70 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ Zielkonzentration gerechnet (siehe Tabelle A.2-1), was unterhalb der tatsächlichen Konzentration in R1 Ende bzw. R2 Feed lag und zu der Nitrit-Akkumulation führte. Ab C22 wurde die CH_3COOH -Dosierung angepasst und höher angesetzt als die im Reaktor vorhandene $\text{NO}_3\text{-N}$ Konzentration, um eine weitestgehende Denitrifikation zu gewährleisten. Nach der Denitrifikation wurde $\text{NO}_3\text{-N}$ auf $4,5 \pm 1,2$ mg/l (einwöchig) und $1,9 \pm 0,2$ mg/l (zweiwöchig) reduziert, was zu Eliminationsgraden von $94 \pm 2,0$ % und $98 \pm 0,2$ % führte. Auch anhand der $\text{NO}_3\text{-N}$ Restkonzentration ist die unvollständige Denitrifikation ersichtlich. Sowohl unter Nitrit-Akkumulation als auch unter weitestgehender Denitrifikation kam es zu einer leichten $\text{NH}_4\text{-N}$ -Zunahme auf $0,7 \pm 0,2$ mg/l und $1,5 \pm 0,6$ mg/l in je ein- und zweiwöchigen Versuchen.

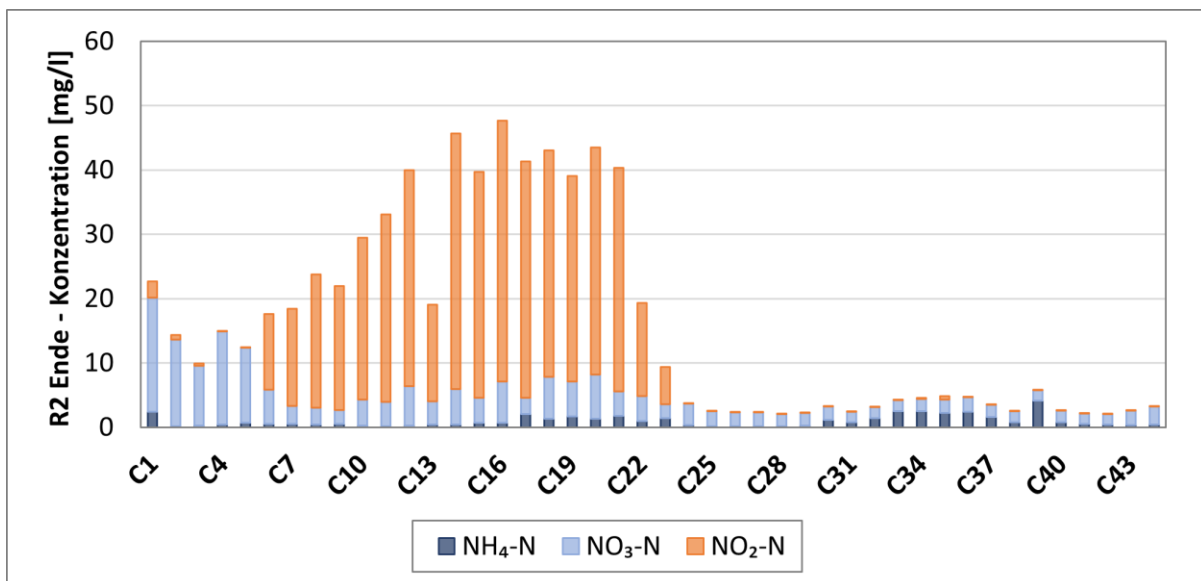


Abbildung 5-13: Verlauf der $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ Konzentrationen im R2 Ende als Ablauf der Denitrifikation über Versuchsläufe C1 – C29 (einwöchig) und C30 – C44 (zweiwöchig) in Phase 2

Nach gültiger, deutscher Abwasserverordnung ist die Gesamtmenge N_{ges} (Summe aus $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$) entscheidend für die Einleitung in Gewässer. Für kleinere Kläranlagen ist derzeit kein Grenzwert definiert, bei Größenklasse 4 liegt dieser bei $N_{\text{ges}} < 18$ mg/l und für Größenklasse 5 bei $N_{\text{ges}} < 13$ mg/l mit je $\text{NH}_4\text{-N} < 10$ mg/l (AbwV, 2004). Damit wurde der Grenzwert für die größten Klärwerke unter Nitrit-Akkumulation überstiegen, was aufgrund der Toxizität von Nitrit gegenüber vielen Organismen problematisch ist (Niederdorfer et al., 2024). Zudem folgen erhöhte Abwasserabgaben nach dem Abwasserabgabegesetz durch zu hohe Ablaufwerte (AbwAG, 2018). Bei weitestgehender Nitrifikation und Denitrifikation wurde der Wert ab C23 mit $N_{\text{ges}} 3,5 \pm 0,7$ mg/l dagegen erfolgreich unterschritten, ebenso die $\text{NH}_4\text{-N}$ Grenzwerte in der gesamten Versuchsphase.

Fazit Etablierung Nitrifikation und Denitrifikation

Die Nitrifikation und Denitrifikation konnten erfolgreich etabliert werden mit $\text{NH}_4\text{-N}$ Eliminationsgraden von > 99 % und $\text{NO}_3\text{-N}$ Eliminationsgraden von 94 bzw. 98 %. Das in Phase 2a aufgetretene Problem der Nitrit-Akkumulation wurde durch Anpassung der CH_3COOH behoben. Die zeitlichen Verläufe der Nitrifikation und Denitrifikation werden in 5.2.1.4 beschrieben.

5.2.1.3 Wasserchemische Parameter nach Integration des Flockungsüberstands (Phase 3)

Die Tabelle 5-6 zeigt die wasserchemischen Parameter von Phase 3. Die Phase 3 ist vergleichbar zur vorherigen Phase 2b (zweiwöchig) und unterscheidet sich nur durch die eingesetzten Konzentrate (Tabelle 4-12) und die Zugabe des Flockungsüberstands (Anhang Tabelle A.4-1).

Tabelle 5-6: Wasserchemische Parameter im Zu- und Ablauf der Nitrifikation (R1 Feed und Ende) und Denitrifikation (R2 Feed und Ende) als Mittelwert mit 95 %-igem Vertrauensintervall für Phase 3

Parameter	Nitrifikation		Denitrifikation	
	R1 Feed	R1 Ende	R2 Feed	R2 Ende
pH-Wert [-]	7,93 ± 0,04	8,05 ± 0,04	5,59 ± 0,06	7,84 ± 0,03
bei Temperatur [°C]	17,2 ± 0,6	19,7 ± 0,5	18,7 ± 0,5	19,7 ± 0,5
Gelöster Sauerstoff [mg/l]	4,29 ± 0,20	9,52 ± 0,10	9,01 ± 0,10	0,21 ± 0,06
Leitfähigkeit [mS/cm]	4,40 ± 0,09	3,89 ± 0,09	4,08 ± 0,09	3,77 ± 0,12
Redox-Potential [mV]	-69 ± 1,3	-76 ± 1,6	61 ± 3,6	-65 ± 0,8
TOC _N [mg/l]	74,6 ± 4,1	52,8 ± 2,6	217 ± 7,1 ²	52,0 ± 2,1
NH ₄ -N [mg/l]	130 ± 3,9 ¹	< 0,1	0,41 ± 0,13 ²	1,00 ± 0,20
NO ₂ -N [mg/l]	1,48 ± 1,27 ¹	< 0,01	0,02 ± 0,01 ²	2,17 ± 1,67
NO ₃ -N [mg/l]	2,96 ± 0,13 ¹	127 ± 2,3	126 ± 3,2 ²	1,70 ± 0,32
PO ₄ -P [mg/l]	0,23 ± 0,06	0,18 ± 0,07	0,15 ± 0,06	0,13 ± 0,06
SAK ₂₅₄ [1/m]	203 ± 6,8	167 ± 5,8	171 ± 6,3	159 ± 5,8
SKK _{254,korr} [1/m]	196 ± 6,3	164 ± 5,7	165 ± 6,2	157 ± 5,7

¹ Ohne CC4 – CC6 und ² ohne CC6 aufgrund von unerklärlichen Messabweichungen

pH-Werte, gelöster Sauerstoff (DO), Leitfähigkeit und Redoxpotential

Der pH-Wert fiel insgesamt unter niedrigeren Temperaturen etwas höher aus, mit R1 Start etwas geringer liegend als in Phase 2b und weiterhin im optimalen Bereich für die Nitrifikation. Der pH-Wert von R2 Start ist vergleichbar zu Phase 2b auf $6,95 \pm 0,05$ gestiegen. Der DO lag mit $2,92 \pm 0,49$ mg/l in R1 Start geringer aber im geeigneten Bereich von > 2 mg/l. R2 Start lag etwas höher als in Phase 2b mit $2,88 \pm 0,80$ mg/l und zeigte stärkere Schwankungen in den Startwerten. Am Ende der Denitrifikation lag der Wert wie in Phase 2b bei 0,2 mg/l im optimalen Bereich. Die Leitfähigkeit zeigt den gleichen Verlauf. Redox verhält sich ähnlich, wobei in R1 ein Abfall im Gegensatz zu Phase 2b stattfand, wobei die Ergebnisse weniger Varianz zeigen. Beide Parameter fallen geringer aus als in Phase 2b, was auf eine Verdünnung des Reaktorfluids hinweisen kann. Die Leitfähigkeit wurde auch durch die geringere Leitfähigkeit in Konzentrat 3 beeinflusst.

Kohlenstoffe, SAK₂₅₄ und SSK_{254,korr}

Durch die geringe Menge an zugeführtem Flockungsüberstand und der geringeren TOC_N-Konzentration in Konzentrat 3 (150 mg/l) im Vergleich zu Konzentrat 2 (192 mg/l, siehe Tabelle 4-12) ist der Zulauf-TOC_N in R1 im Vergleich zur Phase 2b gesunken. Die TOC_N-Elimination in der Nitrifikation liegt mit $29 \pm 3,4$ % etwas höher als in Phase 2b. Die Zulaufkonzentration von TOC_N in R2 ist vergleichbar zu Phase 2b und zeigt mit $76 \pm 1,4$ % eine verbesserte Reduktion. Es kam zu keiner vollständigen TOC_N-Reduktion aufgrund der biologisch schlecht abbaubaren Anteile (siehe 5.2.1.2). SAK₂₅₄ und SSK_{254,korr} unterscheiden sich wie in Phase 2b nicht signifikant, sodass die Trübung im Flockungsüberstand keinen nennenswerten Einfluss zeigte. Die Werte sind im Vergleich zu Phase 2b weiter gesunken. Wie in beiden vorherigen Versuchphasen zeigen die Werte von TOC_N und SAK₂₅₄ die gleiche sinkende Tendenz (siehe Anhang Abbildung A.4-5). Der Einfluss von CH₃COOH ist wie in Phase 2 nicht in R2 Feed messbar. Dadurch liegen die Eliminationsgrade für SAK₂₅₄ erneut niedriger als die von TOC_N mit $18 \pm 2,5$ % in R1 und $6,5 \pm 2,2$ % für R2 (bezogen auf R2 Feed) oder $4,3 \pm 1,8$ % (bezogen auf R1 Ende).

Stickstoff und Phosphat

Die angestrebte NH₄-N Konzentration wurde mit 130 mg/l minimal übertroffen und hat zu einer NO₃-N Konzentration von 126 – 127 mg/l im Zulauf der Denitrifikation geführt. In Phase 3 kam es zu keiner Nitritakkumulation, da die CH₃COOH Konzentration entsprechend angepasst wurde. Aufgrund unerklärlicher Messabweichungen im R1 Feed in CC4 – CC6 und R2 Feed in CC6 werden diese Daten nicht berücksichtigt. In der Nitrifikation kam es zu einer NH₄-N Reduktion von $> 99,9$ % bis unter LOQ (0,1 mg/l). Durch die hohen Belüftungsraten ist für die Nitrifikation eine Lachgas-Emission auszuschließen (Kampschreur et al., 2009). Nach der Denitrifikation lag noch eine Restkonzentration von $1,70 \pm 0,32$ mg/l NO₃-N vor. Es kam zu einer Reduktion von 98,7 %, sodass von einer weitestgehenden Denitrifikation gesprochen werden kann, insbesondere da es mit Ausnahme einzelner Versuche zu einer erfolgreichen Nitrit-Entfernung kam (Tabelle 5-6). Aufgrund der fehlenden Lachgas-Messung kann eine Emission nicht vollends ausgeschlossen werden (Kampschreur et al., 2009). Die Anforderungen der Abwasserverordnung für die Größenklasse 5 wurden mit einem TN_b von $10 \pm 2,7$ mg/l eingehalten, wobei es in Abhängigkeit der Nitrit-Entfernung zu Einzelausreißern oberhalb der Verordnungsgrenzwerte kam. Aufgrund der niedrigen PO₄-P Konzentrationen kann wie zuvor kein Eliminationsgrad bestimmt werden.

Fazit Integration des Flockungsüberstands

Unter Flockungsüberstandzugabe kam es zwar zu statistisch signifikanten Unterschieden, generell lief Phase 3 mit weitestgehender Nitrifikation/Denitrifikation vergleichbar zu Phase 2b, mit geringer Relevanz der Unterschiede. Geringere Werte von TOC_N, SAK₂₅₄, SSK_{254,korr} und der Leitfähigkeit sind auf die Zugabe von Konzentrat 3 zurückzuführen ist. Der Einfluss des Flockungsüberstands ist aufgrund des geringeren Anteils zu vernachlässigen.

5.2.1.4 Reaktionsgeschwindigkeiten in Phase 2b und 3

Die Geschwindigkeit der Nitrifikation/Denitrifikation wurde über zusätzliche $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ Messungen in Phase 2b und Phase 3 untersucht. Die Daten der Nitrifikation (R1) sind entsprechend der Phasen in Abbildung 5-14 und Abbildung 5-15 gezeigt, die Daten der Denitrifikation (R2) in Abbildung 5-16 und Abbildung 5-17. Aufgrund manueller Probenahme zeigen die Daten einen ungefähren Verlauf und können keinen Rückschluss auf die Umsetzungsraten oder die maximalen Konzentrationen liefern. Dafür bedarf es einer kontinuierlichen Messung.

Sowohl in Phase 2b als auch in Phase 3 kann anhand von Abbildung 5-14 und Abbildung 5-15 auf eine vollendete Nitrifikation nach 24 h geschlossen werden, sodass in den zweiwöchigen Versuchen nach einem Tag rein aerobe Versuchsbedingungen wie in Phase 1 vorlagen. In einer größeren Versuchsanlage wäre eine kontinuierliche Stickstoffzufuhr zu empfehlen, die in der Versuchshalle nicht umsetzbar war. Mit der Wahl der $\text{NH}_4\text{-N}$ Zulaufkonzentration anhand der gemessenen Konzentrationen im Ablauf der Vorklärung und einmaliger Dosierung je Versuch liegen die Daten unter Nitrifikation in einem realistischen bis geringeren Konzentrationsbereich. Die Belüftung war nicht limitiert und das Biofilmmalter sehr hoch, sodass der Abbau von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ im Vergleich zu Studien mit partieller Nitrifikation und Schlammaltereinfluss schnell ablief (Pollice et al., 2002). Ein direkter Datenvergleich ist schwierig.

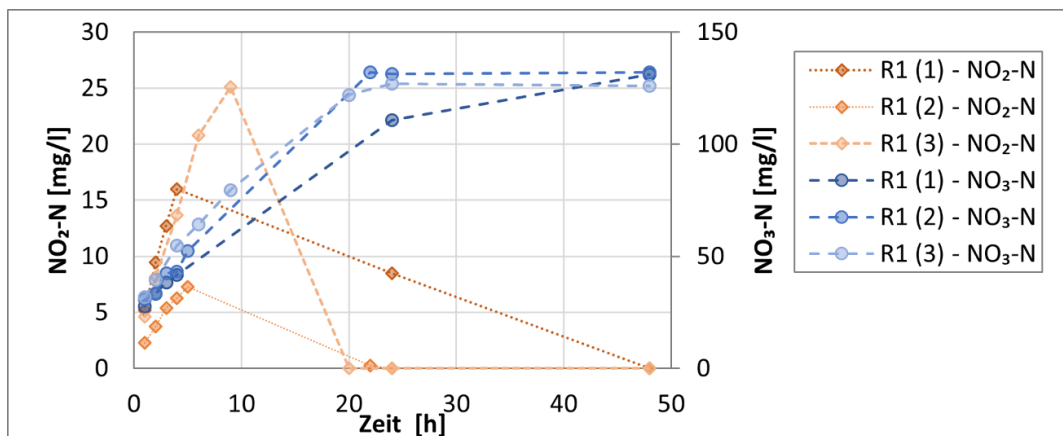


Abbildung 5-14: Verlauf von $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ in R1 über 48 h in Phase 2b in drei Messläufen

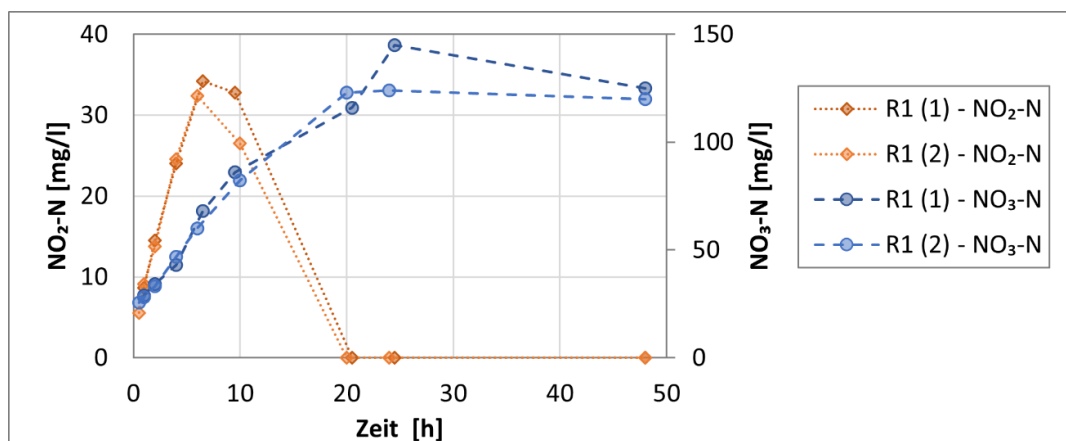


Abbildung 5-15: Verlauf von $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ in R1 über 48 h in Phase 3 in zwei Messläufen

In Abbildung 5-16 ist ersichtlich, dass es in R2 unter Phase 2b durch hohe DO-Zulaufwerte (8,1 mg/l, siehe Tabelle 5-5) teils zu einem verlangsamten $\text{NO}_2\text{-N}$ Abbau kam, da zunächst der Sauerstoff abgebaut werden musste. Dagegen konnte dieser Effekt in Phase 3 durch Erhöhung der CH_3COOH -Dosierung trotz hoher DO-Zulaufwerte (9,0 mg/l, siehe Tabelle 5-6) verringert werden (Abbildung 5-17), sodass nach dem Sauerstoffabbau noch mehr Kohlenstoff für den $\text{NO}_2\text{-N}$ Abbau zur Verfügung stand (Freyschmidt & Beier, 2024). Je nach CH_3COOH -Dosierung verlief die Denitrifikation in beiden Phasen über 24 bis 48 h. Dabei wurde $\text{NO}_3\text{-N}$ nach einer Stunde auf die finale Konzentration von 1 – 2 mg/l reduziert. Durch Yang et al. (2012) wurden Nitratabbauraten durch *Pseudomonas stutzeri* D6 über bis zu 72 und 96 h beobachtet, mit unterschiedlichen C/N-Verhältnissen und Kohlenstoffquellen. Dabei wurde Nitrat innerhalb der ersten 48 h größtenteils abgebaut, während Nitrit nur bei geringen C/N Verhältnissen leicht zunahm (Yang et al., 2012). Dagegen konnten Foglar und Briški (2003) eine Reduktion in 4 bis 6 h bei entsprechendem Methanol/Nitrat-Verhältnis erreichen mit *Pseudomonas stutzeri* und *Paracoccus* sp. dominierend. Die Kulturen wurden nicht im Festbett dieser Arbeit nachgewiesen (siehe 5.2.5). Dennoch liegen die zeitlichen Verläufe und Ergebnisse in einem ähnlichen und, insbesondere als nicht optimierter Prozess, erwartbaren Rahmen.

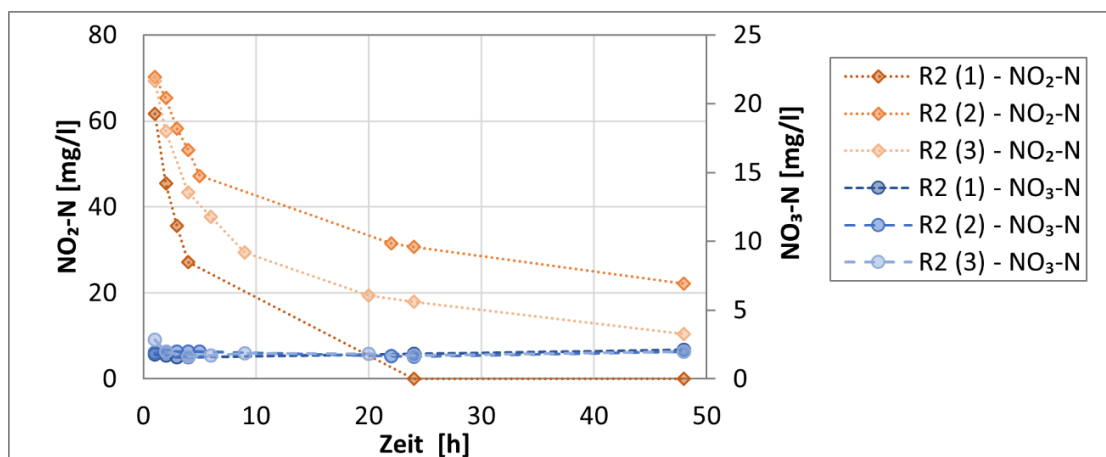


Abbildung 5-16: Verlauf von $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ in R2 über 48 h in Phase 2b in drei Messläufen

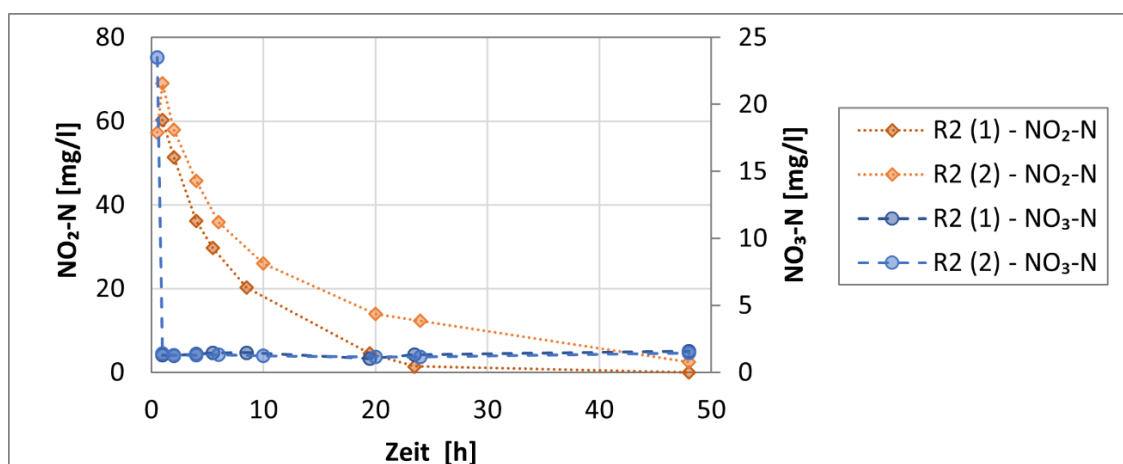


Abbildung 5-17: Verlauf von $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ in R2 über 48 h in Phase 3 in zwei Messläufen

5.2.2 Mikroschadstoffkonzentrationen der Konzentrate und Flockungsüberstände

In Tabelle 5-7 sind die gemittelten Konzentrationen an Bezafibrat (BEZ), Carbamazepin (CMP), Carbamazepin 10,11-epoxid (CMP-10,11), Cyclamat (CYC), Diclofenac (DIC), Gabapentin (GBP), Ibuprofen (IBU), Iomeprol (IOM), Mecoprop (MEC), Metoprolol (MET), Sulfamethoxazol (SMX) und Terbutryn (TER) der Konzentrate-1, -2 und -3 sowie der in Phase 3 eingesetzten Flockungsüberstände gezeigt. Triclosan (TRI) konnte in keiner der Proben nachgewiesen werden (< LOQ) und wird daher nicht aufgeführt.

Die Arzneimittel CMP, DIC, GBP, IOM, MET und SMX lagen in allen drei Konzentraten in erhöhter Konzentration vor, wobei IOM mit Abstand den größten Anteil der Schadstoffgesamtmenge ausmacht. Dies ist auf den meist schlechten bis moderaten oder schwankenden biologischen Abbau in Belebtschlammverfahren zurückzuführen (Abegglen & Siegrist, 2012; Burzio et al., 2022; Clara, Kreuzinger et al., 2005; Falås et al., 2013; Fernandez-Fontaina et al., 2016; Joss et al., 2006; Luo et al., 2014; Margot, 2015).

Tabelle 5-7: Gemittelte Mikroschadstoffkonzentrationen von Konzentrat-1, -2 und -3 und den in Phase 3 eingesetzten Flockungsüberständen (modifiziert nach Stricker et al., 2023)

Kon- zentrat (K)	Mikroschadstoffkonzentration [$\mu\text{g/l}$]											
	BEZ	CMP	CMP- 10,11	CYC	DIC	GBP	IBU	IOM	MEC	MET	SMX	TER
K-1 (n = 3)	0,71	5,2	0,52	0,44	32	47	6,3	60	0,63	12	3,8	0,14
K-2 (n = 5)	1,4	3,8	0,33	0,32	23	72	< LOQ	170	0,13	9,6	2,4	0,04
K-3 (n = 4)	0,29	14	0,63	0,59	27	19	< LOQ	120	0,30	11	12	0,11
Über- stände (n = 8)	0,38	0,29	< LOQ	81	1,8	12	21	7,8	< LOQ	3,6	0,77	< LOQ

Aufgrund des Molekulargewichts (siehe Tabelle 5-7) wird IOM von der NF270 mit einem MWCO von 200 – 400 Da (siehe Tabelle 4-11) besonders gut zurückgehalten. Mit einem durch Büning (2021) gezeigten Rückhalt der gleichen Membran von mindestens 85 % bei hohen Schadstoffkonzentrationen im Zulauf (hohe Aufkonzentrierung) konnten auch Schadstoffe wie GBP mit einem Molekulargewicht < 200 g/mol erfolgreich zurückgehalten werden. So ist die Höhe der Schadstoffkonzentration vor allem auf die Konzentration im Ablauf der Nachklärung und die vorliegenden Schadstoffschwankungen im Abwasser zurückzuführen. BEZ lag in den Konzentraten in geringer Konzentration und im Flockungsüberstand in vergleichbarer Größenordnung vor, da es im Belebtschlammverfahren mäßig bis sehr gut biologisch abbaubar ist, mit Eliminationsgraden ab ca. 20 % bis hin zu > 90 % (Abegglen & Siegrist, 2012; Clara, Kreuzinger et al., 2005; Clara, Strenn et al., 2005; Luo et al., 2014; Margot, 2015). Die Pestizide MEC und TER lagen ebenfalls in geringer Konzentration vor, was bei mäßigem biologischen Abbau eher auf eine geringe Eintragsmenge schließen lässt (Abegglen & Siegrist, 2012; Margot,

2015). Dies spiegelt sich auch in den Konzentrationen < LOQ in den Flockungsüberständen (vor der biologischen Stufe) wider. IBU ist mit > 90 % sehr gut biologisch abbaubar und wurde daher mit wenigen Ausnahmen im Konzentrat nicht nachgewiesen (Behera et al., 2011; Clara, Strenn et al., 2005; Joss et al., 2006; Kruglova et al., 2014; Yu et al., 2006). CYC wird in Klärwerken mit > 90 % bis > 99 % sehr gut abgebaut (Lange et al., 2012; Scheurer et al., 2009). Daraus resultieren geringe Konzentrationen in den Konzentraten. Für CMP-10,11 sind keine Vergleichsdaten aus der Literatur bekannt. Als Metabolit von CMP liegt es in geringerer Konzentration vor.

Die Flockungsüberstände wurden nicht aufkonzentriert, was zu niedrigeren Konzentrationen, teilweise < LOQ, der meisten Schadstoffe im Vergleich zu den Konzentraten führte. Durch die Entnahme vor der biologischen Stufe liegen die Schadstoffe CYC und IBU dagegen in deutlich höherer Konzentration vor.

5.2.3 Biologische Mikroschadstoffelimination in den Festbettbioreaktoren

Die Schadstoffe CMP, CMP-10,11, DIC, GBP, IOM, MET und SMX wurden über alle drei Versuchsphasen detektiert. CYC wurde nur in Phase 3 durch Zugabe des Flockungsüberstands regelmäßig nachgewiesen. Die Eliminationsgrade sind je Phase mit der zugehörigen hydraulischen Verweilzeit (HRT) bzw. Gesamtversuchslänge in Tabelle 5-8 dargestellt. BEZ wurde in einzelnen Versuchen in Phase 1 und 2b nachgewiesen und wird unter 5.2.3.2 aufgeführt ohne in Tabelle 5-8 gezeigt zu werden. Die Pestizide MEC und TER wurden in Einzelversuchen um LOQ nachgewiesen, während TRI in allen Proben unter LOQ lag, sodass diese nicht weiter betrachtet werden können. IBU wurde vereinzelt im Konzentrat und in den Flockungsüberständen detektiert (siehe 5.2.2) und lag im Reaktor in allen Versuchen unter LOQ.

Tabelle 5-8: Mikroschadstoffeliminationsgrade in den Festbettbioreaktoren in Phase 1 (Duplikation), Phase 2a/2b (ein-/zweiwöchige Nitrifikation/Denitrifikation) und Phase 3 (Integration des Flockungsüberstands) als Mittelwert mit 95 %-igen Vertrauensbereich (modifiziert nach Stricker et al., 2023)

	Duplikation Phase 1	Nitrifikation und Denitrifikation Phase 2a	Nitrifikation und Denitrifikation Phase 2b	Integration des Flockungsüber- stands Phase 3
	\bar{x} (R1 und R2) [%] (n = 8)	\bar{x} (R1 und R2) [%] (n = 8)	\bar{x} (R1 und R2) [%] (n = 6)	\bar{x} (R1 und R2) [%] (n = 8)
HRT [d]	14	7	14	14
CMP	4,9 ± 17	23 ± 21	17 ± 11	23 ± 11
CMP-10,11	-28 ± 20	19 ± 19	13 ± 12	6,9 ± 10
CYC	-	-	-	97 ± 0,9
DIC	67 ± 15	47 ± 14	66 ± 6,1	63 ± 3,3
GBP	> 96 ± 0,7	> 95 ± 1,1	> 98 ± 1,0	> 93 ± 3,1
IOM	> 69 ± 10	> 92 ± 2,0	-	> 96 ± 1,4
MET	> 72 ± 14	>72 ± 7,9	> 76 ± 1,6	> 62 ± 25
SMX	-1,2 ± 23	- 42 ± 180	78 ± 7,7	87 ± 11

Die Vergleichbarkeit der Reaktoren in Phase 1 und der Einfluss der Versuchsphasen auf biologisch abbaubare (sehr gut bis moderat) und persistente Mikroschadstoffe bzw. schwankende Schadstoffeliminationen werden in 5.2.3.1 bis 5.2.3.3 diskutiert. Anhand der Tabelle 5-8 werden GBP, IOM und MET mit einer Elimination bis unter LOQ als sehr gut biologisch abbaubar eingestuft. Darunter fällt auch CYC. DIC wurde moderat biologisch eliminiert. CMP, CMP-10,11 und SMX fallen unter persistent oder schwankenden Abbau.

5.2.3.1 Duplikation (Phase 1) – Reaktor- und Literaturvergleich

Die Eliminationsgrade der Phase 1 in Tabelle 5-8 sind über R1 und R2 gemittelt. Beide Reaktoren liefen wasserchemisch vergleichbar (siehe 5.2.1). Für die Mikroschadstoffelimination unterscheiden sich die Reaktoren für GBP, IOM und MET mit weniger als 2 % Unterschied nicht. Dabei lagen GBP über beide Reaktoren gemittelt mit $3,3 \pm 1,5 \mu\text{g/l}$ (LOQ: $0,20 \mu\text{g/l}$) und IOM mit $5,6 \pm 2,1 \mu\text{g/l}$ (LOQ: $2,0 \mu\text{g/l}$) vor. MET lag mit $0,43 \pm 0,29 \mu\text{g/l}$ näher am LOQ ($0,10 \mu\text{g/l}$). Konzentration und LOQ beschränken den maximal erreichbaren Eliminationsgrad, sodass dieser die Worstcase-Elimination darstellt. Die Daten von CMP, CMP-10,11 und SMX schwankten, unterschieden sich aber nicht signifikant (siehe Anhang Abbildung A.4-6). Die Konzentrationen lagen mit $2,2 \pm 0,3 \mu\text{g/l}$ (CMP) und $1,3 \pm 0,2 \mu\text{g/l}$ (SMX) deutlich über LOQ ($0,10 \mu\text{g/l}$), während CMP-10,11 mit $0,47 \pm 0,06 \mu\text{g/l}$ näher am LOQ lag. Für DIC zeigen die Reaktoren einen signifikanten Unterschied mit $52 \pm 22 \%$ (R1) und $81 \pm 3,6 \%$ (R2), wobei die Startkonzentrationen in R1 ($5,7 \pm 0,9 \mu\text{g/l}$) nicht statistisch signifikant höher lagen als in R2 ($4,7 \pm 1,5 \mu\text{g/l}$). Für die Endkonzentrationen überschneiden sich die Vertrauensbereiche für R1 ($2,8 \pm 1,7 \mu\text{g/l}$) und R2 ($0,9 \pm 0,4 \mu\text{g/l}$) nur minimal. Zur Einordnung sind die Daten der Phase 1 im Vergleich zu vorangegangenen *MicroStop* Arbeiten und zu einschlägiger Literatur in Tabelle 5-9 dargestellt. Aufgrund geringer Datenlage zum Schadstoffabbau in Festbettverfahren werden Studien im Belebtschlamm-/Schwebbettverfahren (ohne/geringe Nitrifikation) herangezogen.

Tabelle 5-9: Vergleich der Mikroschadstoffelimination aus Phase 1 mit vorangegangenen Arbeiten in *MicroStop* und weiterer Literatur aus Belebtschlammverfahren (BSV) / Schwebbettverfahren (SVB)

	Duplikation Phase 1		Büning (2021) - <i>MicroStop</i>		Margot (2015)	Ahmadi et al. (2023)	Tran et al. (2009)
Prozess	Biofilm auf Blähton		Biofilm auf Blähton und PE-Körpern		BSV/ SVB	SVB, reiner C-Abbau	BSV
Parameter	\bar{x} (R1 und R2) [%] ¹	LOQ [$\mu\text{g/l}$]	\bar{x} (R1 und R2) [%] ¹	LOQ [$\mu\text{g/l}$]	< 25 % NH_4 Reduktion ²	CSB:N = 100:1	NH_4 Niedrig
CMP	$4,9 \pm 17$	0,10	$-5,9 \pm 5,8$	0,01	4	Ca. 15	12
CMP-10,11	-28 ± 20	0,10	-	0,01	-	-	-
DIC	67 ± 15	0,50	53 ± 11	0,02	6	35 – 40	25
GBP	$> 96 \pm 0,7$	0,20	87 ± 19	0,05	7	-	
IOM	$> 69 \pm 10$	2,0	75 ± 17	0,10	4	-	
MET	$> 72 \pm 14$	0,10	89 ± 10	0,01	7	-	
SMX	$-1,2 \pm 23$	0,10	22 ± 17	0,01	40	-	

¹ Mittelwerte mit 95 % Vertrauensbereich; ² 24 – 72 h Mischproben (n = 12)

Die Ergebnisse dieser Arbeit liegen in vergleichbarer Größenordnung zu vorangegangene Ergebnisse von Büning (2021). Trotz höherem LOQ in dieser Arbeit fielen die Eliminationen von DIC und GBP höher aus, während IOM und MET aufgrund des unterschiedlichen LOQs geringer, jedoch vergleichbar, ausfielen. CMP und SMX unterscheiden sich mit jeweils großen Schwankungsbreiten. Generell kann die Duplikation der Festbettreaktoren in Bezug auf die Mikroschadstoffelimination als erfolgreich angesehen werden.

Bezogen auf die Eliminationsgrade unter geringem Stickstoffabbau fielen die Ergebnisse dieser Studie höher aus als in der Vergleichsliteratur mit Ausnahme von CMP und SMX (Ahmadi et al., 2023; Margot, 2015; Tran et al., 2009). Die höheren Eliminationsgrade von DIC, GBP, IOM und MET sind wahrscheinlich auf die deutlich längeren Aufenthaltszeiten im Reaktor zurückzuführen, wodurch ein langsamer biologischer Abbau gewährleistet werden konnte.

5.2.3.2 *Biologisch abbaubare Mikroschadstoffe (sehr gut bis moderat) – Phase 1 bis 3*

Bezafibrat

BEZ wurde durch geringen Konzentrat-Eintrag (siehe Tabelle 5-7) nur in einzelnen Versuchen detektiert. Dabei lagen die Konzentrationen stets nahe LOQ. In Phase 1 wurde BEZ in je einem Versuch pro Reaktor mit Eliminationsgraden von > 29 % bzw. > 33 % detektiert. In Phase 2a und 3 lag BEZ stets unter LOQ und wurde dagegen in Phase 2b in jedem Versuch mit einem gemittelten Eliminationsgrad von 47 ± 17 % gemessen. Aufgrund der geringen Startkonzentrationen von $0,17 \pm 0,03$ µg/l (Phase 1) und $0,26 \pm 0,10$ µg/l (Phase 2b) mit einem LOQ von $0,10 - 0,20$ µg/l in Phase 1 und 2 bzw. $0,50$ µg/l in Phase 3 ist es zu den geringen Eliminationsgraden gekommen. BEZ wurde stets bis unter LOQ in der aeroben Stufe reduziert. Literaturangaben geben schwankende biologische Eliminationsgrade von 41 – 78 % wieder und der k_{biol} legt einen moderaten Abbau zwischen 20 – 90 % nahe (Abegglen & Siegrist, 2012; Joss et al., 2006; Luo et al., 2014). Clara, Kreuzinger et al. (2005) gibt Reduktionsgrade von < 20 % bis hin zu 80 – 100 % und Clara, Strenn et al. (2005) für die Reduktion in einem MBR > 90 % an. Während in dieser Arbeit kein Einfluss der Nitrifikation ermittelt werden kann, zeigte Margot (2015) einen positiven Einfluss mit einer Elimination von 67 % unter Nitrifikation entgegen 9 % ohne Nitrifikation. Die Elimination durch Ozon ist mit > 68 % bis zu 81 % unvollständig, ebenso die PAK-Adsorption mit 69 % bis zu > 92 % (Abegglen & Siegrist, 2012; Margot, 2015). Die Datenlage für BEZ ist geringer, dennoch ist eine große Varianz der Prozesseliminationsleistungen zu sehen und ein hohes Potential für einen biologischen Abbau des Schadstoffs. Weitere Studien in Bezug der Abbauprodukte sind nötig.

Cyclamat

Der Eintrag von CYC war in den Phasen 1 und 2 mit gemittelt $0,32$ bis $0,59$ µg/l in den Konzentraten sehr gering. Dadurch lag CYC in Phase 1 < LOQ, während die Daten in Phase 2 um LOQ schwankten. Die Berechnung von Eliminationsgraden ist für diese Versuchsphasen nicht möglich. In Phase 3 lag die Konzentration durch den Flockungsüberstand höher und CYC wurde mit 97 %, und in der Hälfte der Versuche bis unter LOQ, sehr gut eliminiert. Die Startkonzentrationen

tration lag bei gemittelt $6,5 \pm 1,5$ mg/l in R1 und wurde bis auf $0,16 \pm 0,05$ µg/l nach Nitrifikation und Denitrifikation reduziert. Damit fand ein Abbau bis nahe des LOQs von $0,10/0,20$ µg/l statt. CYC wurde bereits unter Nitrifikation mit $98 \pm 0,90$ % reduziert, während in der Denitrifikation mit $-1,4 \pm 3,5$ % keine Änderungen nachweisbar waren. Die Eliminationsgrade liegen vergleichbar zu Literaturwerten von > 90 % bis > 99 % (Lange et al., 2012; Scheurer et al., 2009). Ein aerober Abbau von CYC ist somit in Festbettverfahren ebenso möglich wie im Belebtschlammverfahren. CYC wird mit sehr guter biologischer Abbaubarkeit im Gegensatz zu anderen Süßstoffen seltener in Studien analysiert, während Sucralose (und ehemals Acesulfam (siehe 2.5.3)) als persistenter, anthropogener Marker genutzt wird (Lange et al., 2012).

Diclofenac

DIC kann in dieser Arbeit als gut bis mittelmäßig biologisch abbaubar eingestuft werden, mit Eliminationsgraden von 47 % (HRT = 7 Tage) und 63 – 67 % (HRT = 14 Tage). Es fand ein Teilabbau statt, mit verbleibenden Durchschnittskonzentrationen von 1,8 µg/l (Phase 1), 2,6 µg/l (Phase 2a) und 2,3 µg/l (je Phase 2b/3). Die Ergebnisse liegen höher als die in vielen Laborexperimenten und kommunalen Wasseraufbereitungsanlagen beobachteten Abbaugrade von 0 bis 40 % (häufig < 20 %) unter unterschiedlichen CSB/N-Verhältnissen und Prozessbedingungen (Abegglen & Siegrist, 2012; Ahmadi et al., 2023; Burzio et al., 2022; Clara, Kreuzinger et al., 2005; Falås et al., 2013; Fernandez-Fontaina et al., 2016; Joss et al., 2005; Joss et al., 2006; Luo et al., 2014; Margot, 2015; Sturm et al., 2022; Suárez et al., 2010; Suárez et al., 2012; Yu et al., 2006). Wenige Studien zeigen vergleichbare oder höhere Eliminationsgrade. Zu diesen zählen Behera et al. (2011) mit 81 % und Kruglova et al. (2014) mit 68 % und 90 %. Die Ergebnisse von Jelic et al. (2011) zeigen ein inkohärentes Bild mit einer Reduktion von 60 % in einer Anlage und < 24 % in zwei anderen. Der unvollständige Abbau von Diclofenac kann auf eine langsame Abbaukinetik zurückgeführt werden, da insbesondere aromatische Amine und zwei Chloratome in der chemischen Struktur den Abbau durch AMO laut Fernandez-Fontaina et al. (2016) hindern können. Ein unvollständiger/verlangsamter Abbau bis zu einer bestimmten Endkonzentration wurde für andere Schadstoffe durch Blair et al. (2015) beobachtet. Mit einer verbleibenden DIC-Endkonzentration von 1,8 – 2,6 µg/l wurde ein ähnlicher Effekt in dieser Arbeit beobachtet, was zu der Annahme führt, dass eine erhöhte Anfangskonzentration für eine biologische Abbaubarkeit von DIC erforderlich ist.

Wie in Tabelle 5-8 ersichtlich, zeigte die Steigerung der HRT von 7 auf 14 Tage eine signifikante Besserung der Schadstoffelimination, dabei lagen die gemittelten Anfangskonzentrationen mit 4,9 bis 6,8 µg/l in einem vergleichbaren Rahmen. Dies widerspricht den Ergebnissen von Joss et al. (2005), die weder Einfluss durch die HRT noch durch das Schlammalter zeigten. Fernandez-Fontaina et al. (2012) konnten dagegen durch eine höhere Schlammverweilzeit von > 150 Tagen eine DIC-Reduktion von 70 % erzielen, während bei kürzerer Verweilzeit nur < 15 % Reduktion erreicht wurden. Der positive Effekt des Schlammalters wurde auch durch Clara, Kreuzinger et al. (2005) beobachtet und lässt darauf schließen, dass die Ansiedlung lang-

sam wachsender Bakterien aufgrund des hohen Schlammalters Ursache für die erhöhte Reduktion von 47 – 67 % in dieser Studie ist. Die zuvor diskutierte langsame Abbaukinetik unterstützt den positiven Einfluss der verlängerten HRT in dieser Studie.

Die Hauptelimination von DIC findet unter aeroben Bedingungen (mit/ohne Nitrifikation) statt. Im Gegensatz zur HRT ist kein signifikanter Unterschied zwischen aerobem Betrieb mit und ohne Nitrifikation zu erkennen, wobei der Aufenthalt im aeroben Reaktor bei 14 Tagen HRT nur eine Woche in der Nitrifikation und eine Woche in der Denitrifikation betrug und damit der Aufenthalt im aeroben Reaktor in Phase 2b/3 im Vergleich zu Phase 1 um die Hälfte kürzer ist. Dies weist auf einen positiven Einfluss der Nitrifikation auf den DIC-Abbau hin. Durch Zugabe des Flockungsüberstands wurde die Gesamtreduktion nicht signifikant beeinflusst. Bei Betrachtung der Einzelprozessschritte Nitrifikation/Denitrifikation lag die Reduktion in Phase 3 in der Nitrifikation etwas geringer und wurde durch einen Abbau von 14 % unter Denitrifikation kompensiert, während es in Phase 2a und 2b hier zu einem geringen Abbau oder sogar Anstieg kam (Abbildung 5-18). Dies ist vergleichbar zu Suárez et al. (2010), wo in einem CSTR unter Nitrifikation Eliminationsgrade von 22 ± 28 % erreicht wurden, während die Ergebnisse unter Denitrifikation mit 2 ± 5 % zehnmal niedriger waren.

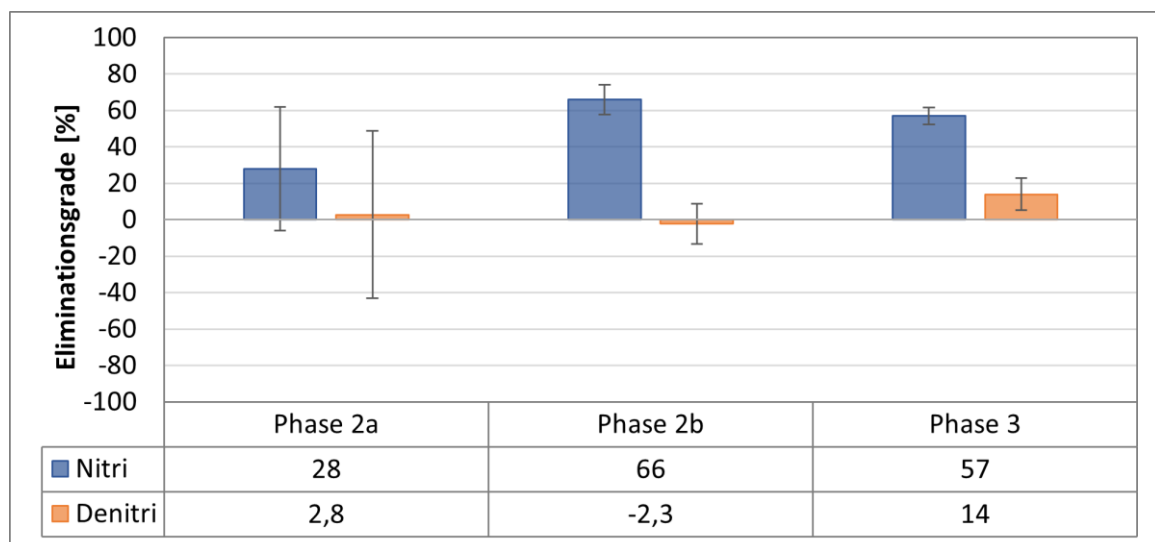


Abbildung 5-18: Eliminationsgrade an Diclofenac in Nitrifikation und Denitrifikation in den Versuchsphasen 2a, 2b und 3

Mit einem $\log K_{OW}$ von 4 ist Sorption für DIC (mäßig) relevant (siehe Tabelle 2-3). Dennoch liegen die Eliminationsgrade durch PAK-Adsorption mit 45 % bis > 81 % je nach Dosierung nur geringfügig höher (Abegglen & Siegrist, 2012; Evers et al., 2022; Gidstedt et al., 2022; Margot, 2015). Durch GAK-Adsorption erreichte Sturm et al. (2022) eine Reduktion von 93 %. Mit Ozon- oder AOP-Verfahren wurden höhere Eliminationen von 90 – 100 % erreicht (Abegglen & Siegrist, 2012; Altmann et al., 2014; Margot, 2015; Sturm et al., 2022). Um eine weitestgehende DIC-Entfernung zu erreichen, kann eine Kombination mit Ozon/AOP als Retentat-Behandlung geeignet sein, um nicht biologisch eliminiertes DIC zu reduzieren und eine Biotransformation von Oxidationsprodukten bei Rückführung in die Festbettreaktoren zu erreichen.

Gabapentin

GBP wurde mit > 93 % bis zu > 98 % eliminiert. Die Ergebnisse zeigen keinen statistisch signifikanten Unterschied mit Ausnahme von Phase 2b, die ein minimal höheres Ergebnis zeigt. Die Elimination fand unter aeroben Bedingungen (mit/ohne Nitrifikation) statt, sodass aufgrund der Versuchsanordnung kein Einfluss der Denitrifikation ermittelt werden konnte. Ein Einfluss der Nitrifikation konnte nicht festgestellt werden. Der minimale Unterschied der Eliminationsgrade ist auf die Anfangskonzentration im Reaktor und die Konzentrat-Zusammensetzung (siehe Tabelle 5-7) zurückzuführen. So lagen $5,7 \pm 0,92 \mu\text{g/l}$ (Phase 1), $8,9 \pm 0,57 \mu\text{g/l}$ (Phase 2a), $16 \pm 1,5 \mu\text{g/l}$ (Phase 2b) und $3,9 \pm 0,94 \mu\text{g/l}$ (Phase 3) vor, was mit der geringsten und der höchsten Elimination korreliert. Ein Einfluss hat zudem die Höhe des LOQ, der zwischen $0,20$ und $0,50 \mu\text{g/l}$ schwankte. Die verfügbare Literatur zur Elimination von GBP ist spärlich und mit stark schwankender biologischer Abbaubarkeit. Falås et al. (2013) stellten eine nicht signifikante Entfernung unter aeroben und anoxischen Bedingungen mit einer HRT < 24 h fest. Abegglen und Siegrist (2012), Herrmann et al. (2015) und Margot (2015) bestätigen diese Ergebnisse. Im Gegensatz dazu zeigte Wellbrock et al. (2019) einen Eliminationsgrad von 86 % in Belebtschlammverfahren und Yu et al. (2006) einen noch höheren Eliminationsgrad von > 99 %. GBP ist ein Ersatzstoff bzw. Alternativpräparat für CMP (D. Schmidt et al., 2003). Es zeigt, vermutlich durch nur eine Amid-Gruppe und keine stickstoffhaltigen heterozyklischen aromatischen Gruppen in der chemischen Struktur im Vergleich zu CMP (vgl. 5.2.3.3 – Carbamazepin), einen geringeren Abbau-Widerstand. Mit einem $\log K_{ow} < 2,5$ weist GBP hydrophile Eigenschaften auf und eine Reduktion durch Sorption ist gering (Rogers, 1996). Die Ergebnisse zeigen, dass die Etablierung spezifischer Mikroorganismen in einem Festbett die biologische Abbaubarkeit von GBP bis hin zu sehr gut verbessern kann. Dabei liegen die erzielten Eliminationsgrade deutlich höher als die Reduktion durch PAK-Adsorption mit 0 – 12 % oder Ozonisierung mit 38 – 39 % (Abegglen & Siegrist, 2012; Margot, 2015). Weitere Studien zur Biotransformation und Metaboliten sind erforderlich.

lomeprol

Die Eliminationsgrade von IOM konnten nur in Phase 1, 2a und 3 bestimmt werden. In Phase 2b kam es aufgrund eines Schadstoffabbaus im Konzentrat zu abnehmenden Zulaufkonzentrationen bis unter LOQ. Die dadurch sinkenden Eliminationsgrade sind nicht repräsentativ für die Prozess-Performance und werden nicht berücksichtigt. Die Eliminationsleistung ist von > 69 % über > 92 % auf > 96 % über die Versuchsphasen gestiegen, was auf eine Zunahme der Zulaufkonzentration und auf schwankende LOQ in der Analyse zurückzuführen ist. Diese lagen bei $8,5 \pm 2,4 \mu\text{g/l}$, $25 \pm 4,8 \mu\text{g/l}$ und $20 \pm 2,7 \mu\text{g/l}$. Während der LOQ bei $2,0 \mu\text{g/l}$ in Phase 1 und 2a lag, variierte dieser in Phase 3 mit $0,20 \mu\text{g/l}$ für 2 Versuche und $1,0 \mu\text{g/l}$ für die anderen. lomeprol wurde unter aeroben Bedingungen (mit/ohne Nitrifikation) abgebaut. Aufgrund der geringeren Zulaufkonzentration durch Konzentrat-1 in Phase 1 kann kein Rückschluss auf den Einfluss der Nitrifikation gezogen werden. Im Vergleich zur gering verfügbaren Literatur liegen die Ergebnisse dieser Studie am oberen Ende oder über den genannten Vergleichsdaten. Für

den biologischen Abbau werden Reduktionsgrade von 4 – 32 % angegeben (Abegglen & Siegrist, 2012; Margot, 2015). Durch Joss et al. (2006) wird IOM nach k_{biol} als 20 – 90 % abbaubar eingestuft. Durch Ozon wurde eine moderate Reduktion von < 50 % erzielt und mit PAK-Adsorption eine minimal höhere von 50 – 54 % (Abegglen & Siegrist, 2012; Altmann et al., 2014; Margot, 2015). Margot (2015) gab für die Abbau durch Pilze einen höheren Eliminationsgrad von 76 % an. Im Vergleich zu den alternativen Verfahren zeigen die Ergebnisse dieser Studie ein hohes Potential des biologischen Abbaus für schwierig entfernbare Röntgenkontrastmittel wie IOM durch hohe Initialkonzentrationen. Um einen biologischen Abbau bis hin zur Mineralisierung sicherzustellen und toxische Abbauprodukte zu vermeiden, sind weitere Studien unter hohen Zulaufkonzentrationen mit dem Fokus auf die entstehenden Metaboliten nötig.

Metoprolol

MET wurde in allen Versuchsphasen bis unter LOQ eliminiert. Dabei lagen die Eliminationsgrade in Phase 1 und 2 mit > 72 % bis > 76 % höher als in Phase 3 mit > 62 %. Die Ergebnisse unterscheiden sich aufgrund eines hohen Vertrauensbereichs in Phase 3 nicht signifikant. Mit ähnlichen Anfangskonzentrationen von $0,69 \pm 0,49 \mu\text{g/l}$, $0,65 \pm 0,70 \mu\text{g/l}$, $0,42 \pm 0,03 \mu\text{g/l}$ und $0,53 \pm 0,14 \mu\text{g/l}$ in je Phase 1, 2a, 2b und 3 sind die unterschiedlichen Eliminationsgrade auf die Schwankungen des LOQs zurückzuführen. Der LOQ lag bei $0,10 \mu\text{g/l}$, mit Ausnahme einer Probenabgabe in Phase 3 mit einem LOQ von $0,50 \mu\text{g/l}$. Hieraus errechnen sich für die zwei betroffenen Versuche geringere Eliminationsgrade. Unter Ausschluss dieser ergibt sich für die anderen Versuche eine vergleichbare Elimination von $77 \pm 13 \%$ in Phase 3. Der Abbau von MET erfolgte unter aeroben Bedingungen, wobei kein Einfluss der Nitrifikation festgestellt werden konnte. Ebenso zeigte die HRT keinen signifikanten Einfluss. Die Eliminationsgrade in der Literatur schwanken und liegen häufig niedriger mit < 25 % (Abegglen & Siegrist, 2012; Margot, 2015; Sturm et al., 2022). Burzio et al. (2022) zeigte sogar eine Akkumulation von MET. Andere Studien zeigen einen moderaten Abbau mit 30 – 80 % (Jelic et al., 2011; Luo et al., 2014). Vergleichbare Ergebnisse erzielte Wellbrock et al. (2019) mit 75 % im Belebtschlammverfahren unter höheren Startkonzentrationen. Ähnliche bis minimal höhere MET-Reduktion konnte durch Ozon und AOP-Prozesse mit 71 – 88 % erreicht werden (Abegglen & Siegrist, 2012; Margot, 2015; Sturm et al., 2022). Die Herstellung von H_2O_2 oder Ozon direkt vor Ort, die Sicherheitsrisiken und der Energiebedarf stellen Nachteile beider Prozesse dar (Abegglen & Siegrist, 2012; Sturm et al., 2022). Dagegen zeigt der biologische Abbau von MET ein ähnliches Potential bei weniger Sicherheitsrisiken, Platz- und Energiebedarf. Unter Berücksichtigung des $\log K_{ow}$ sollte Sorption für MET nach Rogers (1996) nicht von Relevanz sein. Dennoch konnten durch PAK-Adsorption Eliminationsgrade von 62 – 95 % je nach Dosierung, Abwasserquelle und DOC-Konzentrationen gezeigt werden (Abegglen & Siegrist, 2012; Evers et al., 2022; Gidstedt et al., 2022; Margot, 2015). Durch Sturm et al. (2022) wurde eine Adsorption von > 99 % an GAK erreicht. Aktivkohleprozesse haben die Nachteile eines hohen Energiebedarfs und abnehmender Elimination bei zunehmender Schadstoffbelastung (Sturm

et al., 2022). Daher sind weitere Untersuchungen zum biologischen Abbau von MET unter erhöhter Zulaufkonzentration durchzuführen. Die Reduktion bis unter LOQ legt nahe, dass vergleichbare Reduktionsgrade wie durch Adsorption erreicht werden können.

5.2.3.3 Persistente Mikroschadstoffe und schwankender Abbau – Phase 1 bis 3

Carbamazepin und Carbamazepin 10,11-epoxid

Der Schadstoff CMP und sein Metabolit CMP-10,11 zeigen persistente Eigenschaften mit schwankenden Eliminationsgraden von < 23 %. Während in Phase 1 CMP mit < 5 % nicht abgebaut wurde, kam es zu einer Zunahme von CMP-10,11. In Phase 2 verlaufen die Eliminationsgrade unabhängig vom HRT vergleichbar, wobei die Ergebnisse von CMP-10,11 jeweils geringer ausfallen. Eine Umwandlung von CMP in CMP-10,11 ist auszuschließen. In Phase 3 liegen die Daten für CMP vergleichbar zu Phase 2 und für CMP-10,11 mit 6,9 % geringer. Die Startkonzentrationen von CMP lagen in Phase 1 und 2 gemittelt bei $2,6 \pm 0,33 \mu\text{g/l}$ und in Phase 3 bei $4,7 \pm 0,43 \mu\text{g/l}$ und damit über dem LOQ von $0,10 \mu\text{g/l}$. CMP-10,11 lag mit gesamtgemittelt $0,42 \pm 0,00 \mu\text{g/l}$ näher am LOQ von $0,10/0,20 \mu\text{g/l}$. Daher sind die Daten von Carbamazepin als aussagekräftiger zu betrachten.

Während es keine Vergleichsdaten für CMP-10,11 gibt, wird eine Schadstoff-Akkumulation von CMP in der Literatur beschrieben (Blair et al., 2015; Burzio et al., 2022; Jelic et al., 2011; Nakada et al., 2006). Blair et al. (2015) führte die Zunahme auf eine Rückbildung aus Metaboliten und eine Freisetzung von gebundenem CMP aus Fäzes-Partikeln im Abwasser. Nakada et al. (2006) geht von einem Zerfall von Schadstoff-Konjugaten aus. Da zur Konzentratherstellung der Ablauf der Nachklärung genutzt wurde, in dem eine geringe Partikellast vorliegt, ist die Rückbildung aus Transformationsprodukten in dieser Studie wahrscheinlicher.

Die Ergebnisse für CMP entsprechen insgesamt der Literatur. In vielen Studien wurde CMP gemessen und kein oder ein langsamer Abbau mit meist unter 20 % beschrieben (Abegglen & Siegrist, 2012; Behera et al., 2011; Clara, Kreuzinger et al., 2005; Clara, Strenn et al., 2005; Falås et al., 2013; Margot, 2015; Suárez et al., 2012). Als Ursache werden weniger hydrophobe Eigenschaften mit einem $\log K_{OW} < 3$ und chemische Stabilität durch die Schadstoffstruktur angeführt (Fernandez-Fontaina et al., 2016; Nakada et al., 2006). Insbesondere stören die Stickstoff-heterozyklischen aromatischen Gruppen und Amide in der chemischen Struktur von Carbamazepin den Abbau durch AMO unter Nitrifikation (Fernandez-Fontaina et al., 2016).

Die Etablierung der Nitrifikation/Denitrifikation zeigte einen positiven Einfluss auf die CMP-Eliminationsgrade. Es zeigte sich kein direkter Einfluss der Feedzusammensetzung oder HRT. Bei Betrachtung der einzelnen Prozessschritte Nitrifikation/Denitrifikation verringern sich jedoch die Schwankungsbreiten bei zunehmender HRT, siehe Abbildung 5-19. Bei HRT von 14 Tagen ist eine Schadstoff-Akkumulation unter Nitrifikation für beide CMP und CMP-10,11 ersichtlich, während es zu einer Schadstoff-Reduktion unter Denitrifikation gekommen ist. Dabei werden die maximalen Eliminationsgrade von 29 % und 26 % in der Phase 3 erzielt, was gegebenenfalls auf eine höhere Schadstoffzufuhr an CMP durch Konzentrat-3 (siehe Tabelle

5-7) zurückzuführen ist. Diese Reduktion liegt zwischen den obig genannten < 20 % und einer Studie von Luo et al. (2014), in der eine Elimination von $32,7 \pm 17,9$ % angegeben wurde. Auch die Betrachtung der einzelnen Prozessschritte unterstreicht die persistenten Eigenschaften.

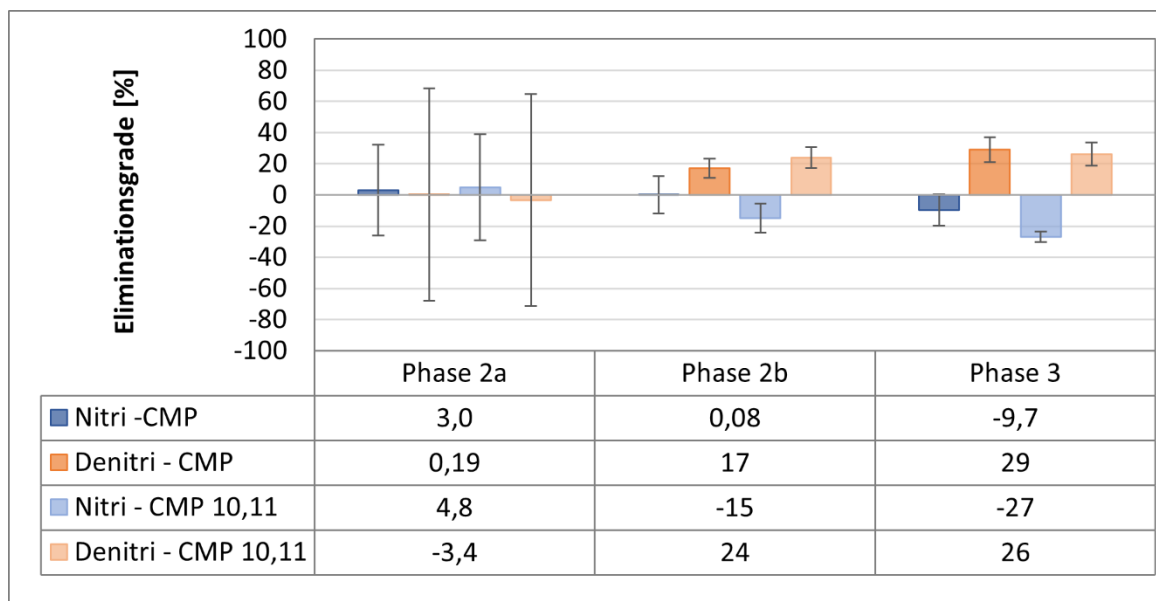


Abbildung 5-19: Eliminationsgrade von Carbamazepin und dessen Metabolit Carbamazepin 10,11-epoxid unter Nitrifikation und Denitrifikation in Versuchsphasen 2a, 2b und 3

Im Vergleich ist eine Reduktion durch Ozon oder AOP-Verfahren vielversprechender. Hier konnten Eliminationsgrade von über 90 bis an die 100 % erreicht werden (Abegglen & Siegrist, 2012; Mohapatra et al., 2014). Dabei entstehen stabile und instabile Nebenprodukte, die teils toxische oder kanzerogene Eigenschaften aufweisen können (Kosjek et al., 2009; Mohapatra et al., 2014). Nebenprodukte mit Hydroxyl- oder Carbonyl-Gruppen können dagegen biologisch mineralisiert werden (Keen et al., 2012). Die Nutzung von oxidativen Verfahren ist daher abzuwägen. Als optionale Konzentratbehandlung im MicroStop Konzept (siehe Abbildung 3-1) können diese Substanzen durch Rückführung in die Biologie mineralisiert werden. Eine AOP-Option wäre die Nutzung einer UV-Bestrahlung (Kosjek et al., 2009).

Durch Pulveraktivkohle kann CMP je nach Dosierung und Abwasserbeschaffenheit mit 30 – 90 % eliminiert werden (Abegglen & Siegrist, 2012; Evers et al., 2022; Gidstedt et al., 2022; Margot, 2015; Sheng et al., 2016). Durch Kopplung von PAK mit Ultrafiltration kann die Elimination auf 85 – 90 % gesteigert werden (Sheng et al., 2016). Sturm et al. (2022) erreichte eine Elimination von > 99 % an GAK. Adsorption ist somit ein alternatives Eliminationsverfahren zur Ozonung, um CMP zu reduzieren. Die Sorption von CMP am Biofilm und der Einfluss auf die biologische Eliminationsleistung werden in 5.2.4 diskutiert.

Sulfamethoxazol

Das Antibiotikum SMX zeigt schwankende Eliminationsgrade zwischen – 42 % in Phase 2a und 87 % in Phase 3 (Tabelle 5-8). Dieses Verhalten mit negativer bis positiver Elimination ist aus der Literatur mit Werten zwischen – 138 % und 93 % bekannt (Abegglen & Siegrist, 2012;

Burzio et al., 2022; Fernandez-Fontaina et al., 2016; Göbel et al., 2007; Sturm et al., 2022). Als Ursache der Zunahme und schwankender Daten wurde eine Rücktransformation des menschlichen Hauptmetaboliten N⁴-acetylsulfamethoxazol zu SMX bei gleichzeitiger Reduktion von SMX beobachtet (Göbel et al., 2007; Göbel et al., 2005). In der Arbeit von Göbel et al. (2005) wurde eine Gesamtbeladung von 86 % an N⁴-acetylsulfamethoxazol in unbehandeltem Abwasser gefunden, die durch den menschlichen Stoffwechsel entsteht und neben SMX auch im Urin detektierbar ist. In dieser Studie wurden keine Metaboliten gemessen, doch es wird angenommen, dass die Schwankungen durch dieselben Effekte entstanden sind.

In allen drei Versuchsphasen lagen die Startkonzentrationen in einem ähnlichen Konzentrationsbereich von gemittelt $1,1 \pm 0,01 \mu\text{g/l}$. Dabei lag die geringste gemittelte Konzentration von $0,69 \mu\text{g/l}$ in Phase 2a vor und die höchste mit $1,6 \mu\text{g/l}$ in Phase 3. Dies entspricht den Schwankungen der Konzentration in den Konzentraten (siehe Tabelle 5-7). Die SMX-Endkonzentrationen lagen in Phase 1 bei $1,4 \pm 0,36 \mu\text{g/l}$, in Phase 2a bei $0,55 \pm 0,49 \mu\text{g/l}$, in Phase 2b bei $0,19 \pm 0,10 \mu\text{g/l}$ und in Phase 3 bei $0,13 \pm 0,04 \mu\text{g/l}$ und verliefen damit analog zu den Eliminationsgraden. In Phase 2 gab es einzelne Versuche mit einer Elimination unter LOQ, während in Phase 3 in fünf von acht Versuchen eine Elimination bis unter LOQ erreicht wurde. Für SMX ist der Einfluss der Prozessschritte Nitrifikation und Denitrifikation in Abbildung 5-20 zu sehen. Während in Phase 1 (Tabelle 5-8) kein SMX-Abbau stattfand, kam es unter Nitrifikation zu einer Schadstoffzunahme und unter Denitrifikation zu einer Schadstoffreduktion.

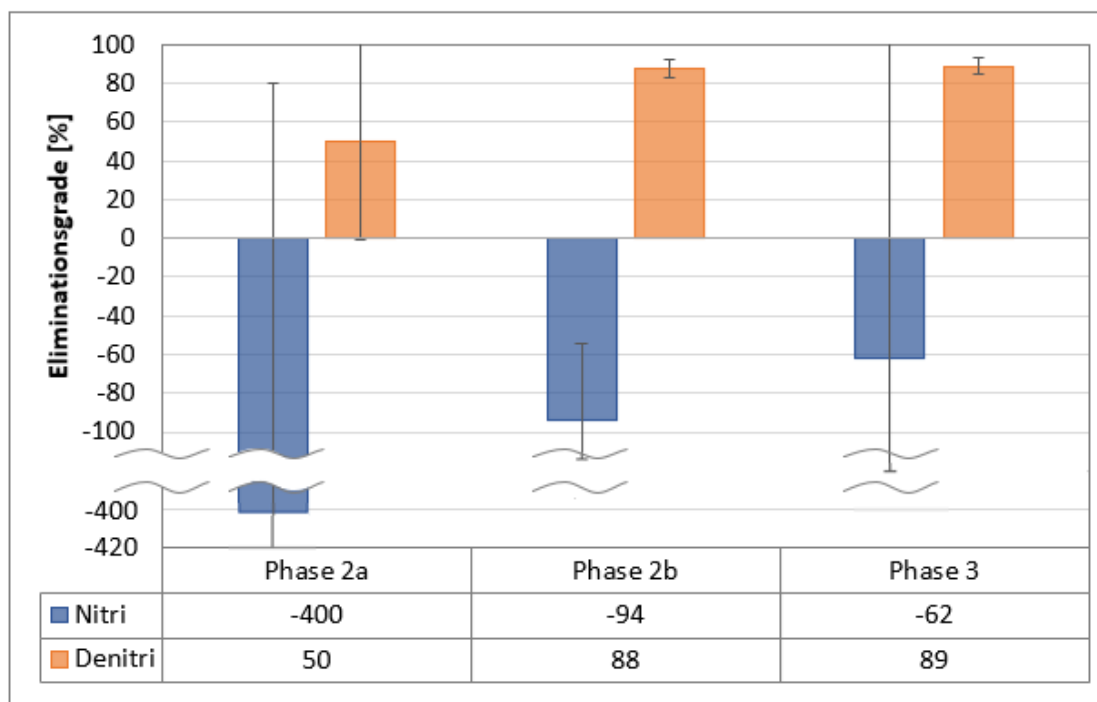


Abbildung 5-20: Eliminationsgrade an Sulfamethoxazol in Nitrifikation und Denitrifikation in den Versuchsphasen 2a, 2b und 3

In der Literatur wurde der höchste Eliminationsgrad von 93 % durch Fernandez-Fontaina et al. (2016) durch heterotrophe Mikroorganismen unter Ethanol- und Acetat-Zugabe erzielt. In dieser Arbeit wurden unter rein aeroben Bedingungen (Phase 1) nur schwer abbaubarer TOC_N

den Reaktoren zugeführt, sodass der Abbau leicht abbaubarer Kohlenstoffe durch heterotrophe Bakterien in dieser Versuchsphase nicht gefördert wurde. Erst unter Nitrifikation/Denitrifikation und Verlängerung der HRT (Phase 2b) kam es zu stabileren Eliminationsgraden für SMX. Dabei wurde bei Verlängerung der HRT gleichzeitig eine Erhöhung der Essigsäuredosierung zur Denitrifikation durch heterotrophe Mikroorganismen in Reaktor 2 vorgenommen (siehe 4.2). Göbel et al. (2007) zeigte, dass die HRT keinen Einfluss auf die SMX-Elimination hat. Stattdessen ist das Nährstoff-Substrat-Verhältnis entscheidend (Göbel et al., 2007). Aufgrund der Vergleichsliteratur wird vermutet, dass die stabilere Reduktion in Phase 2b und 3 unter erhöhter HRT eher auf die erhöhte Essigsäure-Zugabe zur Denitrifikation, und damit auf die Transformation durch heterotrophe Mikroorganismen, als auf die Verlängerung der HRT zurückzuführen ist. Trotz nicht kontinuierlicher Stickstoffelimination scheint die Nährstoffversorgung somit ausreichend für die Schadstoffreduktion. Während der Abbau durch heterotrophe Mikroorganismen bei Fernandez-Fontaina et al. (2016) zu hohen Eliminationsgraden führte, wurde in derselben Studie ein moderater SMX-Abbau unter voller (AOB/NOB) bzw. partieller (NOB) Nitrifikation gefunden. Dem Abbau unter Nitrifikation durch AMO (siehe 2.5.3) stehen stickstoff-heterozyklische aromatische Gruppen, aromatische Amine und Amide in der chemischen Struktur entgegen (Fernandez-Fontaina et al., 2016), weshalb es eher zu einer Rücktransformation kommt, wie durch Göbel et al. (2005) gezeigt und in dieser Studie beobachtet. Inwieweit es zu einer Anreicherung und zu einer Inhibierung durch SMX bei hohen Schlammaltern kommen kann (S. Schmidt et al., 2012), konnte in dieser Studie durch die geringen SMX-Konzentrationen nicht untersucht werden.

Die SMX-Reduktion mit PAK- oder GAK-Adsorption führt ebenso zu schwankenden Ergebnissen mit 3 – 89 % (Evers et al., 2022; Gidstedt et al., 2022; Sturm et al., 2022). Dagegen sind die Eliminationsgrade durch Ozonung mit > 86 bis 93 % deutlich stabiler (Abegglen & Siegrist, 2012; Altmann et al., 2014; Margot, 2015). Eine Erweiterung durch eine Ozon-Retentat-Behandlung (wie in Abbildung 3-1 gezeigt) kann eine mögliche Option sein, um eine stabilere Reduktion zu gewährleisten, je nach Biotransformationspotential der SMX-Metaboliten.

5.2.4 Mikroschadstoffsorption im Biofilm

Entsprechend 4.3.2 wurde zum Ende der Gesamtversuchszeit der Reaktor entleert und das Festbett beprobt. Die Ergebnisse geben einen qualitativen Eindruck über das Sorptionsverhalten der Mikroschadstoffe am Festbett. Die Proben beinhalten sowohl die Schadstoffe aus dem Biofilm als auch aus dem Fluid, das sich noch im Biofilm befand. Daher sind die Probandaten vor und nach dem Gefriertrocknen und der Trocknungsverlust in Tabelle 5-10 nachfolgend unter „*Schadstoffkonzentration > LOQ*“ gezeigt. Es handelt es sich um einen Messzeitpunkt, sodass keine Sorptionsgrade bestimmt werden können. Für CMP, DIC und MET wurden Schadstoffkonzentrationen über LOQ detektiert. Die Schadstoffe BEZ, CMP-10,11, CYC, GBP, IBU, IOM, MEC und SMX lagen unter LOQ für die durchgeführten Messungen und werden daher nicht mit aufgeführt. Da IBU und MEC bereits in den Reaktorproben unter LOQ lagen, kann keine qualitative Aussage getroffen werden. TER und TRI waren nicht auswertbar.

Schadstoffkonzentration > LOQ

Für die Schadstoffe CMP, DIC und MET sind pro Reaktor über die vier Zonen vergleichbare Konzentrationen feststellbar, wie in Tabelle 5-10 zu sehen. Es kam zu keinem Konzentrationsverlauf über die Festbetthöhe. Daher können gemittelte Konzentrationen über das gesamte Festbett angenommen werden.

Tabelle 5-10: Schadstoffkonzentrationen und Probandaten für CMP, DIC und MET gemessen in den Festbettreaktorproben Zone 1 (Sumpfung) bis Zone 4 (Festbettende) für Reaktor 1 und 2

	LOQ	R1 Zone 1	R1 Zone 2	R1 Zone 3	R1 Zone 4	R2 Zone 1 ²	R2 Zone 2	R2 Zone 3	R2 Zone 4
Schadstoffkonzentration [$\mu\text{g}/\text{kg}^1$]									
CMP	0,20	32	33	33	33	46 ³	36	41	39
DIC	1,0	8,1	9,5	9,4	8,8	5,4 ⁴	6,3	7,2	6,7
MET	0,10	2,0	1,9	2,1	1,9	1,8	2,0	1,7	2,0
Probandaten vor/nach Gefriertrocknung bezogen auf 50 ml Probenvolumen									
Probe nass [g]	-	42,01	42,57	43,13	42,01	44,82	44,56	43,50	42,09
Probe trocken [g]	-	28,59	28,81	29,14	28,44	28,86	29,60	28,71	28,20
Trock- nungsver- lust [%]	-	31,9	32,3	32,4	32,3	35,6	33,6	34,0	33,0

¹ Bezogen auf Trockenmasse (Blähton mit Biofilm) nach Gefriertrocknung; ² Eine Probe der Doppelbestimmung war nach dem Abdampfen etwas heller als die andere; ³ rel. Standardabweichung der Doppelbestimmung: 10 %; ⁴ rel. Standardabweichung der Doppelbestimmung: 45 %

Für CMP ergibt sich eine gemittelte Konzentration (95 % Vertrauensbereich) für R1 von $33 \pm 0,80 \mu\text{g}/\text{kg}$ und $41 \pm 6,7 \mu\text{g}/\text{kg}$ für R2. Die Reaktoren unterscheiden sich statistisch signifikant. Mit einer erhöhten Messabweichung von 10 % der Probe R2 Zone 1 (Sumpfung) ist diese in Frage zu stellen. Ohne Berücksichtigung der Sumpfungprobe liegt der Mittelwert von R2 bei $39 \pm 6,3 \mu\text{g}/\text{kg}$, was aufgrund der größeren Abweichungen in R2 ein statistisch nicht signifikanter Unterschied zu R1 ist. Der Mittelwert von R2 liegt dennoch deutlich höher und der sich überschneidende Vertrauensbereich ist gering, daher ist ein relevanter Unterschied beider Reaktoren festzustellen. Für DIC ist die Abweichung in der R2 Zone 1 (Sumpfung) Probe mit 45 % deutlich größer. Daher sind auch hier die Mittelwerte von R2 mit/ohne Sumpfungprobe zu betrachten. Für DIC ergeben sich in R1 Konzentrationen von $9,0 \pm 1,0 \mu\text{g}/\text{kg}$ und in R2 von $6,4 \pm 1,2 \mu\text{g}/\text{kg}$ (mit Sumpfungprobe) bzw. $6,7 \pm 1,1 \mu\text{g}/\text{kg}$ (ohne Sumpfungprobe). In beiden Fällen liegt die Konzentration in R2 signifikant geringer als in R1, was auf die geringeren Zulaufkonzentrationen unter Nitrifikation und Denitrifikation in R2 zurückzuführen ist (siehe 5.2.3). Für MET liegen die Konzentrationen deutlich geringer mit $2,0 \pm 0,15 \mu\text{g}/\text{kg}$ in R1 und $1,9 \pm 0,24 \mu\text{g}/\text{kg}$ in R2 ohne statistisch signifikanten Unterschied. Nachfolgend wird für CMP und DIC aufgrund der Probenmessabweichung in R2 mit den gemittelten Konzentrationen ohne die Sumpfungprobe weitergerechnet.

Die ermittelten Konzentrationen beziehen sich auf die Trockenmasse an Blähton mit Biofilm und Schadstoffen aus der Fluidphase nach der Gefriertrocknung. Anhand der Gewichte vor und nach dem Gefriertrocknen in Tabelle 5-10 ergibt sich ein gemittelter Trocknungsverlust von $32 \pm 0,34$ % für R1 und $34 \pm 1,8$ % für R2. Dies entspricht dem Anteil an Restfluid in der Probe. In Tabelle 5-11 sind die Anteile an der Schadstoffkonzentration anhand des Trocknungsverlust unter Annahme einer gleichen Verteilung der Schadstoffe in dem Fluid und dem Biofilm hochgerechnet. Gegenübergestellt werden die tatsächlich gemessenen Konzentrationen im Reaktorfluid am Ende der Versuchsphase in CC24.

Tabelle 5-11: Schadstoffkonzentrationen an CMP, DIC und MET am Ende der Versuchszeit in CC24

	CMP	DIC	MET
Schadstoffkonzentration im Fluid [$\mu\text{g/l}$]			
CC24 R1 Ende	5,4	2,5	< LOQ (0,1)
CC24 R2 Ende	4,3	2,4	< LOQ (0,1)
Erwarteter Schadstoffanteil aus Fluid in Festbettproben [$\mu\text{g/l}$]¹			
R1 Fluideintrag	11	2,9	0,6
R2 Fluideintrag	13	2,3	0,6

¹ Berechnet aus der gemittelten Schadstoffmenge (Zone 1 – Zone 4) in den Festbettproben [$\mu\text{g/kg}$] bezogen auf den Trocknungsverlust [%] unter Annahme einer Wasser-Dichte von 1 g/m^3

Aus der Gegenüberstellung wird ersichtlich, dass sowohl für CMP als auch für MET die Konzentration aus dem Restfluid weniger als ein Drittel (Trocknungsverlust) der Gesamtmenge in der Festbettprobe ausmacht, da die tatsächliche Konzentration im Reaktorfluid deutlich niedriger liegt als die erwartete Eintragsmenge. Dadurch ist der Großteil der im Festbett gemessenen Konzentration auf die Sorption am Biofilm zurückzuführen. Für DIC sind der erwartete Anteil im Restfluid und die Konzentrationen im Reaktorfluid vergleichbar, sodass hier der Anteil der Festbettsorption dem Trockenrückstandanteil von zwei Dritteln entspricht. Dies führt zu einer gemittelten Konzentration von $6,1$ und $4,5 \mu\text{g/kg}$ je R1 und R2, die der Sorption zuzuschreiben ist. Damit ist für alle drei Schadstoffe eine Sorption nicht auszuschließen.

Für CMP ist die Sorption aufgrund der Höhe der Schadstoffkonzentrationen und des schlechten biologischen Abbaus im Verhältnis zu den anderen Schadstoffen am relevantesten. Während mit einem $\log K_{ow}$ von $2,67$ die Sorption als nicht bis mäßig relevant einzustufen ist (Rogers, 1996; Wick et al., 2011), wurden durch Aktivkohleadsorption (siehe 5.2.3) Eliminationsgrade von $30 - 90$ % erreicht (Abegglen & Siegrist, 2012; Evers et al., 2022; Gidstedt et al., 2022; Margot, 2015; Sheng et al., 2016). Dies weist auf eine mäßig bis gute Sorption hin. Fernandez-Fontaina et al. (2012) konnte dagegen für CMP keine Sorption feststellen. Für MET sind die Konzentrationen der Festbettprobe größtenteils auf Sorption zurückzuführen, liegen im Vergleich zu CMP aber in einem deutlich geringeren Konzentrationsbereich. Für DIC ist nur ein Teil der Konzentration in der Festbettprobe auf Sorption zurückzuführen. Wie in 5.2.3 beschrieben, ist die Sorption nach $\log K_{ow}$ (mäßig) relevant für DIC und nicht relevant für MET. Aufgrund von Eliminationsgraden durch Aktivkohle zwischen $45 - 81$ % für DIC und $62 - 95$ % für MET kann eine Sorption für beide Schadstoffe nicht vernachlässigt werden (Abegglen &

Siegrist, 2012; Evers et al., 2022; Gidstedt et al., 2022; Margot, 2015). Fernandez-Fontaina et al. (2012) stellte dagegen keine Sorption für DIC fest.

Die in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen beziehen sich auf den Endzustand des Festbetts. Für alle drei Schadstoffe CMP, DIC und MET kann von einer teilweise auftretenden Sorption am Biofilm ausgegangen werden, wobei die Relevanz bei CMP am größten ist. Unter Annahme von Sorptions-/Desorptionsprozessen kann dies auch die schwankenden Eliminationsgrade in der Flüssigphase erklären.

Schadstoffkonzentration < LOQ

BEZ wurde nur in wenigen Versuchen detektiert und lag in Konzentrationen zwischen 0,17 und 0,26 µg/l vor. Mit einem LOQ von 0,20 µg/l für die Festbettproben kann nicht sicher gesagt werden, ob keine Sorption vorlag oder eine Sorption mit einer Konzentration unter LOQ. Wie in 5.2.3.2 beschrieben, schwankt die Elimination per PAK-Adsorption für diesen Schadstoff, sodass eine Sorption nicht auszuschließen ist. Mit niedrigen Schadstoffkonzentrationen, aber stets Konzentrationen über LOQ kann für CMP-10,11 eher davon ausgegangen werden, dass eine Sorption eine geringere Rolle spielt. Aufgrund von fehlender Vergleichsliteratur ist das Verhalten dieses Metaboliten weiter zu untersuchen. Für CYC kann mit einem niedrigen $\log K_{ow}$ von 0,98 und einem sehr guten biologischen Abbau (siehe 5.2.3.2) von einer ausschließlich biologischen Elimination ausgegangen werden und Sorption ist zu vernachlässigen. Die für GBP ermittelten Eliminationsgrade von > 93 % sind auf Biotransformation zurückzuführen. Der Schadstoff zeigt ein geringes Sorptionsverhalten, sowohl anhand eines geringen $\log K_{ow}$ als auch bei der PAK-Adsorption (siehe 5.2.3.2). Mit einem LOQ von 0,10 µg/l ist eine Sorption für GBP am Biofilm auszuschließen. Damit unterstreichen die Festbettproben-Ergebnisse das in dieser Arbeit gezeigte hohe Potential der Biotransformation. Auch für IOM belegen die Festbettreaktor-Proben die Biotransformation von > 69 % bis hin zu > 96 % je nach Startkonzentration. Wie bei GBP ist mit einem LOQ von 0,10 µg/l die Sorption am Biofilm auszuschließen. Wie in 5.2.3.2 diskutiert, liegt auch die Elimination durch PAK-Adsorption nur in einem moderaten Bereich um 50 %. Für SMX sind die erzielten Eliminationsgrade auf Biotransformation zurückzuführen. Mit einem LOQ von 0,20 µg/l und variierenden Reduktionsgraden mit PAK-Adsorption (siehe 5.2.3.3) ist eine Sorption vernachlässigbar.

5.2.5 Mikrobiologische Zusammensetzung des Festbetts

Die Ergebnisse der 16S rRNA-Gensequenzierung (siehe 4.3.3) beschreiben den Endzustand der mikrobiologischen Zusammensetzung des Biofilms. Es können keine Rückschlüsse auf vorherige Zeitpunkte gezogen werden. Zudem ist zu beachten, dass die Wahl einer anderen 16S Zielregion, ebenso wie die bei der PCR angewandten Primer, einen Einfluss auf die Ergebnisse haben kann (Fredriksson et al., 2013). Die Ergebnisse geben daher einen Eindruck der verhältnismäßigen, qualitativen Biofilmzusammensetzung basierend auf der angewandten Messmethode (siehe 4.3.3). Die verhältnismäßigen Zusammensetzungen der Bakterien auf Gattungs-

ebene sind für R1 in Abbildung 5-21 und für R2 in Abbildung 5-22, anhand der Rohdaten erstellt, gezeigt. Dabei werden die vier Reaktorzonen Sumpf (Zone 1), Start (Zone 2), Mitte (Zone 3) und Ende (Zone 4), wie in 4.3.2 in Abbildung 4-11 gezeigt, unterschieden. Der von Eurofins erstellte Endreport beinhaltet die Ergebnisse bezogen auf die niedrigste identifizierbare Stufe z.B. Spezies, Gattung oder Familie und ist mit den Rohdaten auf TORE (siehe Anhang A.1) veröffentlicht. Neben den gezeigten Bakteriengattungen wurden in R1 Zone 1 *Archaea* (*Nitrosarchaeum*) mit 0,22 % Anteil und *Eukaryota* in Zone 3 (*Haematococcus*) und Zone 4 (*Pinnularia*) mit je 0,07 und 0,06 % Anteil nachgewiesen, diese sind nicht Teil der Abbildung. In R2 wurden nur Bakterien identifiziert, dagegen ist im Vergleich zu R1 der Anteil an unspezifischen und nicht nach Gattung spezifizierten Organismen größer. Abbildung 5-21 und Abbildung 5-22 zeigen eine vielfältige Zusammensetzung der Biofilme. Die im Weiteren diskutierten Gattungen sind zur leichten Lesbarkeit visuell hervorgehoben. Die Proben von je R1 und R2 ähneln sich untereinander mit leichten Unterschieden entlang der Reaktorzonen. R1 und R2 unterscheiden sich, wie erwartet, aufgrund der unterschiedlichen Redox-Bedingungen. Prozentuale Anteile werden als Mittelwert der Reaktorzonen mit 95 %-Vertrauensbereich angegeben.

5.2.5.1 Zusammensetzung R1

In R1 stellt die Gattung *Nitrospira* mit $46 \pm 4,4$ % den Hauptanteil dar. Dabei liegen die Anteile zwischen 43 % (Zone 2) und 50 % (Zone 3). Die Spezies *Nitrospira japonica* stellt mit 10 – 17 % der Gesamtprobe einen großen Anteil dieser Gattung dar. Mit geringeren Anteilen wurden *Nitrospira moscoviensis* (1,2 – 1,5 %), *Nitrospira calida* (0,3 – 0,9 %) und *Nitrospira sp. Ecomares 2.1* (0,1 – 0,3 %) identifiziert. Zu der Gattung *Nitrospira* gehören Nitrit-oxidierende Bakterien (NOB), ebenso wie comammox (complete ammonia oxidizers), die eine vollständige Nitrifikation durchführen können (Daims & Wagner, 2018; Latocheski et al., 2022). Aufgrund der schwierigen Isolierung von *Nitrospira* ist weitere Forschung in Bezug auf den Einfluss und die Eigenschaften dieser nötig (Latocheski et al., 2022; Mehrani et al., 2020). Neben NOB Spezies der Gattung *Nitrospira* können auch *Nitrococcus*, *Nitrospina* und *Nitrobacter* vertreten sein, wobei letztere im Belebtschlamm eher nicht von Relevanz sind (Gallert & Winter, 2006). Während weder *Nitrococcus* noch *Nitrospina* detektiert wurden, lagen *Nitrobacter* in Zone 1 und 3 bei je 0,1 und 0,2 % und wurden in Zone 2 und 4 nicht nachgewiesen. *Nitrospira* und *Nitrobacter* stehen in Konkurrenz, wobei *Nitrospira* bei geringeren Nitrit- und DO-Konzentrationen dominiert (Mehrani et al., 2020). Die Umwandlung von Nitrit zu Nitrat in R1 ist daher auf *Nitrospira* zurückzuführen, die durch ihre hohe Vielfalt und Anpassungsfähigkeiten eine entscheidende Rolle in der Nitrifikation spielen und eine vorherrschende NOB Gattung darstellen (Latocheski et al., 2022; Mehrani et al., 2020). Die identifizierten Spezies *Nitrospira japonica*, *Nitrospira moscoviensis*, *Nitrospira calida* und *Nitrospira sp. Ecomares 2.1* zählen alle zu den NOB (Keuter et al., 2011; Lebedeva et al., 2011; Nowka et al., 2015; Ushiki et al., 2017). Über den Anteil an comammox *Nitrospira* Gattung kann basierend auf den Daten keine Aussage getroffen werden.

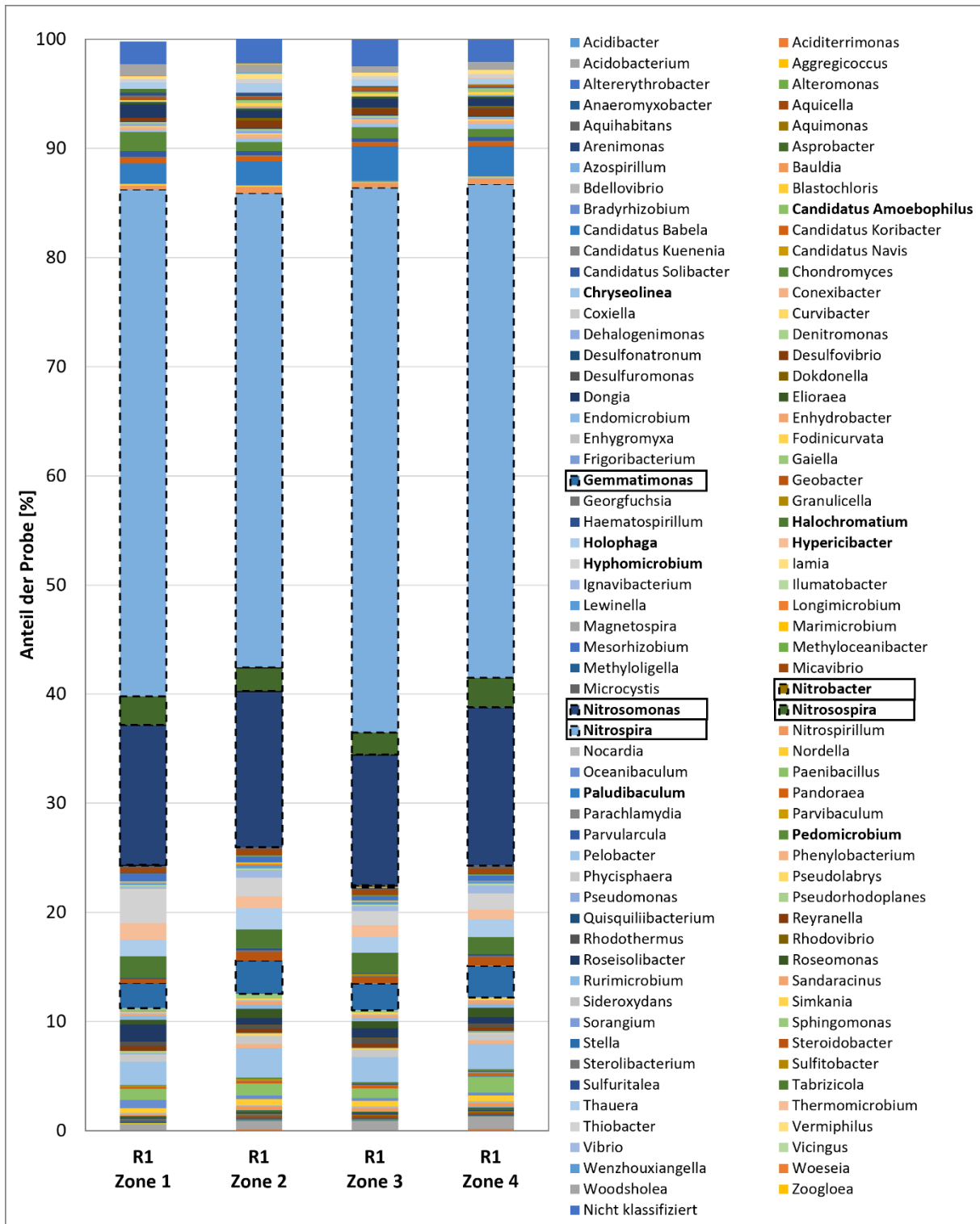


Abbildung 5-21: Bakterienzusammensetzung in alphabetischer Reihenfolge (unten nach oben) auf Gattungsebene für R1; Ergebnisse ohne Gattungszuordnung sind unter „nicht klassifiziert“ aufgeführt; Gattungen > 1,0 % sind durch die Schriftdicke hervorgehoben, umrandete werden diskutiert

Als zweithäufigste Gattung in R1 wurden *Nitrosomonas* mit $13 \pm 1,9\%$ detektiert, mit der Spezies *Nitrosomonas sp. Nm86* als Hauptkomponente und einem Gesamtanteil der Probe zwischen 2,9 und 3,9 %. *Nitrosomonas* setzten Ammonium zu Nitrit um (siehe 2.2.2.1) und zählen

neben *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosobolus* und *Nitrosovibrio* zu den Ammonium-oxidierenden Bakterien (AOB) (Gallert & Winter, 2006). Neben *Nitrosomonas* wurden nur *Nitrospira* mit $2,4 \pm 0,5$ % der Gesamtprobe als weitere AOB-Gattung nachgewiesen. Während *Nitrosomonas* in Zone 2 (14 %) und 4 (15 %) etwas vermehrt vorlagen als in Zone 1 (13 %) und 3 (12 %), kamen *Nitrospira* mit 2,6 % bzw. 2,7 % in je Zone 1 und 4 etwas mehr als in Zone 2 (2,2 %) und 3 (2,0 %) vor. Die Umwandlung von Ammonium zu Nitrit ist somit zum größten Teil auf *Nitrosomonas* aber auch *Nitrospira* zurückzuführen, so es zu keiner Ammoniumumsetzung durch comammox *Nitrospira* Gattungen kam.

Aus den gezeigten Ergebnissen ergibt sich ein Verhältnis von NOB (*Nitrospira* und *Nitrobacter*) zu AOB (*Nitrosomonas* und *Nitrospira*) von 2,6 (Zone 2 und 4), 3,0 (Zone 1) und 3,6 (Zone 3) unter der Annahme, dass keine comammox *Nitrospira* anwesend waren. Damit überwiegen NOB insbesondere im Sumpf und im mittleren Bereich des durchströmten Festbetts mehr als in Start und Ende des Festbetts. Während *Nitrospira* und *Nitrosospira* durch hohe Substrataffinität unter geringen Substratkonzentrationen wachsen können, wachsen *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* insbesondere unter hohem Substrataufkommen (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014). Durch eine diskontinuierliche Nitrifikation und Denitrifikation (siehe 5.2.1.4) ist es zu Substratarmen/-freien Hungerphasen der Bakterien gekommen. Dies kann zu *Nitrospira*-Wachstum im Gegensatz zum *Nitrosomonas*-Wachstum trotz geringerem Biomasse-Wachstum von NOB im Vergleich zu AOB geführt haben (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014).

Des Weiteren sind Bakterien der Gattung *Gemmatimonas* ($2,7 \pm 0,5$ %) vertreten, hauptsächlich als Spezies *Gemmatimonas aurantiaca* zwischen 1,4 % in Zone 1 bis 2,1 (Zone 2/4). Diese zählen zu den Phosphat-akkumulierenden Organismen (PAO) (H. Zhang et al., 2003). Weitere Gattungen in R1 sind *Paludibaculum* ($2,5 \pm 0,9$ %), *Chryseolinea* ($2,4 \pm 0,4$ %), *Hyphomicrobium* ($1,9 \pm 1,2$ %), *Halochromatium* ($1,8 \pm 0,3$ %), *Holophaga* ($1,6 \pm 0,3$ %), *Hypericibacter* ($1,2 \pm 0,4$ %), *Candidatus Amoebophilus* ($1,1 \pm 0,4$ %) und *Pedomicrobium* ($1,1 \pm 0,7$ %), sowie 99 Gattungen mit einer gemittelten Konzentration von $< 1,0$ % und $2,2 \pm 0,3$ % Anteil an nicht klassifizierten Gattungen. Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Gattungen und der hohen Konzentration an AOB und NOB kann kein direkter Zusammenhang zwischen einzelnen Organismen und dem biologischen Abbau spezifischer Mikroschadstoffe in dieser Arbeit gezogen werden. Sanchez-Huerta et al. (2022) zeigte dagegen eine Korrelation der Gattungen *Zoogloea*, *Aquabacterium*, *Paludibaculum*, *Leucobacter* und *Runella* mit dem Abbau organischer Mikroschadstoffe unter geringer Anwesenheit von AOB und NOB. Daher sind weitere Studien zur Untersuchung zum Metabolismus und Einfluss der Mikroorganismen auf einen biologischen Schadstoffabbau sowie deren Wechselwirkung untereinander nötig.

5.2.5.2 Zusammensetzung R2

In den R2-Proben dominiert die Gattung *Thauera* mit $47 \pm 7,7$ %, wobei die geringste Konzentration in R2 bei 41 % (Zone 2) und der höchste Anteil bei 52 % (Zone 4) lag. *Thauera* ist ein denitrifizierender, Phosphat-akkumulierender Organismus (PAO), der insbesondere in Abwässern mit geringem Kohlenstoffgehalt vorkommt (Ren et al., 2021). Für diese Gattung wurden

je nach Reaktorzone zwischen 40 und 50 OTUs detektiert. Als Spezies wurden explizit *Thauera mechernichensis* zwischen < 0,1 % und 0,1 % und *Thauera sp. JPB-3.02* zwischen 1,0 und 1,8 % je Reaktorzone bestimmt. *Thauera* ist nach Ren et al. (2021) durch seine vielfältigen Metabolismus-Eigenschaften kompetitiver als andere Abwasserbakterien. Für den Stamm *Thauera sp. RT1901* wurde beispielsweise gezeigt, dass dieser aromatische Komponenten als Kohlenstoffquelle zur Denitrifikation nutzen kann, sowie simultan lösliche mikrobielle Produkte als auch extrazelluläre polymere Substanzen als Elektronendonatoren (Ren et al., 2021). Des Weiteren kann *Thauera sp. RT1901* zur Phosphat-Verstoffwechslung Sauerstoff, Nitrit und Nitrat als Elektronenakzeptor nutzen (Ren et al., 2021). Zwar wurde dieser spezifische Stamm nicht in dieser Studie nachgewiesen, dennoch zeigt es die Vielfältigkeit und Relevanz der Gattung *Thauera* auf. In einer Studie von Wu et al. (2023) dominierte *Thauera* neben *Propionivibrio* nur im Acetat-substituierten Reaktor im Vergleich zu Glucose- oder gemischt gespeisten Reaktoren. Dabei lag die Konzentration im Schlamm geringer als *Propionivibrio*, in der Flüssigphase lag *Thauera* dagegen bei 85 % (Wu et al., 2023). Wegen der DNA-Extraktion aus dem feuchten Biofilm kann ein Anteil an *Thauera* aus der Flüssigphase kommen (vgl. 5.2.4). Dennoch liegt es nahe, dass eine Fixierung von *Thauera* im Biofilm besser gelingt als im Belebtschlamm. Hierzu sind weitere Untersuchungen nötig. Aufgrund geringer Phosphatmengen war *Thauera* in den Festbettreaktoren vor allem für die Denitrifikation verantwortlich.

An zweiter Stelle der prozentualen Verteilung wurde *Denitratisoma* mit $10 \pm 2,3$ % detektiert, in Form der Spezies *Denitratisoma oestradiolicum* in Konzentrationen zwischen 8,4 % (Zone 1) und 12 % (Zone 2). *Denitratisoma oestradiolicum* ist ein denitrifizierendes Bakterium, das das Hormon 17 β -Estradiol als Kohlenstoff- und Energiequelle nutzt (Fahrbach et al., 2006). Nach $7,2 \pm 1,6$ % nicht klassifizierbarem Anteil der Proben folgt an dritter Stelle die Gattung *Gemmatimonas* mit $3,1 \pm 0,7$ % und der Spezies *Gemmatimonas aurantiaca* mit Anteilen der Gesamtprobe von 2,8 % (Zone1/2) bis 3,7 % (Zone 4). Diese PAO liegen in R2 in einem etwas höheren Anteil als in R1 vor. Des Weiteren wurde *Ignavibacterium* ($3,0 \pm 0,8$ %) mit der Spezies *Ignavibacterium album* als strikt anaerobes Bakterium detektiert (Iino et al., 2010). Dies deutet auf anaerobe, tiefer gelegene Bereiche im Biofilm hin. Mit *Sulfuritalea* ($2,8 \pm 1,9$ %) mit der Spezies *Sulfuritalea hydrogenivorans*, *Desulforegula* ($2,4 \pm 0,9$ %) mit der Spezies *Desulforegula conservatrix* und *Desulfocarbo* ($1,3 \pm 0,3$ %) mit der Spezies *Desulfocarbo indianensis* wurden Sulfat-reduzierende Organismen nachgewiesen. *Sulfuritalea hydrogenivorans* ist ein fakultativ autotrophes Bakterium, das unter anaeroben Bedingungen fakultativ anaerob und autotroph Wachstum aufweist und Thiosulfat, Schwefel sowie Wasserstoff oxidiert, während es Nitrat reduzieren kann (Kojima & Fukui, 2011). *Desulforegula conservatrix* ist Sulfat-reduzierend und Fettsäure-oxidierend (Rees & Patel, 2001). *Desulfocarbo indianensis* sind strikt anaerob und können neben der Sulfat-Reduktion Benzoate oxidieren (An & Picardal, 2014). Während des Reaktorbetriebs kam es vereinzelt zu Schwefelwasserstoff-Geruch, insbesondere in mit Biofilm bewachsenen Schläuchen, was auf sulfatreduzierende Bakterien zurückzuführen ist. Neben den genannten Gattungen wurden in R2 *Holophaga* ($1,8 \pm 0,2$ %), *Chryseolinea* ($1,6 \pm 1,2$ %), *Geobacter* ($1,4 \pm 0,7$ %), *Thiocapsa* ($1,4 \pm 0,9$ %), *Hypericibacter*

($1,1 \pm 0,2 \%$), *Mesorhizobium* ($1,1 \pm 0,2 \%$), *Aliifodinibius* ($1,0 \pm 0,3 \%$) und 69 weitere Gattungen unter 1,0 % detektiert. Wie in R1 ist kein direkter Zusammenhang zwischen den Mikroorganismen und dem Mikroschadstoffabbau möglich. Dies ist weiter zu untersuchen.

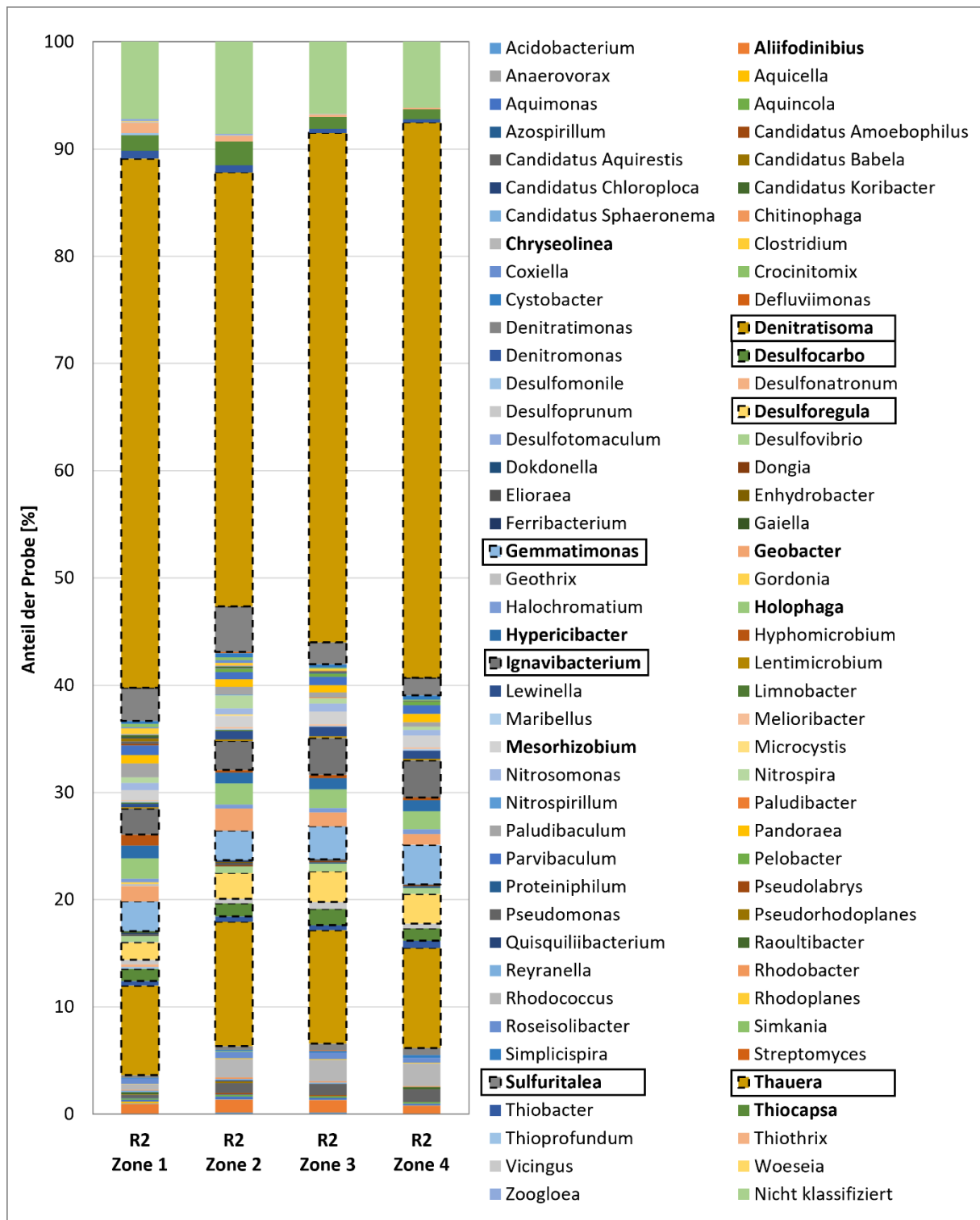


Abbildung 5-22: Bakterienzusammensetzung in alphabetischer Reihenfolge (unten nach oben) auf Gattungsebene für R2; Ergebnisse ohne Gattungszuordnung sind unter „nicht klassifiziert“ aufgeführt; Gattungen > 1,0 % sind durch die Schriftdicke hervorgehoben, umrandete werden diskutiert

5.3 Einordnung der Ergebnisrelevanz in den wissenschaftlichen Kontext

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche sind im Vergleich zu kommunalen Klärwerken klein skaliert, diskontinuierlich und mit langen Verweilzeiten für die Festbettbioreaktoren. Die Ergebnisse werden daher übergreifend betrachtet und basierend auf den Forschungsschwerpunktfragen aus Kapitel 1 im wissenschaftlichen Kontext bezüglich ihrer Relevanz diskutiert.

5.3.1 Relevanz der Mikroschadstoffeliminationsgrade

Die erzielten Eliminationsgrade in den Festbettreaktoren zeigen weiteres Potential für die biologische Schadstoffreduktion für Diclofenac (DIC), Gabapentin (GBP), Iomeprol (IOM) und Metoprolol (MET), die aus dem aufkonzentrierten Ablauf der Nachklärung in die Festbettreaktoren eingetragen wurden und im Belebtschlammverfahren meist schlechter bis gar nicht abgebaut werden (siehe 5.2.3). Es kann daher auf einen positiven Einfluss der fixierten Biomasse im Vergleich zur suspendierten geschlossen werden, wie bereits durch Falås et al. (2012) gezeigt. Zudem ist davon auszugehen, dass sich durch den langjährigen Betrieb sehr spezialisierte Mikroorganismen etablieren konnten (Guo et al., 2012). Anhand der 16S rRNA-Gensequenzierung zum Ende der Versuchszeit kann keine zeitliche Entwicklung nachvollzogen werden (siehe 5.2.5). Die Rohdaten stehen aber für den Vergleich mit zukünftigen Arbeiten zur Verfügung (siehe Anhang A.1).

Für Carbamazepin (CMP) und dessen Metabolit Carbamazepin-10,11-epoxid (CMP-10,11) konnte keine Verbesserung der biologischen Reduktion festgestellt werden, beide Schadstoffe sind persistent. Für Sulfamethoxazol (SMX) zeigte die Elimination eine Abhängigkeit der Prozessparameter. Das weitere biologische Eliminationspotential konnte somit nicht für alle in dieser Arbeit gemessenen Substanzen gezeigt werden. Damit reihen sich die Ergebnisse in das breite Spektrum der Eliminationsraten, wie in 2.5.3 beschrieben, zwischen null und 100 % ein (Abegglen & Siegrist, 2012).

Die zur Analyse ausgewählten Mikroschadstoffe vertreten nur einen kleinen Anteil der im Abwasser vorkommenden Vielzahl an Spurenstoffen und Metaboliten. Dabei finden sich elf der dreizehn Substanzen in der Spurenstoffliste A-2017 des Kompetenzzentrums Spurenstoffe Baden-Württemberg wieder, die 47 Stoffe umfasst (KomS, 2018). Eine bundesweite Liste an Leitsubstanzen ist nicht etabliert. Stattdessen unterscheiden sich die zu testenden Substanzen im deutschsprachigen Raum zwischen Nordrhein-Westfalen, Baden-Württemberg, Berlin und der Schweiz, wobei CMP, DIC und MET bei allen als Leitsubstanzen inkludiert sind (DWA Landesverband Nord-Ost, 2020). Daher sind die Ergebnisse dieser Schadstoffe besonders von Relevanz, insbesondere ein sehr guter biologischer Abbau von MET bis unter LOQ und von GBP, das einen Ersatz-/Alternativwirkstoff für das persistente CMP darstellt (D. Schmidt et al., 2003). Aufgrund der moderaten Reduktion durch Aktivkohle und Ozonung zählt außerdem der sehr gute biologische Abbau vom Röntgenkontrastmittel IOM bis unter LOQ zu den relevanten Ergebnissen dieser Arbeit (Abegglen & Siegrist, 2012; Margot, 2015).

5.3.2 Einfluss der Betriebsparameter und des Stickstoffabbaus

Bezogen auf die Fragestellung „*Wie verhält sich der Mikroschadstoffabbau in Festbettbioreaktoren unter Nitrifikation und Denitrifikation bei Rückführung des Nanofiltrationsretentats (Konzentrat)?*“ ist festzustellen, dass für einen Teil der Schadstoffe eine bessere Elimination als im Belebtschlammverfahren erreicht wurde (siehe 5.2.3).

Höhere Startkonzentrationen durch die Konzentratzugabe und somit das Erreichen einer Induktionsschwelle des biologischen Abbaus zeigten einen positiven Einfluss (Schröder, 2004). Für GBP, IOM und MET zeigte sich die Reduktion bis unter LOQ unter aerobem Reaktorbetrieb (mit/ohne Nitrifikation) in Abhängigkeit der Startkonzentration. Für diese Schadstoffe kann der Einfluss des Stickstoffabbaus nicht weiter beurteilt werden. Für die Umsetzung des *MicroStop* Konzepts (siehe Kapitel 3) ist daher das Erreichen einer hohen Schadstoffkonzentration durch Retentat-Rückführung entscheidend und zum Erreichen dieser eine mehrstufige Nanofiltrationsstufe zu evaluieren. Je nach Größenordnung des Aufbereitungsprozesses ist der Kostenmehraufwand für eine mehrstufige Nanofiltration abzuwägen.

Für Diclofenac (DIC) ist das Erreichen der Induktionsschwelle besonders relevant. So konnten zwar bessere Eliminationsgrade als im Belebtschlammverfahren erzielt werden, aber nur oberhalb der Schwellenkonzentration von 1,8 bis 2,6 µg/l. Die Reduktion erfolgte unter aeroben Reaktorbedingungen unabhängig von der Nitrifikation. Dagegen zeigte sich zur Fragestellung „*Welchen Einfluss hat die Verweilzeit bzw. die Aufenthaltszeit im Reaktor?*“ nur für DIC ein verbesserter Mikroschadstoffabbau unter langen Verweil-/Aufenthaltszeiten. Die beste Schadstoffreduktion wurde unter einer Gesamtaufenthaltszeit von 14 Tagen erreicht, mit je sieben Tagen in der Nitrifikation/Denitrifikation. Dies ist weit weg von den Fluidverweilzeiten in Belebtschlammverfahren, die je nach Bauart und Betrieb zwischen 0,5 – 1 h (Kontaktstabilisierungsbelebtschlamm) und 20 – 40 h (chargenweise Aufbereitung) schwanken (Metcalf & Eddy Inc. et al., 2014, S. 793). Bei einem guten Rückhalt von DIC in der Nanofiltration, wie durch Büning (2021) mit > 97 % gezeigt, kann eine Steigerung der DIC-Konzentration über den Dauerbetrieb des *MicroStop* Konzepts erreicht und ein längerer Aufenthalt des Schadstoffes durch Rezirkulation sichergestellt werden. Der Zusammenhang von biologischem Abbaugrad und Abscheidegrad der Nanofiltration wird in 5.3.6 als theoretischer Gesamtrückhalt des *MicroStop* Konzepts betrachtet. Im kontinuierlichen Betrieb ist zu überprüfen, ob diese Schadstoffrückführung für eine DIC-Elimination ausreicht oder ein Abbau vor allem durch ein schlechtes Substratangebot und Hungerphasen in den Festbettreaktoren erzwungen wurde. Für GBP, IOM und MET zeigte sich kein Unterschied zwischen sieben und 14 Tagen Verweilzeit. Für diese Schadstoffe ist zu prüfen, ob vergleichbare sehr gute Eliminationsgrade auch unter kürzerer Verweilzeit erreicht werden können.

In den Festbettreaktoren konnte ein allumfassender Stickstoffabbau unter Zugabe von Essigsäure in der Denitrifikation erreicht werden (siehe 5.2.1.2 und 5.2.1.3). Dabei verliefen die Nitrifikation und Denitrifikation diskontinuierlich über je 24 h bzw. 24 – 48 h (siehe 5.2.1.4).

Dies entspricht dem geringeren Zeitanteil bei einer Verweilzeit von sieben Tagen je Nitrifikation/Denitrifikation. Damit ist in einer kontinuierlichen Pilotanlage der Einfluss einer kontinuierlichen Nitrifikation und Denitrifikation auf den Mikroschadstoffabbau zu untersuchen. Aufgrund der langen Verweilzeit im Reaktor mit diskontinuierlichem Stickstoffabbau ist von langen Hungerphasen der Mikroorganismen auszugehen. Dies kann die Etablierung langsam wachsender Mikroorganismen fördern und könnte dazu führen, dass schwer abbaubare Schadstoffe aufgrund fehlender leichtabbaubarer Substanzen verstoffwechselt werden. Gleichzeitig schränkt es den Betrieb der Reaktoren ein und ist nicht für einen großtechnischen Prozess realisierbar. Das Auftreten von Hungerphasen ist anhand des AOB/NOB-Verhältnisses im Reaktorendzustand erkennbar, siehe 5.2.5.1.

Für die Fragestellung „*Welchen Einfluss hat die Kombination mit der verbesserten chemischen Kohlenstoffextraktion bezogen auf den Stickstoffabbau und die biologische Schadstoffreduktion in den Festbettbioreaktoren?*“ konnte in Versuchsphase 3 kein relevanter Einfluss festgestellt werden (siehe 5.2.1.3 und 5.2.3). Dies kann auf den geringen volumetrischen Anteil des zugeführten Flockungsüberstands und die bereits zuvor nur unter Nitrifikation/Denitrifikation mit geringem leicht abbaubaren TOC aus dem Abwasser betriebenen Reaktoren zurückgeführt werden. Lediglich der Süßstoff Cyclamat (CYC) wurde in relevanten Zulaufmengen durch den Flockungsüberstand eingetragen und sehr gut biologisch abgebaut, wie aus Belebtschlammverfahren bekannt (siehe 5.2.3.2).

Zwar ist der Transfer der Ergebnisse in den großtechnischen Maßstab aufgrund der langen Verweilzeiten und Mikroorganismus-Hungerzeiten nur eingeschränkt möglich, dennoch zeigt sich das Potential für weitere Optimierungen der biologischen Abwasseraufbereitung bezüglich des biologischen Mikroschadstoffabbaus. Unter Zugabe einer leicht abbaubaren Kohlenstoffquelle ist der Stickstoff- und Mikroschadstoffabbau (bis zu einem gewissen Grad) in Festbettbioreaktoren möglich und lässt so eine Kombination mit z.B. dem POWERSTEP Verfahren, das das C:N:P-Verhältnis ändert, als nachgeschalteten biologischen Prozess zu.

5.3.3 Chemikalienbedarf und –kosten

In einer kontinuierlich gespeisten Versuchsanlage wird eine Ammoniumsalzdosierung nicht nötig sein. Diese wurde nur zur Simulation der Nitrifikation bei Zugabe des Konzentrats genutzt. Daher fallen hierfür keine zusätzlichen Kosten an.

Für das *MicroStop* Konzept ist aufgrund der verbesserten Kohlenstoffextraktion eine Essigsäure-/Acetatdosierung für eine weitestgehende Denitrifikation vorgesehen. Bei einer vollständigen Substitution der leicht abbaubaren Kohlenstoffe, einer gemittelten Zulauf-NH₄-Konzentration von 60 mg/l (siehe 4.2.3.2) und der Annahme, dass eine leichte Überdosierung nötig ist, ergibt sich aus der Berechnung mit einer NO₃-N Konzentration von 70 mg/l ein Essigsäurebedarf von 190 mg/l. Nach DWA (2023) fielen in 2022 durchschnittlich 73 m³ Abwasser pro Einwohner und Jahr bundesweit an. Bei einem mittelgroßen Klärwerk der Größenklasse 3 (Einwohnergleichwert (EWG): 5.001 bis 10.000 nach DWA (2023)) ergibt sich die Gesamtmenge von 238 – 475 kg/d an 80 %-Essigsäure. Bei Kosten zwischen 1,27 – 1,41 €/kg führt dies

zu Zusatzkosten von 302 – 670 €/d je nach EWG und Preis (Chemishop24, 2024). Dies entspricht Mehrkosten von 30 – 33 Cent/m³ ohne Berücksichtigung der Kostensteigerung durch die Erhöhung des CO₂-Fußabdrucks. Dabei ist in einer CO₂-Bilanzierung die erhöhte Biogasgewinnung und der geringere aerobe CSB-Abbau im *MicroStop* Konzept wiederum reduzierend anzurechnen (DWA-AG KA-6.7, 2017). Die Schmutzwassergebühren variieren bundesweit (Kempermann et al., 2023). Für Hamburg liegen die Schmutzwassergebühren bei 2,31 €/m³ (Stand 01/2024) ohne Berücksichtigung der flächenbezogenen Niederschlagsgebühren (Hamburg Wasser, 2024). Die Beispielrechnung der Essigsäuredosierung würde auf die Schmutzwassergebühren bezogen eine Kostensteigerung von 13 – 15 % bedeuten, wobei in der Berechnung die Betriebskostenunterschiede zwischen dem Belebtschlammverfahren und Biofilmverfahren nicht berücksichtigt sind. In den Versuchen wurde zur Nitrit-Akkumulationsvermeidung ein weiterer Mehrbedarf an Essigsäure festgestellt. Dies würde zu einer weiteren Kostensteigerung bezüglich der Chemikaliendosierung führen. Daher ist eine volle Substitution der leicht abbaubaren Kohlenstoffe zu vermeiden. Stattdessen ist eine Optimierung des Prozesses durch vorgeschaltete oder Simultan-Denitrifikation (siehe 2.2.2.2) und Abwasserbasierter Dosierung durch Mess- und Regeltechnik sinnvoll. Dadurch können die relevanten TOC-Anteile nach der verbesserten Kohlenstoffextraktion optimal genutzt und berücksichtigt werden. Eine weitere Alternative bietet das Anammox-Verfahren (siehe 2.2.2.3), das zusätzlich eine Reduzierung des Energiebedarfs mit sich bringt (Sarpong et al., 2019).

Durch die Flockungsmittel-Zugabe sind weitere Zusatzkosten zu beachten, bei Umsetzung des *MicroStop* Konzepts nach Kapitel 3. Bei Verwendung der in dieser Arbeit eingesetzten Chemikalie Sachtofloc 46.12 und einer Dosierung von 0,2 mmol_{Al}/l_{Abwasser} sind für eine mittelgroße Kläranlage der Größenklasse 3 mit Mehrkosten je nach EWG von 102 – 205 €/d zu rechnen. Dies entspricht jährlichen Zusatzkosten von 37000 – 75000 € bzw. 10 Cent/m³. Bezogen auf die zuvor genannten Schmutzwassergebühren in Hamburg wäre dies eine Kostensteigerung von 4,4 %. Die Eigenschaften und Kosten der Chemikalie sind in Tabelle 4-1 angegeben. Die Kostensteigerung ist eine theoretische Annahme, da eine individuelle Chemikaliendosierung festzulegen ist. Außerdem beeinflusst die Chemikalienwahl die Kosten erheblich (siehe beispielsweise Tabelle 4-1), sodass eine Alternativchemikalie zu erwägen ist.

Den Kosten der Essigsäure und des Flockungsmittels ist die Steigerung der Energieeffizienz durch die Kohlenstoffextraktion und damit die Energierückgewinnung bzw. -kostenreduktion entgegenzusetzen. Hier sind weitere Untersuchung der Schlammausbeute und des Biogaspotentials nötig, um die Gesamtkosten des *MicroStop* Konzepts im Vergleich zur mechanisch-biologischen Aufbereitung mit vierter Reinigungsstufe zu vergleichen. Erste Annahmen und Hochrechnungen erfolgen in 5.3.5.

5.3.4 Kombinationsmöglichkeiten – MicroStop und POWERSTEP

Für die Forschungsfrage „Inwieweit ist eine Kopplung des MicroStop Konzepts mit dem großtechnischen POWERSTEP-Verfahren möglich?“ sind die Ergebnisse der durchgeführten Fällung-/Flockungsversuche mit den POWERSTEP Ergebnissen in Relation zu setzen. Die Eliminationsgrade der in POWERSTEP getesteten und verglichenen Technologien sind in Tabelle 2-2 aufgeführt. Dabei beziehen sich diese Technologien auf den gesamten Prozessschritt der Vorklärung, während in dieser Arbeit der Ablauf der Vorklärung verwendet wurde, was nur das zusätzliche Eliminationspotential aufzeigt. Als Vergleich werden die Ergebnisse der Jartests mit $0,2 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ Sachtofloc 46.12 und beiden getesteten Abwässern herangezogen und mit den Daten aus Tabelle 2-2 verglichen. Die Gegenüberstellung ist in Tabelle 5-12 gezeigt. Dabei werden aufgrund des Vergleichs der Eliminationsgrade die Parameter TSS und Trübung, CSB und TOC_N sowie TP und $\text{PO}_4\text{-P}$ als vergleichbar angenommen. Auf die Schlammproduktion kann nicht eingegangen werden, da die Schlammmasse in dieser Studie nicht bestimmt wurde.

Tabelle 5-12: Ergebnisse aus Jartest Versuchen im Vergleich zu den Eliminationsgraden mit und ohne Flockungschemikalien aus R. Schmidt und Schubert (2018)

Technologie	Chemikalie	Eliminationsgrade [%]		
		TSS	CSB	TP
Sedimentationsbecken	-	40 - 70	25 - 35	16 - 20
CEPT	Ja	80 - 90	55 - 75	60 - 80
Lamellenabscheider	-	50 - 70	-	30 - 40
	Ja	60 - 90	-	60 - 75
Trommel-/Scheibensieb	-	40 - 60	Bis zu 60	Bis zu 40
	Ja	80 - 90	Bis zu 80	50 - 90
Rotationsbandfilter	-	25 - 60	15 - 40	0
	Ja	65 - 75	46	15 - 20
Flotation	-	32 - 82	71	53
	Ja	50 - 97	30 - 84	92 - 96
Ergebnisse Jartest	Chemikalie	Trübung	TOC_N	$\text{PO}_4\text{-P}$
Klärwerk A¹	Ja	$84 \pm 4,6 \%$	$49 \pm 9,0 \%$	$52 \pm 9,8 \%$
Klärwerk B¹	Ja	$73 \pm 8,2 \%$	$30 \pm 5,9 \%$	$50 \pm 14 \%^2$

¹ Daten erzeugt in Jartest-Versuchen mit Sachtofloc 46.12 und $0,2 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$; ² Einzelversuche mit $\text{PO}_4\text{-P}$ Elimination bis unter LOQ

Nach R. Schmidt und Schubert (2018) fallen die Ergebnisse mit Chemikaliendosierung generell besser aus. Dabei kamen andere Chemikalien zum Einsatz als in dieser Arbeit. Die höchsten Eliminationsgrade konnte in Trommel-/Scheibensieben mit Chemikaliendosierung erreicht werden, wie in POWERSTEP getestet (siehe 2.3.6). Unter Sachtofloc 46.12 Dosierung von $0,2 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ fallen die Ergebnisse mit Klärwerk A für die Trübungs- und $\text{PO}_4\text{-P}$ -Reduktion in den gleichen Bereich, lediglich die TOC_N -Reduktion fällt mit 49% geringer aus. Auch bei einer höheren Chemikaliendosierung konnten nur bis zu 60% erreicht werden, was jedoch

dem Maximum an zu eliminierendem TOC_N entspricht (siehe Diskussion 5.1.3.1). Für die Versuche mit dem Abwasser aus Klärwerk B fallen sowohl die Trübungs- als auch TOC_N -Reduktion geringer aus als die Daten mit dem Trommel-/Scheibensieb. Dies ist auf die Abwasserbeschaffenheit zurückzuführen (siehe 5.1.1). Insgesamt liegen die Ergebnisse dieser Studie zwischen den Eliminationsgraden im Sedimentationsbecken und dem CEPT, was aufgrund der Nutzung des Vorklärungsablaufs plausibel ist.

Anhand der Daten ist eine Kombination vom POWERSTEP und *MicroStop* Konzept möglich. Die Verwendung eines Trommel-/Scheibensiebs kann die benötigte Chemikalienmenge und damit die Prozesskosten reduzieren und ist in einer kontinuierlichen Versuchsanlage zu überprüfen. Die Nutzung eines Trommelsiebs ist nach Olsson und Pellicer-Nacher (2018) empfohlen. Dem Problem des veränderten C:N:P Verhältnisses konnte in den Festbettreaktorversuchen entgegen werden.

5.3.5 Energieausbeute-Potential der verbesserten Kohlenstoffausschleusung

Basierend auf den erzielten TOC_N -Eliminationsgraden im Jartest bei $0,2 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ (siehe Tabelle 5-12) und den gemittelten TOC_N -Konzentrationen beider Abwässer (siehe 5.1.1 und Tabelle 5-13) lässt sich eine theoretische Energieausbeute berechnen. Dabei werden die für das Klärwerk B errechneten CSB/TOC-Verhältnisse (siehe 5.1.5) aus dem Ablauf der Vorklärung und dem Flockungsüberstands gemittelt und mit 3,16 ebenfalls für Klärwerk A angenommen. Die Menge an reduziertem TOC_N kann so in die zusätzlich dem Abwasser entzogenen Menge an CSB umgerechnet werden. Nach Kroiss und Svoldal (2009) wird die Annahme getroffen, dass 1 g CSB gleichzusetzen ist mit 14 kJ an Energieausbeute. Dabei ist zu berücksichtigen, dass nicht der gesamte CSB in Faulgas umgesetzt werden kann. In vielen Studien wird von einem Umwandlungsgrad von 50 % CSB in Faulgas ausgegangen (Kaleß, 2018). Die theoretischen, zusätzlichen Energieausbeuten unter Berücksichtigung des Umwandlungsgrads in der Faulung werden in Tabelle 5-13 gezeigt, bezogen auf den bundesweiten durchschnittlichen Abwasseranfall von $73 \text{ m}^3/(\text{E}^*\text{a})$ (DWA, 2023; Stand 2022).

Tabelle 5-13: Energetische Ausbeute durch CSB-Reduktion bei verbesserter Kohlenstoffreduktion anhand der Ergebnisse dieser Arbeit bezogen auf den durchschnittlichen Energiebedarf in Klärwerken

Basierend auf	TOC_N [mg/l]	Reduzierter CSB [g/l]	Faulbarer CSB ¹ [g/l]	Chem. Energieausbeute [kWh/(E*a)]	Elektr. Energieausbeute ² [kWh/(E*a)]	Energiebedarf ³ [kWh/(E*a)]
Klärwerk A	$150 \pm 19,2$	0,232	0,116	33,0	9,23 – 14,2	30,8
Klärwerk B	$176 \pm 44,1$	0,142	0,071	20,2	5,65 – 8,68	

¹ Annahme Umwandlungsgrad von 50 % nach Literaturüberblick durch Kaleß (2018) ; ² Bezogen auf ein Blockheizkraftwerk mit 28 – 43 % elektr. Wirkungsgrad für Klärgas nach ASUE (2014); ³ Bundesweiter Jahresdurchschnitt nach DWA (2023)

Bei einem durchschnittlichen Jahresenergiebedarf von $30,8 \text{ kWh}/(\text{E}^*\text{a})$ würde die theoretische, chemische Energieausbeute den Gesamtenergiebedarf über die Hälfte oder vollständig decken (DWA, 2023). Dabei sind jedoch die Verluste bei der Umwandlung der chemischen

Energie in elektrische zu berücksichtigen. Der elektrische Wirkungsgrad eines Blockheizkraftwerks für Klärgas liegt bei 28 bis 43 % (ASUE, 2014). Unter Vernachlässigung weiterer Verluste und der Nutzung entstehender Abwärme liegt die theoretische, elektrische Energieausbeute bei 9,32 – 14,2 kWh/(E*a) für Klärwerk A und bei 5,65 – 8,68 kWh/(E*a) für Klärwerk B, was jeweils 30 – 46 % bzw. 18 – 28 % des Jahresenergiebedarfs deckt. Somit kann sich die verbesserte Kohlenstoffextraktion für Abwässer mit geringen TOC_N -Konzentrationen und hohen DOC_N -Anteilen, wie in dieser Arbeit, bereits lohnen. Insbesondere da die Ergebnisse nur dem zusätzlich entfernten TOC_N oder CSB entsprechen und die bereits in der Vorklärung entzogenen Mengen nicht berücksichtigen. Die zusätzlichen Chemikalienkosten (Flockungsmittel und leicht abbaubare Kohlenstoffe) sind in der Bilanz den Einsparungen/Einnahmen durch Energiepositivität entgegenzurechnen.

Für die Anwendung von Nanofiltrations-/Umkehrosmoseanlagen in der Abwasseraufbereitung wird mit einem Energiemehrbedarf von 1 kWh/m³ gerechnet (Abegglen & Siegrist, 2012). Dies entspricht bei einem Abwasseranfall von 73 m³/(E*a) einem Energiemehrbedarf von 73 kWh/(E*a) und steigert den durchschnittlichen Gesamtenergiebedarf auf 103,8 kWh/(E*a). Für Klärwerk A könnten durch die zusätzliche, elektrische Energieausbeute 8,9 – 14 % und für Klärwerk B 5,4 – 8,4 % des Gesamtenergiebedarfs mit einem Nanofiltrationsverfahren gedeckt werden, ohne das Gesamtenergiepotential mit dem Klärschlamm aus der Vorklärung zu berücksichtigen. Der Energiemehrbedarf der Nanofiltration kann also durch die verbesserte Kohlenstoffextraktion im *MicroStop* Konzept (siehe Kapitel 3) zu 7,7 – 19 % mit den in dieser Arbeit verwendeten Abwässern gedeckt werden.

Die Daten sind theoretische Berechnung. Das tatsächliche Biogaspotential ist in weiteren Arbeiten und bei Betrieb einer kontinuierlichen Pilotanlage zu überprüfen.

5.3.6 Beurteilung des Gesamtschadstoffrückhalts – Einfluss des biologischen Schadstoffabbaugrads und des Membranabscheidegrads

Für Schadstoffe, wie Carbamazepin (CMP) und Diclofenac (DIC), die kein sehr gutes biologisches Abbaupotential zeigen, ist der Gesamtrückhalt des *MicroStop* Konzepts aus Biofilmreaktor mit nachgeschalteter Nanofiltration entscheidend. Die Schadstoffreduktion bzw. der Schadstoffrückhalt des Gesamtprozesses hängt von den Parametern biologischer Abbaugrad α , Abscheidegrad in der Nanofiltration β und Permeat-zu-Retentat-Volumenstrom η , auch Effizienz der Membran genannt, ab. Der Zusammenhang des Gesamtschadstoffrückhalts vom biologischen Abbaugrad ist in Abbildung 5-23 für unterschiedliche Membranrückhalte gezeigt. Dabei wurde eine Membraneffizienz von 80 % Permeat-Volumenstrom angenommen. Die besten erzielten Eliminationsgrade von CMP und DIC (nach Tabelle 5-8) sind mit je 20 % und 67 % als Beispiel in der Abbildung hervorgehoben. Die Prozessbilanzierung und getroffenen Annahmen sind in Anhang A.5 aufgeführt. Dabei ist zu beachten, dass weder eine geringe Menge an Wasserverdunstung noch die Entnahme von Überschussschlamm aus den Bioreak-

toren (siehe Abbildung 3-1) bei dieser Bilanzierung berücksichtigt werden. Unter Realbedingungen ist die Überschussschlammernahme für die Entnahme persistenter Schadstoffe oder von Salzen für den Kombinationsprozess von Relevanz.

Unter den getroffenen Annahmen kann für einen moderat biologisch abbaubaren Schadstoff, wie DIC, bei einem biologischen Eliminationsgrad von 67 % bereits bei einem Membranrückhalt von 80 % der Gesamtrückhalt auf über 80 % gesteigert werden. Bei einem Membranrückhalt von 97 %, wie durch Büning (2021) gezeigt, wird 95 % Gesamtrückhalt erreicht. Auch bei einem geringeren Schadstoffabbau von z.B. 50 % kann bei einem Membranrückhalt von 97 % die Gesamtreduktion auf 90 % gesteigert werden. Dadurch zeigt die Kombination aus biologischem Abbau und mechanischem Rückhalt in der Nanofiltration für moderat abbaubare Schadstoffe ein gutes Rückhaltepotential. Bei zunehmendem Membranrückhalt nimmt der Gesamtschadstoffrückhalt zu. Dabei sind die Mehrkosten an Energiebedarf dem tatsächlichen Nutzen des Membranrückhalts entgegenzustellen, um ein Optimum aus Schadstoffreduktion und Betriebskosten zu erreichen. Die Entwicklung weiterer Membrantypen durch Oberflächenmodifikation kann eine weitere Option sein, den Rückhalt der Schadstoffe zu verbessern (Fane et al., 2015).

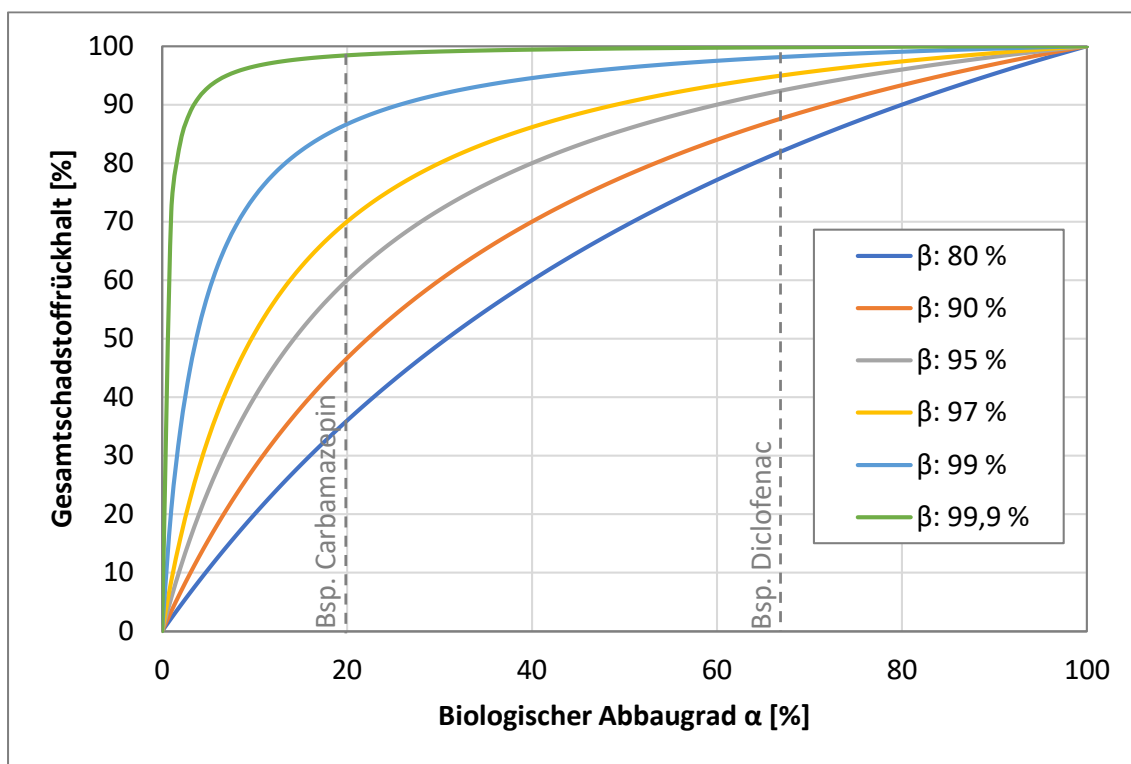


Abbildung 5-23: Gesamtschadstoffrückhalt in Abhängigkeit des biologischen Abbaugrads α für verschiedene Membranrückhalte β bei einer Membraneffizienz $\eta = 0,8$; Beispiele: Carbamazepin-Abbau von 20 % und Diclofenac-Abbau von 67 %

Für einen Schadstoff, wie CMP mit < 20 % biologischem Abbau (siehe 5.2.3.3), der in erster Linie persistentes Verhalten aufzeigt, weist der Membranrückhalt einen größeren Einfluss auf. Bei einem biologischen Abbaugrad von 20 % kann der Gesamtrückhalt bei 97 % Membranrückhalt auf 70 % gesteigert werden und bei einem 99 % Membranrückhalt auf über 85 %. Bei

geringerem biologischen Abbau fällt der Gesamtrückhalt weiter ab. So kann bei 10 % biologischem Abbau nur noch ein Gesamtrückhalt von knapp 50 % bei 97 % Membranrückhalt oder etwas unter 75 % bei 99 % Membranrückhalt erreicht werden. Lediglich bei einem Membranrückhalt von 99,9 % können Schadstoffe auch bei sehr geringem oder keinem biologischen Abbau in hohem Maße zurückgehalten werden. Ein so hoher Membranrückhalt geht mit höherem Druckbedarf und steigenden Energiekosten einher (Pinnekamp & Friedrich, 2006).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit einem zunehmenden Membranrückhalt der Gesamtrückhalt des *MicroStop* Konzepts zunimmt. Dabei nimmt der Einfluss des Membranrückhalts mit zunehmendem Abbaugrad ab. Für persistente Schadstoffe ist eine Abwägung zwischen hohem Gesamtrückhalt und steigendem Energiebedarf nötig. Durch die Integration einer Ozonstufe mit niedriger Ozondosierung können Schadstoffe, wie CMP, in Transformationsprodukte umgewandelt werden, deren biologischer Abbau ein höheres Potential aufweist (siehe 5.2.3.3), wodurch auch ein geringerer Membranrückhalt ausreichende Gesamtreduktion erreicht.

6 Schlussfolgerung und Ausblick

Kommunale, mechanisch-biologische Kläranlagen stellen einen Haupteintragspfad von Mikroschadstoffen in Gewässer dar, da sie nicht auf die Elimination dieser ausgelegt sind (W. C. Li, 2014; Luo et al., 2014). Bereits in geringen Konzentrationen haben Mikroschadstoffe negative Auswirkungen auf aquatische Lebewesen (Abegglen & Siegrist, 2012; Athing et al., 2018). Daher sind neben der Vermeidung des Mikroschadstoffeintrags auch End-of-Pipe Maßnahmen, wie die Etablierung einer vierten Reinigungsstufe, von Relevanz (Hillenbrand et al., 2016). Zudem ist eine ressourcenschonende Abwasseraufbereitung nötig. Dazu werden Konzepte zur Energieeffizienzsteigerung, wie die verbesserte Kohlenstoffextraktion in der Vorklärung, erarbeitet (Kaleß, 2018).

Das alternative Kläranlagenkonzept *MicroStop* vereint beide Themenfelder. Eine verbesserte Kohlenstoffextraktion wird in der Vorklärung integriert. Danach folgt eine allumfassende Elimination von Nährstoffen, Mikroschadstoffen, Partikeln und multiresistenten Keimen in biologische Festbettreaktoren in Kombination mit physikalischem Rückhalt durch eine Nanofiltrationsmembran. Schwerpunkt dieser Arbeit sind Machbarkeitsuntersuchungen zur Umsetzung der verbesserten Kohlenstoffextraktion durch Fällung/Flockung und dem biologischen Mikroschadstoffabbau unter Nitrifikation und Denitrifikation in den Festbettbioreaktoren.

Zusammenfassung Fällung/Flockung

Fällungs-/Flockungsversuche wurden im 1- und 10-Liter Maßstab im Labor etabliert und mit zwei unterschiedlichen Abwasserquellen (Ablauf der Vorklärung – Klärwerk A und B) durchgeführt. Im 1-Liter Jartest fanden Dosierungs- und Vergleichsversuche in fünf parallelen Bechergläsern statt. Im 10-Liter Batchtest wurden die Prozessparameter variiert und der Flockungsüberstand für die Zugabe in die Festbettreaktoren generiert. Nach einer Chemikalienvorauswahl wurden alle Versuche mit Sachtofloc 46.12 durchgeführt, einem Polyaluminiumchlorid mit integriertem Flockungshilfsmittel. Anhand von Versuchen mit Abwasser aus Klärwerk A wurde eine Chemikaliendosierung von $0,2 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ gewählt und zur Vergleichbarkeit auch für die Versuche mit dem Abwasser aus Klärwerk B beibehalten.

Die Abwässer aus Kläranlage A/B unterschieden sich in den Parametern Trübung, $\text{PO}_4\text{-P}$ und gesamtorganischer Kohlenstoff (TOC_N). Für Klärwerk A ($180 \pm 29,7 \text{ NTU}$; $4,52 \pm 0,61 \text{ mg/l}$) lagen Trübung und $\text{PO}_4\text{-P}$ höher als bei Klärwerk B ($133 \pm 22,5 \text{ NTU}$; $3,87 \pm 1,06 \text{ mg/l}$), während TOC_N und der Anteil an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC_N) niedriger ausfielen für Klärwerk A ($150 \pm 19,2 \text{ mg/l}$; 52 % DOC_N) im Gegensatz zu Klärwerk B ($176 \pm 44,1 \text{ mg/l}$; 68 % DOC_N). DOC ist der nicht durch Fällung/Flockung reduzierbare Anteil an TOC_N .

In Parallelversuchen mit gleicher Dosierung im Jartest konnte gezeigt werden, dass eine Versuchswiederholung mit gleichem Abwasser möglich ist und die Versuche stabil laufen. Unterschiedliche Abwasserchargen führen dagegen entsprechend den Abwasserschwankungen zu Variation in den Versuchsergebnissen. Bei einer Dosierung von $0,2 \text{ mmol}_{\text{Al}}/\text{l}_{\text{Abwasser}}$ konnte im Jartest eine gemittelte Trübungsreduktion von 84 % für Klärwerk A und 73 % für Klärwerk B

erzielt werden. Die TOC_N -Reduktion unterscheidet sich mit 49 % (Klärwerk A) und 30 % (Klärwerk B) stärker und ist auf die unterschiedlichen DOC-Anteile der Abwässer zurückzuführen. Für $\text{PO}_4\text{-P}$ wurden vergleichbare Reduktionsgrade erzielt (Klärwerk A: 52 %; Klärwerk B: 50 %), wobei es für Klärwerk B bereits bei niedrigeren Dosierungen als bei Klärwerk A vereinzelt zu einer Reduktion bis unter LOQ kam. Die Chemikaliendosierung ist daher entsprechend der Zulaufparameter variabel vorzunehmen.

Die Herstellung der Flockungsüberstände wurde mit dem Abwasser aus Klärwerk B im 10 l Batchtest durchgeführt. Dabei wurden Beprobungen an der oberen und unteren Probenahmestelle durchgeführt und miteinander verglichen. Für die Versuche wurde ein schnelles Einrühren von 300 rpm für 1 min und eine langsamere Flockungsbildungsphase von 30 min bei 50 rpm basierend auf den vorangegangenen Batchtests gewählt, gefolgt von einer 90 min Sedimentation. Die TOC_N -Reduktion lag mit gemittelt 22 bis 24 % (je nach Entnahmestelle) geringer als beim Jartest aufgrund eines höheren DOC/TOC-Verhältnisses von 71 % der verwendeten Abwasserchargen. Eine Trübungsreduktion von 68 bzw. 60 % und eine $\text{PO}_4\text{-P}$ -Reduktion von 45 bzw. 46 % je obere/untere Probenahmestelle wurde erzielt. Ein CSB/ TOC_N -Verhältnis von 3,21 (Ablauf Vorklärung) und 3,10 (Überstand) wurde ermittelt sowie ein TSS/Trübungsverhältnis von 1,0 (Ablauf Vorklärung) und 2,1 bzw. 1,4 (obere/untere Probenahmestelle).

Eine Kombination des *MicroStop* Konzepts mit der verbesserten Kohlenstoffextraktion mit Mikrosieben des POWERSTEP Konzepts ist durch Vergleich der Versuchsergebnisse als machbar einzustufen. Dies kann die Zusatzkosten durch den Chemikalieneinsatz von Sachtoloc 46.12 mit 10 Cent/m³ reduzieren. Ebenso ist der Einsatz einer anderen Chemikalie denkbar. Die zusätzlich eliminierte CSB-Menge aus dem Ablauf der Vorklärung führt für Klärwerk A zu 33,0 kWh/(E*a) und für Klärwerk B zu 20,2 kWh/(E*a) theoretischer, chemischer Energieausbeute. Dies entspricht für Klärwerk A einer zusätzlichen, elektrischen Energieausbeute von 9,23 – 14,2 kWh/(E*a) und 30 – 46 % des Jahresenergiebedarfs eines Klärwerks. Für Klärwerk B liegt die elektrische Energieausbeute bei 5,65 – 8,68 kWh/(E*a), was 18 – 28 % des durchschnittlichen Jahresenergiebedarfs entspricht.

Zusammenfassung Festbettbioreaktoren

Der biologische Abbau von Mikroschadstoffen in Festbettbioreaktoren wurde in drei Versuchsphasen untersucht. Nach der Duplikation eines durch Büning (2021) genutzten Reaktors (Blähton-Trägermaterial) wurden beide Reaktoren in Phase 1 parallel aerob betrieben. In Phase 2 wurden Nitrifikation und Denitrifikation durch Zugabe von Ammoniumsalzen und Essigsäure induziert, bei einer Verweilzeit von drei bis vier Tagen (Phase 2a) je Prozessschritt. Nach drei Monaten wurde die Verweilzeit auf sieben Tage je Prozessschritt und einer Gesamtversuchslänge von 14 Tagen erhöht (Phase 2b). In Phase 3 wurde der Flockungsüberstand integriert.

Die Duplikation in Phase 1 lief erfolgreich. Die Vergleichbarkeit konnte gezeigt werden. Unter rein aeroben Bedingungen kam es zu einer Nitratzunahme und zur Leitfähigkeitszunahme aufgrund von Verdunstung. In Phase 2 fand die Nitrifikation mit > 99 % $\text{NH}_4\text{-N}$ Reduktion statt.

Dabei kam es in Phase 2a in der Denitrifikation zu einer Nitrit-Akkumulation, die durch Essigsäuredosierungsanpassung behoben wurde. Dies führte zu einer $\text{NO}_3\text{-N}$ Reduktion von 94 %, die in Phase 2b auf 98 % gesteigert wurde und zu einer Einhaltung der Einleitgrenzwerte von TN führte. Unter Integration des Flockungsüberstands konnte die $\text{NH}_4\text{-N}$ Reduktion auf > 99,9 % und die $\text{NO}_3\text{-N}$ Reduktion auf 98,7 % minimal gesteigert werden. Mit der Ausnahme einzelner Versuche konnten die strengsten Einleitwerte für Klärwerke der Größenklasse 5 für Stickstoff eingehalten werden. Phase 3 lief wasserchemisch vergleichbar zu Phase 2b. Die Nitrifikation verlief über 24 h und die Denitrifikation über 24 – 48 h in Phase 2b/3. Damit kam es zu einem diskontinuierlichen, aber weitestgehenden Stickstoffabbau.

Die Mikroschadstoffe Carbamazepin (CMP), Carbamazepin 10,11-epoxid (CMP-10,11), Diclofenac (DIC), Gabapentin (GBP), Iomeprol (IOM), Metoprolol (MET) und Sulfamethoxazol (SMX) wurden in allen drei Versuchsphase nachgewiesen. Cyclamat (CYC) wurde nur in Phase 3 durch den Flockungsüberstand in die Festbettreaktoren eingetragen. Bezafibrat (BEZ) konnte nur in einzelnen Versuchen und nahe LOQ nachgewiesen werden. Dieser Schadstoff wurde dabei jeweils bis unter LOQ reduziert. Weitere vier Schadstoffe, darunter Ibuprofen und drei Pestizide, lagen im Reaktor nahe oder unter LOQ und konnten somit nicht bilanziert werden.

GBP (> 93 bis > 98 %), IOM (> 69 bis > 96 %) und MET (> 62 bis > 76 %) wurden unter aeroben Betriebsbedingungen (mit/ohne Nitrifikation) bis unter LOQ sehr gut und besser als im Belebtschlamm eliminiert. Dabei waren die Zulaufkonzentrationen und LOQ entscheidend für die Eliminationsgrade, während im Bereich von 7 oder 14 Tagen kein Einfluss der Verweilzeit ersichtlich wurde. CYC konnte mit 97 % sehr gut eliminiert werden, wie aus Literatur bekannt. DIC wurde mit 47 bis 67 % je nach Versuchsphase besser eliminiert als im Belebtschlammverfahren. Dabei konnte eine bessere Reduktion unter längerer Verweilzeit von 14 Tagen Gesamtversuchslänge erreicht werden, was einen Hinweis auf einen langsamen biologischen Abbau darstellt. In allen Versuchsphasen verblieb eine Endkonzentration von 1,8 bis 2,6 $\mu\text{g/l}$, was auf eine Induktionsschwelle des Schadstoffs hinweist. CMP und dessen Metabolit CMP-10,11 zeigten ein aus der Literatur bekanntes persistentes Verhalten. Unter Nitrifikation und Denitrifikation kam es zu geringeren Schadstoffschwankungen sowie einer Tendenz einer Akkumulation unter Nitrifikation und einer Reduktion unter Denitrifikation. Für SMX wurden die größten Unterschiede über die Versuchsphasen festgestellt. So kam es unter rein aeroben Bedingungen zu einer Akkumulation und lediglich unter Denitrifikation zu einer Reduktion. Mit Verlängerung der Verweilzeit wurden die Versuchsdaten stabiler, was aufgrund von Vergleichsliteratur auf die erhöhte Menge an leicht abbaubaren Kohlenstoffen in Form von Essigsäure zurückgeführt wird. Dies führte in Phase 2b zu einer Elimination von 78 % und in Phase 3 von 87 % über beide Prozessschritte bilanziert. Dabei konnte in einzelnen Versuche eine Reduktion bis unter LOQ erreicht werden. Als Ursache für die Akkumulation unter aeroben Prozessbedingungen wird eine Rücktransformation zu N^4 -acetylsulfamethoxazol und vice-versa, wie durch Göbel et al. (2005) gezeigt, angenommen.

In den Festbettproben wurden nur CMP, DIC und MET nachgewiesen. Eine Sorption kann für alle drei Stoffe nicht vernachlässigt werden, war für CMP aber am relevantesten und erklärt die CMP-Schwankungen über die Reaktorlaufzeit. Durch die mikrobiologischen Untersuchungen kann der Abbau von Ammonium zu Nitrit hauptsächlich auf *Nitrosomonas*, unter Mitwirkung von *Nitrosospira*, zurückgeführt werden. Der Abbau von Nitrit zu Nitrat wurde durch *Nitrospira* mit einem sehr geringen Anteil an *Nitrobacter* gewährleistet. Das Verhältnis von NOB zu AOB lag bei 2,6 bis 3,6 (je nach Reaktorzone) zu Gunsten von *Nitrospira* vor. Dies wird auf lange Hungerphasen und die diskontinuierliche Nitrifikation zurückgeführt. In der Denitrifikation dominierte die denitrifizierende, Phosphat-akkumulierende Gattung *Thauera* mit 47 %. Auch *Denitratisoma* hatten mit 10 % einen Anteil an der Denitrifikation.

Durch weitgehende Substitution der leicht abbaubaren Kohlenstoffe durch Essigsäure in der Denitrifikation ist mit Mehrkosten von 30 – 33 Cent/m³ zu rechnen. Deshalb wird eine vorgeschaltete oder Simultan-Denitrifikation zur optimalen Nutzung der vorhandenen Kohlenstoffe nach verbesserter Extraktion und eine bedarfsgerechte Essigsäure-Dosierung empfohlen.

Der biologische Abbau in den Festbettreaktoren führt unter Kombination mit dem Rückhalt in der Nanofiltration zu höheren Gesamtrückhaltgraden des *MicroStop* Konzepts. Mit steigendem Membranrückhalt nimmt der Gesamtrückhalt zu, wobei der Einfluss des Membranrückhalts bei sinkender biologischer Abbaubarkeit steigt. Insbesondere für moderat abbaubare Schadstoffe, wie DIC, kann so ein guter bis sehr guter Gesamtrückhalt erreicht werden. Für persistente Schadstoffe, wie CMP, ist ein sehr guter Rückhalt nur unter hohem Energieaufkommen und Membranrückhalt möglich, weshalb hier Kombinationen mit anderen Eliminationsverfahren in Betracht gezogen werden sollten.

Fazit und Ausblick

Die Ergebnisse zeigen ein weiteres Potential des biologischen Abbaus von Mikroschadstoffen in Festbettbioreaktoren auf. Durch Zugabe von Essigsäure in die Denitrifikation kann auch nach verbesserter Kohlenstoffextraktion ein erfolgreicher Stickstoffabbau gewährleistet werden, sodass eine Kombination mit dem POWERSTEP Konzept möglich ist. Um einem hohen Chemikalienbedarf entgegenzuwirken, ist die vorgeschaltete Denitrifikation und ein Mikrosieb für die verbesserte Kohlenstoffextraktion in der Umsetzung des *MicroStop* Konzepts in einer Pilotanlage empfohlen. Aufgrund der hohen Verweilzeit in den Versuchen sind weitere Untersuchungen zum Mikroschadstoffabbau unter geringerer und realistischerer Verweilzeiten für großtechnische Prozesse nötig. Zur weiteren Untersuchung des Gesamtkonzepts bedarf es einer kontinuierlichen Versuchsanlage, dessen Anlagendimensionierung und Implementierung über ein Prozessmodell aufgestellt werden sollte.

Im Rahmen der Pilotanlage kann des Weiteren die Chemikaliendosierung an Fällungs-/Flockungsmittel auf den Abwasserbedarf angepasst werden und kontinuierlich erfolgen. Dabei kann als Dosierung ein Rohrflocker statt eines klassischen Einrührens in Betracht gezogen werden. Durch Verwendung eines Mikrosiebs kann der Chemikalienbedarf gegebenenfalls gesenkt werden. Ebenso sollten weitere Chemikalienalternativen in Betracht gezogen werden,

die günstiger sind oder durch ihre umweltverträglichen Eigenschaften eine langfristige Alternative darstellen. Dabei können natürliche Fällungs-/Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel auf Biopolymerbasis betrachtet werden.

Zur Bewertung der Gesamtkosten für das *MicroStop* Konzept ist das tatsächliche Biogaspotential des zusätzlich gewonnenen Flockungsschlammes zu untersuchen und eine Kosten-Nutzen-Bilanz der Schlammasbeute und des Chemikalieneinsatzes aufzustellen. Anhand einer Pilotanlage in kontinuierlichem Betrieb kann auch ein genereller Vergleich des *MicroStop* Konzepts mit einem konventionellen Klärprozess (mit/ohne vierter Reinigungsstufe) in Bezug auf Rückhaltegrade und Kosten aufgestellt werden.

Zum Erreichen der Schadstoff-Induktionsschwellen ist die Nanofiltration auf den Dauerbetrieb unter Rückführung höherer Schadstoffkonzentration zu untersuchen. Dabei kann die Verfahrensoption einer mehrstufigen Nanofiltration ebenfalls getestet und mit einem einstufigen Prozess in Bezug auf Rückhalt, erreichbare Schadstoffkonzentration, Dauerbetriebskosten und Fouling verglichen werden.

Durch moderate Temperaturwechsel in der Versuchshalle und die Verwendung einzelner Konzentrat-Chargen konnten keine Untersuchungen zu jahreszeitlichen Temperaturschwankungen auf die Biologie durchgeführt werden. Der Einfluss der saisonal oder lokal auftretenden Mikroschadstoffschwankungen auf die biologische Reduktion ist daher noch zu untersuchen. Zudem ist eine weitere pH-Wert-Anpassung für die Biologie und Fällungs-/Flockungsmechanismen bezogen auf das Kosten-Nutzen-Verhältnis abzuwägen. Ein zu starker Salzeintrag kann sich hierbei durch Scaling wiederum negativ auf die Nanofiltration auswirken.

Nicht für alle Mikroschadstoffe konnte ein weiteres Potential des biologischen Abbaus gezeigt werden. Insbesondere bei persistenten Schadstoffen kommt es auch unter Berücksichtigung des Membranrückhalts nur zu moderaten Gesamtrückhaltegraden, außer bei einem Membranrückhalt von 99,9 %. Durch Integration einer Ozonung in die Retentat-Rückführung der Nanofiltration zu den Bioreaktoren, gegebenenfalls als Teilstrom, kann die Reduktion von CMP, DIC und SMX optimiert werden und eine Akkumulation dieser Schadstoffe im System vermieden werden. Dabei können die entstehenden Metabolite und Transformationsprodukte wiederum ein besseres Potential des biologischen Abbaus aufzeigen.

Derzeit sind nicht alle Mechanismen des biologischen Schadstoffabbaus bekannt. Durch weitergehende mikrobiologische Untersuchungen können diese Mechanismen besser nachvollzogen werden und einzelne relevante Mikroorganismen gefunden werden. Diese Organismen könnten dann gegebenenfalls gezielt gefördert werden, um spezifische Schadstoffgruppen abzubauen. Auf diesem Feld ist ein weiterer Wissensaufbau sinnvoll.

Anhand der gezeigten Ergebnisse dieser Arbeit und dem Vergleich zu Literaturangaben zeigt sich, dass es zur Reduktion von Mikroschadstoffen bzw. anthropogenen Spurenstoffen eine Verfahrenskombination unterschiedlicher Reduktionsmechanismen (biologisch, chemisch, physikalisch) bedarf, um möglichst viele Schadstoffgruppen aus dem Abwasser zu entfernen.

7 Literaturverzeichnis

- Abegglen, C. & Siegrist, H. (2012). *Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser: Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Umwelt-Wissen: Bd. 1214.* Bundesamt für Umwelt (BAFU).
- Acero, J. L., Benitez, F. J., Real, F. J. & Teva, F. (2016). Micropollutants removal from retentates generated in ultrafiltration and nanofiltration treatments of municipal secondary effluents by means of coagulation, oxidation, and adsorption processes. *Chemical Engineering Journal*, 289, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.082>
- Ahmadi, N., Abbasi, M., Torabian, A., van Loosdrecht, M. C. M. & Ducoste, J. (2023). Biotransformation of micropollutants in moving bed biofilm reactors under heterotrophic and autotrophic conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 132232. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132232>
- Altmann, J., Massa, L., Sperlich, A., Gnirss, R. & Jekel, M. (2016). UV254 absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon. *Water Research*, 94, 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.001>
- Altmann, J., Ruhl, A. S., Zietzschmann, F. & Jekel, M. (2014). Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 55, 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.025>
- An, T. T. & Picardal, F. W. (2014). *Desulfocarbo indianensis* gen. nov., sp. nov., a benzoate-oxidizing, sulfate-reducing bacterium isolated from water extracted from a coal bed. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 64(Pt 8), 2907–2914. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.064873-0>
- ASUE. (2014). *BHKW-Kenndaten 2014*. https://asue.de/blockheizkraftwerke/broschueren/309754_bhkw-kenndaten_2014-15
- Athing, M., Brauer, F., Duffek, A., Ebert, I., Eckhardt, A., Hassold, E., Helmecke, M., Kirst, I., Krause, B., Lepom, P., Leuthold, S., Mathan, C., Mohaupt, V., Moltmann, J. F., Müller, A., Nöh, I., Pickl, C., Pirntke, U., Pohl, K., . . . Winde, C. (2018). *Recommendations for reducing micropollutants in waters*. Umweltbundesamt (UBA).
- Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J.-E. & Park, H.-S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, 409, 4351–4360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.015>
- Bever, J. G., Stein, A. & Teichmann, H. (Hrsg.). (2002). *Weitergehende Abwasserreinigung* (4. Auflage). Oldenbourg Industrieverlag.
- Blackall, L. L., Crocetti, G. R., Saunders, A. M. & Bond, P. L. (2002). A review and update of the microbiology of enhanced biological phosphorus removal in wastewater treatment plants. *Antonie van Leeuwenhoek*, 81, 681–691.

- Blair, B., Nikolaus, A., Hedman, C., Klaper, R. & Grundl, T. (2015). Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. *Chemosphere*, 134, 395–401. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.078>
- Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserordnung - AbwV), <https://www.gesetze-im-internet.de/abwv/index.html> (2004).
- BMUV. (2016). *Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer: Oberflächengewässerverordnung*. <https://www.bmu.de/gesetz/verordnung-zum-schutz-der-oberflaechenge-waesser/>
- BMUV. (2023). *EU-Umweltrat einigt sich auf Verbesserungen bei der Behandlung kommunalen Abwassers: Position des Rates zur Kommunalabwasserrichtlinie beschlossen*. Pressemitteilung Nr. 157/23 [Pressemitteilung]. <https://www.bmu.de/pressemitteilung/eu-umweltrat-einigt-sich-auf-verbesserungen-bei-der-behandlung-kommunalen-abwas-sers>
- Bolto, B. & Gregory, J. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, 41(11), 2301–2324. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.012>
- Bratby, J. (2006). *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment* (2. ed.). IWA Publ.
- Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabegesetz), Neugefasst durch Bek. v. 18.1.2005 I 114, Zuletzt geändert durch Art. 2 V v. 22.8.2018 I 1327 (2018). <https://www.gesetze-im-internet.de/abwag/index.html#BJNR027210976BJNE000604377>
- Bundesumweltministerium. RICHTLINIE 2000/60/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. Oktober 2000 - Wasserrahmenrichtlinie der EG.
- Büning, B. (2021). *Elimination von Mikroschadstoffen im kommunalen Abwasser durch Nanofiltration in Kombination mit dem biologischen Schadstoffabbau in einem Festbettreaktor* [Dissertation, Technische Universität Hamburg]. GBV Gemeinsamer Bibliotheksverbund.
- Büning, B., Löhn, S., Rechtenbach, D., Behrendt, J. & Otterpohl, R. (2018). Konzept und erste Ergebnisse zur Elimination von Mikroschadstoffen aus kommunalem Abwasser durch Nanofiltration und Festbettreaktor (MicroStop). In J. Behrendt, D. Rechtenbach & R. Otterpohl (Hrsg.), *Hamburger Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft: Bd. 97, 30. Hamburger Kolloquium zur Abwasserwirtschaft*. GFEU.
- Burzio, C., Ekholm, J., Modin, O., Falås, P., Svahn, O., Persson, F., van Erp, T., Gustavsson, D. J. I. & Wilén, B.-M. (2022). Removal of organic micropollutants from municipal wastewater by aerobic granular sludge and conventional activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 438, 129528. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129528>
- 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. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(5), 2611–2621. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-1053-9>

- Capaldo, A., Gay, F., Lepretti, M., Paoella, G., Martucciello, S., Lionetti, L., Caputo, I. & Laforgia, V. (2018). Effects of environmental cocaine concentrations on the skeletal muscle of the European eel (*Anguilla anguilla*). *The Science of the total environment*, 640–641, 862–873. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.357>
- Cartagena, P., El Kaddouri, M., Cases, V., Trapote, A. & Prats, D. (2013). Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR–NF/RO treatment. *Separation and Purification Technology*, 110, 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.024>
- Chemieshop24. (2024). *Essigsäure 80% (1000kg Container)*. <https://www.chemieshop24.de/essigsaeure-80-1000kg-container/1000410501000>
- Chen, G., Ekama, G. A., van Loosdrecht, M. C. M. & Brdjanovic, D. (2020). *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modeling and Design*. IWA Publishing. <https://doi.org/10.2166/9781789060362>
- Chon, K., KyongShon, H. & Cho, J. (2012). Membrane bioreactor and nanofiltration hybrid system for reclamation of municipal wastewater: removal of nutrients, organic matter and micropollutants. *Bioresource Technology*, 122, 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.048>
- Christensson, M., Lie, E. & Welander, T. (1994). A comparison between ethanol and methanol as carbon source for denitrification. *Water Science and Technoly*, 30(6), 83–90. <https://doi.org/10.2166/wst.1994.0255>
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O. & Kroiss, H. (2005). The solids retention time-a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research*, 39(1), 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.036>
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N. & Kroiss, H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, 39(19), 4797–4807. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.015>
- Daims, H. & Wagner, M. (2018). Nitrospira. *Trends in microbiology*, 26(5), 462–463. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2018.02.001>
- Denecke, M. & Steuernagel, L. (2018). 11.3 Mikrobielle Abwasserreinigung. In H. Chmiel, R. Takors & D. Weuster-Botz (Hrsg.), *Bioprozesstechnik* (4. Aufl., S. 478–488). Springer-Verlag; Springer Berlin Heidelberg.
- DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (1983). *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5)* (DIN 38406-5: 1983-10). Beuth Verlag GmbH.
- DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (1987). *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H 2): Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H 2)* (DIN 38409-2: 1987-03). Beuth Verlag GmbH.

- DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (1993). *Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Nitrit; Spektrometrisches Verfahren (ISO 6777:1984); Deutsche Fassung EN 26777:1993 (DIN EN 26777: 1993-04)*. Beuth Verlag GmbH.
- DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2003). *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Stickstoff - Bestimmung von gebundenem Stickstoff (TNb) nach Oxidation zu Stickstoffoxiden; Deutsche Fassung EN 12260:2003 (DIN EN 12260: 2003-12)*. Beuth Verlag GmbH.
- DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2004). *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Phosphor - Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat (ISO 6878:2004); Deutsche Fassung EN ISO 6878:2004 (DIN EN ISO 6878: 2004-09)*. Beuth Verlag GmbH.
- DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2005). *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Kenngröße (Gruppe C) - Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C3) (DIN 38404-3: 2005-07)*. Beuth Verlag GmbH.
- DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2011). *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D) - Teil 9: Photometrische Bestimmung von Nitrat (D 9) (DIN 38405-9: 2011-09)*. Beuth Verlag GmbH.
- DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2019). *Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484:1997 (DIN EN 1484: 2019-04)*. Beuth Verlag GmbH.
- Dobbs, R., Wise, R. H. & Dean, R. B. (1972). The use of ultra-violet absorbance for monitoring the total organic carbon content of water and wastewater. *Water Research*, 6, 1173–1180.
- DOW. *Product Information - FILMTEC™ Membranes: FILMTEC NF270 Nanofiltration Elements for Commercial Systems*.
- Downing, L. S. & Nerenberg, R. (2007). Performance and microbial ecology of the hybrid membrane biofilm process for concurrent nitrification and denitrification of wastewater. *Water Science and Technology*, 55(8-9), 355–362. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.277>
- Dubber, D. & Gray, N. F. (2010). Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste. *Journal of Environmental Sciences and Health part A*, 45(45 // 12), 1595–1600. <https://doi.org/10.1080/10934529.2010.506116>
- DWA. (2011). *Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser (Mai 2011)*. DWA-Regelwerk: A 202. DWA.
- DWA. (2023). *35. Leistungsnachweis kommunaler Kläranlagen: DWA Leistungsnachweis 2022*. <https://de.dwa.de/de/zahlen-fakten-umfragen.html>

- DWA Landesverband Nord-Ost (Hrsg.). (2020). *Entfernung von Spurenstoffen: Handreichung für Betreiber von Kläranlagen*. https://www.dwa-no.de/files/_media/content/PDFs/LV_Nord-Ost/Internationale_Projekte/2020_Entfernung%20von%20Spurenstoffen%20-%20Handreichung%20f%C3%BCr%20KA-Betreiber.pdf
- DWA-AG BIZ-11.3. (2015). *Bemessung von Kläranlagen in warmen und kalten Klimazonen: DWA-Themen T4/2016* (Oktober 2016). *DWA-Themen: T 4/2016*. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall.
- DWA-AG KA-6.7 (2017). Treibhausgasemissionen bei der Abwasserreinigung: Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe KA-6.7 „Treibhausgasemissionen bei der Abwasserbehandlung“. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*(9), 779-788. <https://doi.org/10.3242/kae2017.09.002>
- Evers, M., Lange, R.-L., Heinz, E. & Wichern, M. (2022). Simultaneous powdered activated carbon dosage for micropollutant removal on a municipal wastewater treatment plant compared to the efficiency of a post treatment stage. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102755. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102755>
- Fahrbach, M., Kuever, J., Meinke, R., Kämpfer, P. & Hollender, J. (2006). Denitratisoma oestradiolicum gen. nov., sp. nov., a 17beta-oestradiol-degrading, denitrifying betaproteobacterium. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 56(Pt 7), 1547–1552. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.63672-0>
- Falås, P., Baillon-Dhumez, A., Andersen, H. R., Ledin, A. & La Cour Jansen, J. (2012). Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals. *Water Research*, 46, 1167–1175. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.003>
- 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. *Water Research*, 47(13), 4498–4506. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.010>
- Fane, A. G., Wang, R. & Hu, M. X. (2015). Synthetische Membranen für die Wasseraufbereitung: aktueller Stand und Perspektiven. *Angew. Chem.*(127), 3427–3447. <https://doi.org/10.1002/ange.201409783>
- Feralco. (2021a). *Sicherheitsdatenblatt Sachtoflocc 39.15*.
- Feralco. (2021b). *Sicherheitsdatenblatt Sachtoflocc 46.12*.
- Feralco. (2021c). *Sicherheitsdatenblatt Sachtoflocc 46.24*.
- Fernandez-Fontaina, E., Gomes, I. B., Aga, D. S., Omil, F., Lema, J. M. & Carballa, M. (2016). Biotransformation of pharmaceuticals under nitrification, nitrataion and heterotrophic conditions. *The Science of the total environment*, 541, 1439–1447. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.010>
- Fernandez-Fontaina, E., Omil, F., Lema, J. M. & Carballa, M. (2012). Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants. *Water Research*, 46(16), 5434–5444. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.037>

- Flemming, H.-C. & Wingender, J. (2001). Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs) - Part I: Structural and ecological aspects. *Water Science and Technology*, 43(6), 1–8.
- Florescu, D., Iordache, A. M., Costinel, D., Horj, E., Ionete, R. E. & Culea, M. (2013). Validation procedure for assessing the total organic carbon in water samples. *Rom. Journ. Phys.*, 58, 211–219. https://rjp.nipne.ro/2013_58_1-2/0211_0219.pdf
- Foglar, L. & Briški, F. (2003). Wastewater denitrification process—the influence of methanol and kinetic analysis. *Process Biochemistry*, 39(1), 95–103. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00318-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00318-7)
- Fredriksson, N. J., Hermansson, M. & Wilén, B.-M. (2013). The choice of PCR primers has great impact on assessments of bacterial community diversity and dynamics in a wastewater treatment plant. *PLoS one*, 8(10), e76431. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0076431>
- Freyschmidt, A. & Beier, M. (2024). Denitrifikation gezielt als N₂O-Senke betreiben: Versuchstechnische Bewertung betrieblicher Randbedingungen. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 71(5), 366–375. <https://doi.org/10.3242/kae2024.05.002>
- Gagné, F., Blaise, C. & André, C. (2006). Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Ecotoxicology and environmental safety*, 64(3), 329–336. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.04.004>
- Gallert, C [C.] & Winter, J [J.]. (2006). Biologische Abwasserreinigung. In G. Antranikian (Hrsg.), *Angewandte Mikrobiologie* (S. 489–509). Springer-Verlag.
- Gath, J. & Rodenberg, A. (2019). Trübungs Korrektur bei UV-Absorptionsmessung: Einsatz der Messgrößen SAK254, SSK254 und SSK254,korr. *Aqua & Gas*(4), 76–81.
- Ge, S [Shijian], Peng, Y., Wang, S [Shuying], Lu, C., Cao, X. & Zhu, Y. (2012). Nitrite accumulation under constant temperature in anoxic denitrification process: The effects of carbon sources and COD/NO(3)-N. *Bioresource Technology*, 114, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.016>
- Ge, S [Sijie], Feng, L., Zhang, L., Xu, Q., Yang, Y., Wang, Z [Ziyuan] & Kim, K.-H. (2017). Rejection rate and mechanisms of drugs in drinking water by nanofiltration technology. *Environmental Engineering Research*, 22(3), 329–338. <https://doi.org/10.4491/eer.2016.157>
- Gey, M. H. (2021). *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik: Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen* (4. Aufl.). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-63952-8>
- Gidstedt, S., Betsholtz, A., Falås, P., Cimbritz, M., Davidsson, Å., Micolucci, F. & Svahn, O. (2022). A comparison of adsorption of organic micropollutants onto activated carbon following chemically enhanced primary treatment with microsieving, direct membrane filtration and tertiary treatment of municipal wastewater. *The Science of the total environment*, 811, 152225. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152225>

- Gilbert, E. M., Agrawal, S., Schwartz, T., Horn, H. & Lackner, S. (2015). Comparing different reactor configurations for Partial Nitrification/Anammox at low temperatures. *Water Research*, 81, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.022>
- Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H. & Giger, W. (2007). Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *The Science of the total environment*, 372(2-3), 361–371. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.07.039>
- Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C. S., Joss, A. & Giger, W. (2005). Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environmental Science & Technology*, 39(11), 3981–3989. <https://doi.org/10.1021/es048550a>
- Grohmann, A. N., Jekel, M., Grohmann, A., Szewzyk, U. & Szewzyk, R. (2011). *Wasser*. DE GRUYTER. <https://doi.org/10.1515/9783110213096>
- Grote, R. & Antranikian, G. (2006). Einführung in die Diversität, Systematik und Physiologie von Mikroorganismen. In G. Antranikian (Hrsg.), *Angewandte Mikrobiologie* (S. 1–21). Springer-Verlag.
- Gujer, W. (2007). *Siedlungswasserwirtschaft* (3. Aufl.). Springer.
- Guo, W., Ngo, H.-H. & Vigneswaran, S. (2012). Enhancement of Membrane Processes with Attached Growth. In T. C. Zhang, R. Y. Surampalli, S. Vigneswaran, R. D. Tyagi, S. Leong Ong & C. M. Kao (Hrsg.), *Membrane technology and environmental applications* (S. 603–634). American Society of Civil Engineers. <https://doi.org/10.1061/9780784412275.ch20>
- HACH LANGE GMBH. (2009). *Bedienungsanleitung: Lumineszenz-Sonde für gelösten Sauerstoff: Modell LDO10101, LDO10103, LDO10105, LDO10110, LDO10115 oder LDO10130*.
- Hahn, H. H. (1987). *Wassertechnologie: Fällung, Flockung, Separation*. Springer.
- Hamburg Wasser. (2024). *Tarife und Gebühren*. <https://www.hamburgwasser.de/service/preise-und-informationen/tarife-und-gebuehren#:~:text=Aktuell%20zahlen%20Sie%20je%20Kubikmeter,31%20Euro%20netto%20brutto%20Schmutzwasser-geb%C3%BChr>.
- Hansen, J. & Kolisch, G. (2017). Zukünftige energetische Herausforderungen an kommunalen Kläranlagen. In M. Porth & H. Schüttrumpf (Hrsg.), *Wasser, Energie und Umwelt: Aktuelle Beiträge aus der Zeitschrift Wasser und Abfall I* (S. 69–74). Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH.
- Henze, M., van Loosdrecht, M. C. M., Ekama, G. A. & Brdjanovic, D. (Hrsg.). (2008). *Biological wastewater treatment: Principles, modelling and design*. IWA Publishing.
- Herrmann, M., Menz, J., Olsson, O. & Kümmerer, K. (2015). Identification of phototransformation products of the antiepileptic drug gabapentin: Biodegradability and initial assessment of toxicity. *Water Research*, 85, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.004>
- Hertel, M., Maurer, P. & Steinmetz, H. (2017). Auswahl und Überprüfung granulierter Aktivkohle (GAK) für den Einsatz in kontinuierlich gespülten Filtern. In M. Porth & H.

- Schüttrumpf (Hrsg.), *Wasser, Energie und Umwelt: Aktuelle Beiträge aus der Zeitschrift Wasser und Abfall I* (S. 162–170). Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH.
- Hillenbrand, T., Tettenborn, F., Fuchs, S., Toshovski, S., Metzger, S., Tjoeng, I., Wermter, P., Kersting, M., Hecht, D., Werbeck, N. & Wunderlin, P. (2016). *Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer - Phase 2*. Umweltbundesamt (UBA).
- Hillenbrand, T., Tettenborn, F., Menger-Krug, E., Marscheider-Weidemann, F., Fuchs, S., Toshovski, S., Kittlaus, S., Metzger, S., Tjoeng, I., Wermter, P., Kersting, M. & Abegglen, C. (2015). *Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer: Kurzbericht*. Umweltbundesamt (UBA).
- Hollert, H., Heise, S., Keiter, S., Heininger, P. & Förstner, U. (Hrsg.). (2007). Wasserrahmenrichtlinie - Fortschritte und Defizite [Sonderheft]. *UWSF - Z Umweltchem Ökotox*, 19(1 // S1).
- Iino, T., Mori, K., Uchino, Y., Nakagawa, T., Harayama, S. & Suzuki, K.-I. (2010). *Ignavibacterium album* gen. nov., sp. nov., a moderately thermophilic anaerobic bacterium isolated from microbial mats at a terrestrial hot spring and proposal of *Ignavibacteria* classis nov., for a novel lineage at the periphery of green sulfur bacteria. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 60(Pt 6), 1376–1382. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.012484-0>
- Isaacs, S. H. & Henze, M. (1995). Controlled carbon source addition to an alternating nitrification-denitrification wastewater treatment process including biological P removal. *Water Research*, 29(1), 77–89.
- Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sánchez, R., Ventura, F., Petrovic, M. & Barcelo, D. (2011). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, 45(3), 1165–1176. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.010>
- Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., Göbel, A., McArdell, C. S., Ternes, T. & Siegrist, H. (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research*, 39(14), 3139–3152. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.031>
- Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C. S., Ternes, T. A., Thomsen, A. & Siegrist, H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Research*, 40(8), 1686–1696. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.014>
- Kahl, S., Kleinstüber, S., Nivala, J., van Afferden, M. & Reemtsma, T. (2018). Emerging Biodegradation of the Previously Persistent Artificial Sweetener Acesulfame in Biological Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*, 52(5), 2717–2725. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05619>
- Kaleß, M. (2018). *Kohlenstoffausschleusung zur Verbesserung der Energieeffizienz kommunaler Kläranlagen*. *Gewässerschutz, Wasser, Abwasser: Bd. 248*.
- Kaleß, M., Kink, M. & Hackner, J. (2018). 11 Kohlenstoffausschleusung. In L. Palmowski & J. Pinnekamp (Hrsg.), *Entwicklung und Integration innovativer Kläranlagentechnologien*

für den Transformationsprozess in Richtung Technikwende - E Klär.: Abschlussbericht zum gleichnamigen Forschungsprojekt, gefördert im Rahmen der BMBF-Fördermaßnahme "Zukunftsfähige Technologien und Konzepte für eine energieeffiziente und ressourcenschonende Wasserwirtschaft - ERWAS" (179 - 203).

- Kampschreur, M. J., Temmink, H., Kleerebezem, R., Jetten, M. S. M. & van Loosdrecht, M. C. M. (2009). Nitrous oxide emission during wastewater treatment. *Water Research*, 43(17), 4093–4103. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.001>
- Kappel, C., Kemperman, A., Temmink, H., Zwijnenburg, A., Rijnaarts, H. & Nijmeijer, K. (2014). Impacts of NF concentrate recirculation on membrane performance in an integrated MBR and NF membrane process for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 453, 359–368. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.023>
- Kato, S., Horiuchi, J. & Yoshida, F. (2015). *Biochemical Engineering: A Textbook for Engineers, Chemists and Biologists* (2. // 2., completely rev. and enlarged ed.). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Wiley-VCH.
- Keen, O. S., Baik, S., Linden, K. G., Aga, D. S. & Love, N. G. (2012). Enhanced biodegradation of carbamazepine after UV/H₂O₂ advanced oxidation. *Environmental Science & Technology*, 46(11), 6222–6227. <https://doi.org/10.1021/es300897u>
- Kempermann, H., Hünemeyer, V. & Ewald, J. (2023). *Abwassergebührenranking 2023: Abwassergebühren der 100 größten deutschen Städte im Vergleich.*
- Keuter, S., Kruse, M., Lipski, A. & Spieck, E. (2011). Relevance of Nitrospira for nitrite oxidation in a marine recirculation aquaculture system and physiological features of a Nitrospira marina-like isolate. *Environmental microbiology*, 13(9), 2536–2547. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2011.02525.x>
- Klopp, R. & Koppe, P. (1990). Die quantitative Charakterisierung von Abwässern hinsichtlich ihrer Dispersität und Abbaubarkeit. In Fachgruppe Wasserchemie (Hrsg.), *Vom Wasser* (Bd. 75, S. 307–329). Verl. Chemie.
- Knerr, H., Kolisch, G. & Jung, T. (2017). Mikroschadstoffe aus Abwasseranlagen in Rheinland-Pfalz. In M. Porth & H. Schüttrumpf (Hrsg.), *Wasser, Energie und Umwelt: Aktuelle Beiträge aus der Zeitschrift Wasser und Abfall I* (S. 190–198). Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH.
- Kojima, H. & Fukui, M. (2011). Sulfuritalea hydrogenivorans gen. nov., sp. nov., a facultative autotroph isolated from a freshwater lake. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 61(Pt 7), 1651–1655. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.024968-0>
- KomS. (2018). *Handlungsempfehlungen: für die Vergleichskontrolle und den Betrieb von Verfahrenstechniken zur gezielten Spurenstoffelimination.* https://koms-bw.de/cms/content/media/KomS_Handlungsempfehlung_Stand_07.2018_korrigiert.pdf
- Kosjek, T., Andersen, H. R., Kompare, B., Ledin, A. & Heath, E. (2009). Fate of carbamazepine during water treatment. *Environmental Science & Technology*, 43(16), 6256–6261. <https://doi.org/10.1021/es900070h>

- Kroiss, H. & Svardal, K. (2009). Energiebedarf von Abwasserreinigungsanlagen. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, 61(11-12), 170–177. <https://doi.org/10.1007/s00506-009-0134-0>
- Kromidas, S. (Hrsg.). (2011). *Handbuch Validierung in der Analytik* (2., überarb. und erg. Aufl.). Wiley-VCH-Verl.
- Kruglova, A., Ahlgren, P., Korhonen, N., Rantanen, P., Mikola, A. & Vahala, R. (2014). Biodegradation of ibuprofen, diclofenac and carbamazepine in nitrifying activated sludge under 12 °C temperature conditions. *The Science of the total environment*, 499, 394–401. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.069>
- KWB. (2023). *Full scale demonstration of energy positive sewage treatment plant concepts towards market penetration*. European Commission. <https://cordis.europa.eu/project/id/641661>
- Lange, F. T., Scheurer, M. & Brauch, H.-J. (2012). Artificial sweeteners--a recently recognized class of emerging environmental contaminants: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 403(9), 2503–2518. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-5892-z>
- Latocheski, E. C., Da Rocha, M. C. V. & Braga, M. C. B. (2022). Nitrospira in wastewater treatment: applications, opportunities and research gaps. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 21(4), 905–930. <https://doi.org/10.1007/s11157-022-09634-z>
- Lebedeva, E. V., Off, S., Zumbrägel, S., Kruse, M., Shagzhina, A., Lücker, S., Maixner, F., Lipski, A., Daims, H. & Spieck, E. (2011). Isolation and characterization of a moderately thermophilic nitrite-oxidizing bacterium from a geothermal spring. *FEMS microbiology ecology*, 75(2), 195–204. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2010.01006.x>
- Lee, C. S., Robinson, J. & Chong, M. F. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6), 489–508. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>
- Li, W. C. (2014). Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution*, 187, 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.018>
- Li, Z., Ren, L., Qiao, Y., Li, X., Zheng, J., Ma, J. & Wang, Z [Zhiwei] (2022). Recent advances in membrane biofilm reactor for micropollutants removal: Fundamentals, performance and microbial communities. *Bioresour Technol*, 343, 126139. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126139>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S. & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473-474, 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Maeng, S. K., Choi, B. G., Lee, K. T. & Song, K. G. (2013). Influences of solid retention time, nitrification and microbial activity on the attenuation of pharmaceuticals and estrogens in membrane bioreactors. *Water Research*, 47(9), 3151–3162. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.014>

- Margot, J. (2015). *Micropollutant removal from municipal wastewater: from conventional treatments to advanced biological processes* [Dissertation]. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Switzerland.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., Alencastro, L. F. de, Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M. & Barry, D. A. (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment*, 461-462, 480–498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>
- Martin, K. J. & Nerenberg, R. (2012). The membrane biofilm reactor (MBfR) for water and wastewater treatment: principles, applications, and recent developments. *Bioresource Technology*, 122, 83–94. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.110>
- Martín, J., Camacho-Munoz, D., Santos, J. L., Aparicio, I. & Alonso, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharge and sludge disposal. *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.068>
- Mehinto, A. C., Hill, E. M. & Tyler, C. R. (2010). Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Science & Technology*, 44(6), 2176–2182. <https://doi.org/10.1021/es903702m>
- Mehrani, M.-J., Sobotka, D., Kowal, P., Ciesielski, S. & Makinia, J. (2020). The occurrence and role of Nitrospira in nitrogen removal systems. *Bioresource Technology*, 303, 122936. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122936>
- Melin, T. & Rautenbach, R. (2007). *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung* (3., aktualisierte u. erw. Aufl. 2007). *Chemische Technik / Verfahrenstechnik*. Springer Berlin Heidelberg. <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflicht-1566383>
- Mertsch, V. (2017). Mikroschadstoffe aus kommunalem Abwasser: Konzeption Nordrhein-Westfalen. In M. Porth & H. Schüttrumpf (Hrsg.), *Wasser, Energie und Umwelt: Aktuelle Beiträge aus der Zeitschrift Wasser und Abfall I* (S. 199–207). Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH.
- Metcalf & Eddy Inc., Tchobanoglous, G., Stensel, D. H., Tsuchihashi, R. & Burton, F. (2014). *Wastewater engineering: Treatment and resource recovery* (Fifth edition). McGraw-Hill Education.
- 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. *Desalination*, 356, 226–254. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.043>
- Mohapatra, D. P., Brar, S. K., Tyagi, R. D., Picard, P. & Surampalli, R. Y. (2014). Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *The Science of the total environment*, 470-471, 58–75. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.034>

- Myers, D. N. (2019). Innovations in Monitoring With Water-Quality Sensors With Case Studies on Floods, Hurricanes, and Harmful Algal Blooms. In S. Ahuja (Hrsg.), *Separation Science and Technology: Bd. 11. Evaluation Water Quality to Prevent Disaster* (Bd. 11, S. 219–283). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815730-5.00010-7>
- Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K. & Takada, H. (2006). Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research*, 40(17), 3297–3303. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.06.039>
- Nam, S.-W., Jo, B.-I., Yoon, Y. & Zoh, K.-D. (2014). Occurrence and removal of selected micropollutants in a water treatment plant. *Chemosphere*, 95, 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.055>
- Neitzel, V. & Iske, U. (1998). *Abwasser: Technik und Kontrolle. Praxis des technischen Umweltschutzes*. Wiley-VCH.
- Nerenberg, R. (2016). The membrane-biofilm reactor (MBfR) as a counter-diffusional biofilm process. *Current opinion in biotechnology*, 38, 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.015>
- Niederdorfer, R., Ganesanandamoorthy, P., Bürgmann, H., Morgenroth, E. & Joss, A. (2024). ARA: NITRIT-AKKUMULATION: Wie kann der Nitrit-Richtwert eingehalten werden? *Aqua & Gas*.
- Nowka, B., Daims, H. & Spieck, E. (2015). Comparison of oxidation kinetics of nitrite-oxidizing bacteria: nitrite availability as a key factor in niche differentiation. *Applied and environmental microbiology*, 81(2), 745–753. <https://doi.org/10.1128/AEM.02734-14>
- Olsson, P. & Pellicer-Nacher, C. (2018). *WP1 - Carbon extraction for energy recovery: D 1.2: Design and performance of advanced primary treatment microscreen*. Powerstep. www.powerstep.eu
- Parrott, J. L. & Blunt, B. R. (2005). Life-cycle exposure of fathead minnows (*Pimephales promelas*) to an ethinylestradiol concentration below 1 ng/L reduces egg fertilization success and demasculinizes males. *Environmental toxicology*, 20(2), 131–141. <https://doi.org/10.1002/tox.20087>
- Pellicer-Nacher, C., Olsson, P. & Kängsepp, P. (2016). *WP1 - Carbon extraction for energy recovery: D 1.1: Optimized design of microscreen and periphery for primary filtration*. Powerstep. www.powerstep.eu
- Petermann, A. (2021). *16S rRNA Genprofile*. <https://www.ufz.de/index.php?de=48523>
- Pinnekamp, J. & Friedrich, H. (Hrsg.). (2006). *Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen: Bd. 1. Membrantechnik für die Abwasserreinigung* (2. aktualisierte Aufl.). FiW-Verl.
- Pinnekamp, J., Keyzers, C., Montag, D. & Veltmann, K. (2010). Elimination von Mikroschadstoffen - Stand der Wissenschaft. In J. Pinnekamp (Hrsg.), *Gewässerschutz, Wasser, Abwasser: Bd. 220, 43. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft 'Perspektiven und Risiken': 17. bis 19. März 2010 in der Messe Essen Ost. Institut und Lehrstuhl für*

Siedlungswasserwirtschaft und Siedlungsabfallwirtschaft der RWTH Aachen. Ges. z. Förderung d. Inst. f. Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen.

- Pollice, A., Tandoi, V. & Lestingi, C. (2002). Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. *Water Research*, 36(10), 2541–2546. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00468-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00468-7)
- Ramaswami, S., Behrendt, J., Kalyanasundaram, S., Eggers, S. & Otterpohl, R. (2018). Experiences from an investigation on the potential of packed bed reactors for high rate nitrification of mature landfill leachates. *Journal of Water Process Engineering*, 22, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.006>
- Rees, G. N. & Patel, B. K. (2001). *Desulforegula conservatrix* gen. nov., sp. nov., a long-chain fatty acid-oxidizing, sulfate-reducing bacterium isolated from sediments of a freshwater lake. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 51(Pt 5), 1911–1916. <https://doi.org/10.1099/00207713-51-5-1911>
- Reineke, W. & Schlömann, M. (2020). *Umweltmikrobiologie* (3. Aufl.). Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-59655-5>
- Ren, T., Chi, Y., Wang, Y [Yu], Shi, X., Jin, X. & Jin, P. (2021). Diversified metabolism makes novel *Thauera* strain highly competitive in low carbon wastewater treatment. *Water Research*, 206, 117742. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117742>
- Rogers, H. R. (1996). Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *The Science of the total environment*, 185(1-3), 3–26. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)05039-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)05039-5)
- The Royal Society of Chemistry. *ChemSpider*. The Royal Society of Chemistry. <http://www.chemspider.com/>
- Salehizadeh, H., Yan, N. & Farnood, R. (2018). Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants. *Biotechnology advances*, 36(1), 92–119. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.10.002>
- Sanchez-Huerta, C., Fortunato, L., Leiknes, T. & Hong, P.-Y. (2022). Influence of biofilm thickness on the removal of thirteen different organic micropollutants via a Membrane Aerated Biofilm Reactor (MABR). *Journal of Hazardous Materials*, 432, 128698. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128698>
- Sarpong, G., Gude, V. G. & Magbanua, B. S. (2019). Energy autarky of small scale wastewater treatment plants by enhanced carbon capture and codigestion – A quantitative analysis. *Energy Conversion and Management*, 199, 111999. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111999>
- Scheurer, M., Brauch, H.-J. & Lange, F. T. (2009). Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 394(6), 1585–1594. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2881-y>
- Schiefer, H. & Schiefer, F. (2018). *Statistik für Ingenieure: Eine Einführung mit Beispielen aus der Praxis*. SpringerLink Bücher. Springer Vieweg. <https://doi.org/10.1007/978-3-658-20640-6>

- Schmidt, D., Elger, C. E., Steinhoff, B. J. & Stefan, H. (2003). Wann ist Gabapentin zur Behandlung von Epilepsien vorteilhafter als Carbamazepin? *Nervenheilkunde*, 22(10), 520–524. <https://doi.org/10.1055/s-0038-1626345>
- Schmidt, R. & Schubert, R.-L. (2018). *WP1 - Carbon extraction for energy recovery: D 1.3: Compendium of best practices for advanced primary treatment*. Powerstep. www.powerstep.eu
- Schmidt, S., Winter, J [Josef] & Gallert, C [Claudia] (2012). Long-term effects of antibiotics on the elimination of chemical oxygen demand, nitrification, and viable bacteria in laboratory-scale wastewater treatment plants. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 63(3), 354–364. <https://doi.org/10.1007/s00244-012-9773-4>
- Schröder, H. F. (2004). Wasseraufbereitung - im Roh- und Abwasser: Die „beste“ Technik und „alles ist (wieder) gut“? In *Tagungsunterlagen im Rahmen des Seminars „Wasser – Reservoir des Lebens – Aktuelle Fragen zur Wasserversorgung und –hygiene*. GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit in Neuherberg.
- Schubert, R.-L. (2018). *WP2: Nitrogen Removal: D2.1 Advanced Control strategy for Nitrogen Removal*. Powerstep. www.powerstep.eu
- Schwedt, G. (2008). *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis* (2., vollst. überarb. Aufl.). Master. Wiley-VCH-Verl.
- Sheng, C., Nnanna, A. G. A., Liu, Y. & Vargo, J. D. (2016). Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system. *The Science of the total environment*, 550, 1075–1083. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.179>
- Stahl, A. & Frerichs, H. (2019). *Quantitative Analyse verschiedener Pharmaka und Pestizide in Wasser mittels LC-MSMS. M3.026.02*. Technische Universität Hamburg, Zentrallabor Chemische Analytik.
- Sterkele, B. & Gujer, W. (2009). *Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser: 2. Zwischenbericht*. Eawag.
- Stocker, T. C. & Steinke, I. (2022). *Statistik: Grundlagen und Methodik* (2., korrigierte Auflage). De Gruyter Studium. De Gruyter Oldenbourg. <https://doi.org/10.1515/9783110744194>
- Stricker, B. K., Büning, B., Rechtenbach, D., Behrendt, J. & Otterpohl, R. (2022). Neue Ergebnisse des MicroStop-Projektes zur Elimination von Mikroschadstoffen aus kommunalem Abwasser durch Nanofiltration und Festbettreaktor. In J. Behrendt, D. Rechtenbach & R. Otterpohl (Hrsg.), *Hamburger Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft: Bd. 107, 32. Hamburger Kolloquium zur Abwasserwirtschaft*. GFEU.
- Stricker, B. K., Tamim, D. A., Rechtenbach, D., Behrendt, J. & Otterpohl, R. (2023). Removal of emerging micropollutants from nanofiltration retentate of municipal wastewater within biological fixed-bed reactors under nitrifying and denitrifying conditions. *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation*, 95(12), e10953. <https://doi.org/10.1002/wer.10953>

- Sturm, M. T., Myers, E., Schober, D., Thege, C., Korzin, A. & Schuhen, K. (2022). Adaptable Process Design as a Key for Sustainability Upgrades in Wastewater Treatment: Comparative Study on the Removal of Micropollutants by Advanced Oxidation and Granular Activated Carbon Processing at a German Municipal Wastewater Treatment Plant. *Sustainability*, 14(18), 11605. <https://doi.org/10.3390/su141811605>
- Suárez, S., Lema, J. M. & Omil, F. (2009). Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation. *Bioresource Technology*, 100(7), 2138–2146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.015>
- Suárez, S., Lema, J. M. & Omil, F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions // Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research*, 44(10), 3214–3224. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.040>
- Suárez, S., Reif, R., Lema, J. M. & Omil, F. (2012). Mass balance of pharmaceutical and personal care products in a pilot-scale single-sludge system: Influence of T, SRT and recirculation ratio // Mass balance of pharmaceutical and personal care products in a pilot-scale single-sludge system: influence of T, SRT and recirculation ratio. *Chemosphere*, 89(2), 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.094>
- Taheran, M., Brar, S. K., Verma, M., Surampalli, R. Y., Zhang, T. C. & Valero, J. R. (2016). Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewater // Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. *Science of the Total Environment*, 547, 60–77. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.139>
- Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y. & Wu, T. Y. (2016). Recent Advancement of Coagulation–Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(16), 4363–4389. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703>
- Ternes, T. (1998). Occurrence of drugs in German sewerage treatment plants and rivers. *Water Research*, 11(32), 3245–3260. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00099-2)
- Ternes, T., Siegrist, H. & Joss, A. (2006). Vorkommen und Herkunft von Arzneistoffen in Fließgewässern. In F. H. Frimmel & M. B. Müller (Hrsg.), *Heil-Lasten: Arzneimittelrückstände in Gewässern* (S. 89–103). Springer-Verlag. https://doi.org/10.1007/3-540-33638-9_6
- Thébault, O., Cases, J. M. & Fiessinger, F. (1981). Mechanism underlying the removal of organic micropollutants during flocculation by an aluminum or iron salt. *Water Research*, 15(2), 183–189. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(81\)90110-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(81)90110-X)
- Thomas, O., Causse, J., Jung, A.-V. & Thomas, M.-F. (2017). Chapter 7 - Natural Water. In O. Thomas & C. Burgess (Hrsg.), *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater* (2. Aufl., S. 225–259). Elsevier Science.
- Tiehm, A., Schmidt, N., Stieber, M., Sacher, F., Wolf, L. & Hoetzel, H. (2011). Biodegradation of Pharmaceutical Compounds and their Occurrence in the Jordan Valley. *Water Resources Management*, 25, 1195–1203. <https://doi.org/10.1007/s11269-010-9678-9>
- Tiwari, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R. D. & Buelna, G. (2017). Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using

- biological approach. *Bioresource Technology*, 224, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.042>
- Torresi, E., Polesel, F., Bester, K., Christensson, M., Smets, B. F., Trapp, S., Andersen, H. R. & Plósz, B. G. (2017). Diffusion and sorption of organic micropollutants in biofilms with varying thicknesses. *Water Research*, 123, 388–400. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.027>.
- Tran, N. H., Reinhard, M. & Gin, K. Y.-H. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions - a review. *Water Research*, 133, 182–207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>
- Tran, N. H., Urase, T. & Kusakabe, O. (2009). The characteristics of enriched nitrifier culture in the degradation of selected pharmaceutically active compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 1051–1057. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.114>
- Triebkorn, R. (Hrsg.). (2017). *Weitergehende Abwasserreinigung: Ein wirksames und bezahlbares Instrument zur Verminderung von Spurenstoffen und Keimen im Wasserkreislauf*.
- Tzoupanos, N. D. & Zouboulis, A. I. (2008). COAGULATION-FLOCCULATION PROCESSES IN WATER/WASTEWATER TREATMENT: THE APPLICATION OF NEW GENERATION OF CHEMICAL REAGENTS. In F. Frass (Hrsg.), *Proceedings of the WSEAS international conferences: 1st Int. Conf. on Biomedical Electronics and Biomedical Informatics (BEBI '08), 8th WSEAS Int. Conf. on Applied Informatics and Communications (AIC '08), 8th WSEAS Int. Conf. on Signal Processing, Computational Geometry and Artificial Vision (ISCGAV '08), 8th WSEAS Int. Conf. on Systems Theory and Scientific Computation (ISTASC '08), 6th IASME/WSEAS Int. Conf. on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment (HTE '08), 6th IASME/WSEAS Int. Conf. on Fluid Mechanics and Aerodynamics (FMA '08): Rhodes, Greece, August 20 - 22, 2008*. WSEAS.
- UBA. (2021). *20 Jahre Wasserrahmenrichtlinie: Empfehlungen des Umweltbundesamtes*. Position. Umweltbundesamt (UBA).
- UBA. (2022a). *Arzneimittelrückstände in der Umwelt*. Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/chemikalien/arzneimittelrueckstaende-in-der-umwelt#zahl-der-wirkstoffe-in-human-und-tierarzneimitteln>
- UBA. (2022b). *Database - Pharmaceuticals in the environment*. Umweltbundesamt. <https://www.umweltbundesamt.de/en/database-pharmaceuticals-in-the-environment-0>
- Ushiki, N., Jinno, M., Fujitani, H., Suenaga, T., Terada, A. & Tsuneda, S. (2017). Nitrite oxidation kinetics of two *Nitrospira* strains: The quest for competition and ecological niche differentiation. *Journal of bioscience and bioengineering*, 123(5), 581–589. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2016.12.016>
- Wang, Y [Youzhao], Zhu, T., Chang, M. & Jin, D. (2021). Performance of a hybrid membrane aerated biofilm reactor (H-MBfR) for shortcut nitrification. *Biochemical Engineering Journal*, 173, 108089. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108089>
- Water Environment Federation. (2011). *Biofilm reactors. WEF manual of practice: no. 35*. WEF Press; McGraw Hill.

- Wellbrock, K., Knobloch, J. K.-M., Heim, M. & Grottker, M. (2019). *Spurenstoffe und Multiresistente Bakterien in den Entwässerungssystemen Schleswig-Holsteins: Ableitung von Kennwerten zur Quantifizierung der Herkunft, der Ausbreitung und des Rückhaltes*. Abschlussbericht.
- Wick, A., Marincas, O., Moldovan, Z. & Ternes, T. A. (2011). Sorption of biocides, triazine and phenylurea herbicides, and UV-filters onto secondary sludge. *Water Research*, 45(12), 3638–3652. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.014>
- Wu, X., Yu, Z., Yuan, S., Tawfik, A. & Meng, F. (2023). An ecological explanation for carbon source-associated denitrification performance in wastewater treatment plants. *Water Research*, 247, 120762. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120762>
- Xu, Y., Yuan, Z. & Ni, B.-J. (2016). Biotransformation of pharmaceuticals by ammonia oxidizing bacteria in wastewater treatment processes. *The Science of the total environment*, 566-567, 796–805. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.118>
- Yang, X., Wang, S [Shimei] & Zhou, L. (2012). Effect of carbon source, C/N ratio, nitrate and dissolved oxygen concentration on nitrite and ammonium production from denitrification process by *Pseudomonas stutzeri* D6. *Bioresource Technology*, 104, 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.026>
- Yu, J. T., Bouwer, E. J. & Coelhan, M. (2006). Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agricultural Water Management*, 86(1-2), 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2006.06.015>
- Yusoff, I. I., Rohani, R. & Mohammad, A. W. (2017). MOLECULAR WEIGHT CUT-OFF DETERMINATION OF PRESSURE FILTRATION MEMBRANES VIA COLORIMETRIC DETECTION METHOD. *Malaysian Journal of Analytical Science*, 21(2), 484–495. <https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2102-24>
- Zhang, H., Sekiguchi, Y., Hanada, S., Hugenholtz, P., Kim, H., Kamagata, Y. & Nakamura, K. (2003). *Gemmatimonas aurantiaca* gen. nov., sp. nov., a gram-negative, aerobic, polyphosphate-accumulating micro-organism, the first cultured representative of the new bacterial phylum Gemmatimonadetes phyl. nov. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 53(Pt 4), 1155–1163. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.02520-0>.

A. Anhang

A.1 Rohdaten

Die gesamten Rohdaten dieser Arbeit sind auf dem TORE-Server der Technischen Universität Hamburg veröffentlicht und unter <https://doi.org/10.15480/882.13217> aufrufbar.

Die Daten der Fällungs-/Flockungsversuche sind mit „FF_XXX“ bezeichnet und entsprechend der Jarrests, Batchtests, Mikroschadstoffanalysen und Abwasserdaten separat hochgeladen.

Für die Festbettreaktoren sind die Daten mit „FBR_XXX“ bezeichnet und entsprechend den Versuchsphasen nach wasserchemischen Parametern und Mikroschadstoffanalysen separat hochgeladen. Die Rohdaten der Nitrifikations- und Denitrifikationsgeschwindigkeit sind separat gegeben, ebenso wie die Eurofins Ergebnisse zu den mikrobiologischen Untersuchungen (16S Analysen).

Eine separate Datenbeschreibungen der Rohdaten ist für die Fällung/Flockung und für die Festbettreaktoren jeweils zusammenfassend gegeben.

A.2 FBR – Berechnungen und Dosierungen – NH_4HCO_3 und CH_3COOH

Bezugnehmend auf Kapitel 4.23 und 4.2.4 wurden die Berechnungen der Ammoniumhydrogencarbonat-Dosierung für R1 unter Berücksichtigung der $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentration im Konzentrat und dem $\text{NH}_4\text{-N}$ Anteil in NH_4HCO_3 aus den nachfolgenden Gleichungen durchgeführt:

$$n_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = n_{\text{NH}_4} + n_{\text{HCO}_3} \quad (19)$$

$$n_{\text{NH}_4} = \frac{c_{\text{NH}_4}}{M_{\text{NH}_4}} \quad (20)$$

$$c_{\text{NH}_4} = c_{\text{NH}_4\text{-N}} \cdot 1,29 \quad (21)$$

$$c_{\text{NH}_4\text{-N}} = c_{\text{NH}_4\text{-N,Soll}} - c_{\text{NH}_4\text{-N,Konzentrat}} \cdot \frac{V_{\text{Konzentrat}}}{V_{R1}} \quad (22)$$

$$c_{\text{NH}_4\text{HCO}_3,\text{Gesamt}} = n_{\text{NH}_4} \cdot \frac{1}{1} \cdot M_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} \cdot V_{R1} \quad (23)$$

M = Molare Masse [g/mol]; $M_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = 79$ g/mol; $M_{\text{NH}_4} = 18$ g/mol

n = Stoffmenge [mol]; c = Konzentration [mg/l]

Die benötigte Dosierung an Essigsäure wurde stöchiometrisch über die Gleichungen (1), (2) und (3) ermittelt. Dabei ergibt sich die entstehende Menge an NO_3 über (1) und (2), während über (3) und der nachfolgenden Gleichungen die CH_3COO_3 Menge feststeht:

$$c_{\text{NO}_3} = c_{\text{NO}_3\text{-N}} \cdot 4,42 \quad (24)$$

$$n_{NO_3} = \frac{c_{NO_3}}{M_{NO_3}} \quad (25)$$

$$c_{CH_3COOH} = n_{NO_3} \cdot \frac{5}{8} \cdot M_{CH_3COOH} \quad (26)$$

$$V_{CH_3COOH, Gesamt} = \frac{c_{CH_3COOH}}{(1000 \cdot \frac{95,9\%}{100\%} \rho_{CH_3COOH})} \cdot V_{R2} \quad (27)$$

$$M_{CH_3COOH} = 60 \text{ g/mol}; M_{NO_3} = 62 \text{ g/mol}$$

$$\rho = \text{Dichte [g/ml]}; \rho_{CH_3COOH} = 1,04 \text{ g/ml}$$

Die angestrebten Konzentrationen und Dosierungen an Ammoniumhydrogencarbonat, Essigsäure und Natronlauge sind nachfolgend in Tabelle A.2-1 gezeigt.

Tabelle A.2-1: Dosierungen an Ammoniumhydrogencarbonat, Essigsäure und Natronlauge für Reaktor 1 und Reaktor 2 im Laufe der Versuchsphase zur Nitrifikation und Denitrifikation (Phase 2)

Cycle Nr.	Versuchslänge [Wochen]	Reaktor 1		Reaktor 2	
		NH ₄ -N	CH ₃ COOH	NaOH	
C1	1	30 mg/l	50 % CH ₃ COOH	-	
C2		45 mg/l	75 % CH ₃ COOH	-	
C3			100 % CH ₃ COOH (Berücksichtigung vorhandenes NO ₃ -N)	-	
C4 – C21		60 mg/l	100 % CH ₃ COOH (Ziel: 70 mg/l NO ₃ -N)	-	
C22 – C25			100 % CH ₃ COOH (Ziel: 120 mg/l NO ₃ -N)	4,5 – 5,5 ml (1M)	
C26 – C29			100 % CH ₃ COOH (Ziel: 100 mg/l NO ₃ -N)	-	
C30 – C36		2	120 mg/l	100 % CH ₃ COOH (Ziel: 130 mg/l NO ₃ -N)	8 ml (2 M)
C37 – C44				100 % CH ₃ COOH (Ziel: 140 mg/l NO ₃ -N)	6 – 10 ml (2M)

A.3 Ergebnisse aus den Fällungs- und Flockungsversuchen

Jartest – Einfluss der Einrührgeschwindigkeit (RMS)

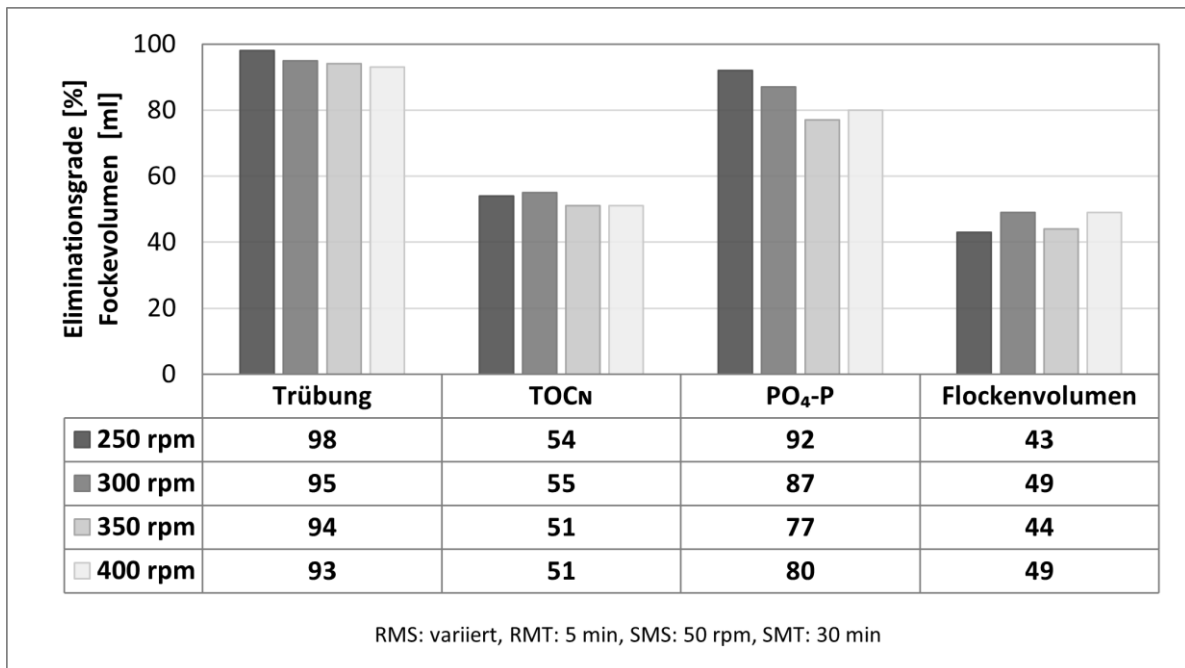


Abbildung A.3-1: Gewichtet gemittelte Eliminationsgrade (n = 5) für Trübung, TOC_N und PO₄-P sowie gewichtet gemittelte Flockenvolumina nach 90 min Sedimentationszeit für die Einrührgeschwindigkeiten 250, 300, 350 und 400 rpm

Jartest – Einfluss der Chemikaliendosierung – Dosierungsverlauf

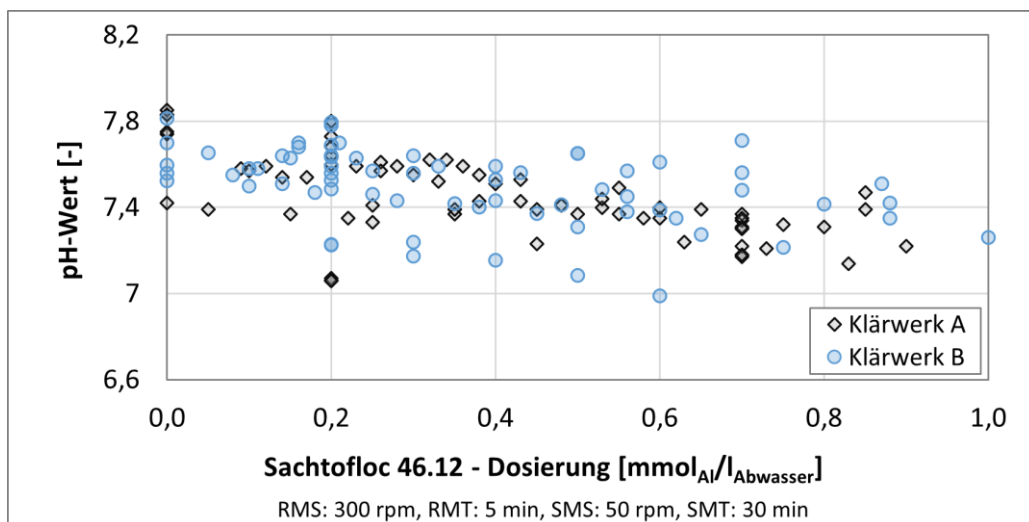


Abbildung A.3-2: pH-Werte in Abhängigkeit der Sachtoloc 46.12 Dosierung mit dem Ablauf der Vorklärung aus Klärwerk A (n = 75) und Klärwerk B (n = 69) bei Standardversuchsbedingungen

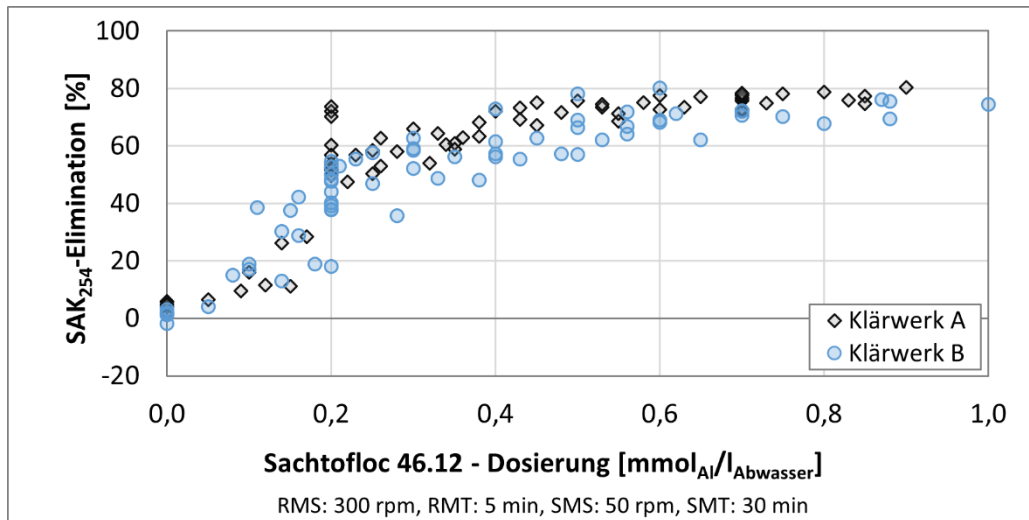


Abbildung A.3-3: SAK₂₅₄-Elimination in Abhängigkeit der Sachtofloc 46.12 Dosierung mit dem Ablauf der Vorklärung aus Klärwerk A (n = 75) und Klärwerk B (n = 69) bei Standardversuchsbedingungen

Jartest – Einfluss der Chemikaliendosierung – Wiederholbarkeit

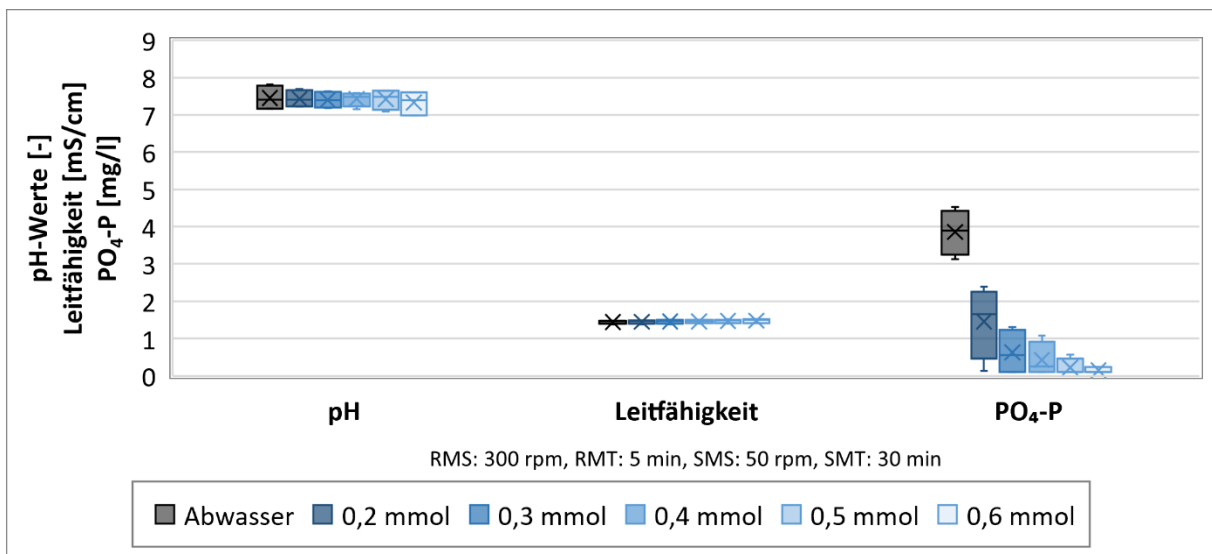


Abbildung A.3-4: pH-Werte, Leitfähigkeit und PO₄-P für Wiederholungsversuche mit verschiedenen Abwasserchargen und Sachtofloc 46.12 Dosierungen 0,2 bis 0,6 mmol_{Al}/l_{Abwasser} (n = 4; Ausnahme bei 0,6 mmol nur n = 3) als Box Plot

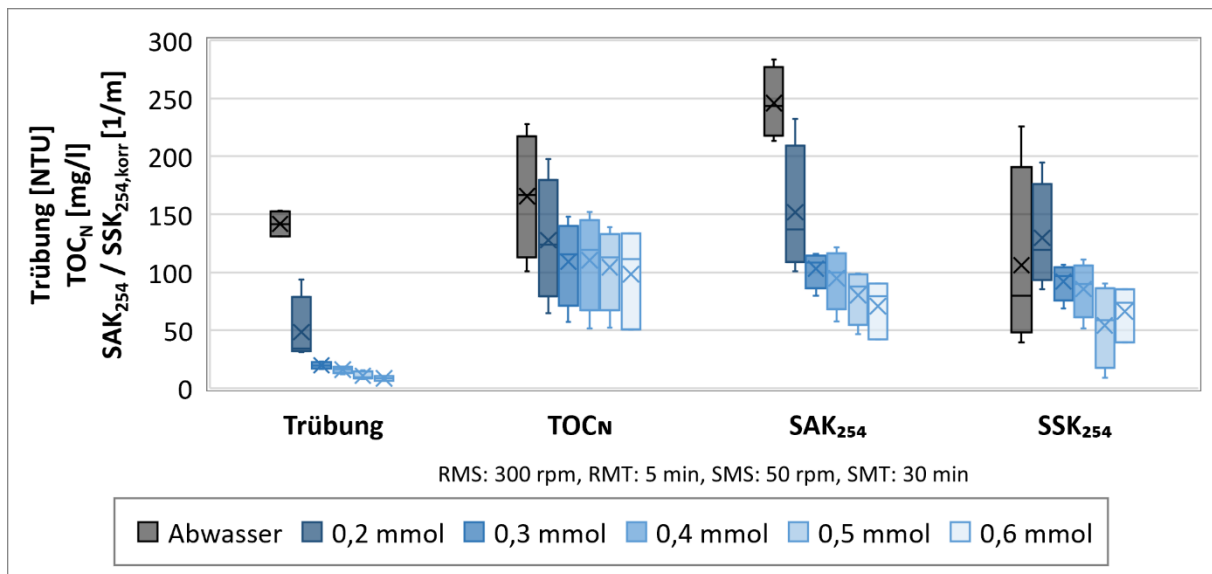


Abbildung A.3-5: Trübung, TOC_N, SAK₂₅₄ und SSK_{254,corr} für Wiederholungsversuche mit verschiedenen Abwasserchargen und Sachtoloc 46.12 Dosierungen 0,2 - 0,6 mmol_{Al}/l_{Abwasser} (n = 4; Ausnahme bei 0,6 mmol nur n = 3) als Box Plot

Batchtest – Variation der Versuchsparameter

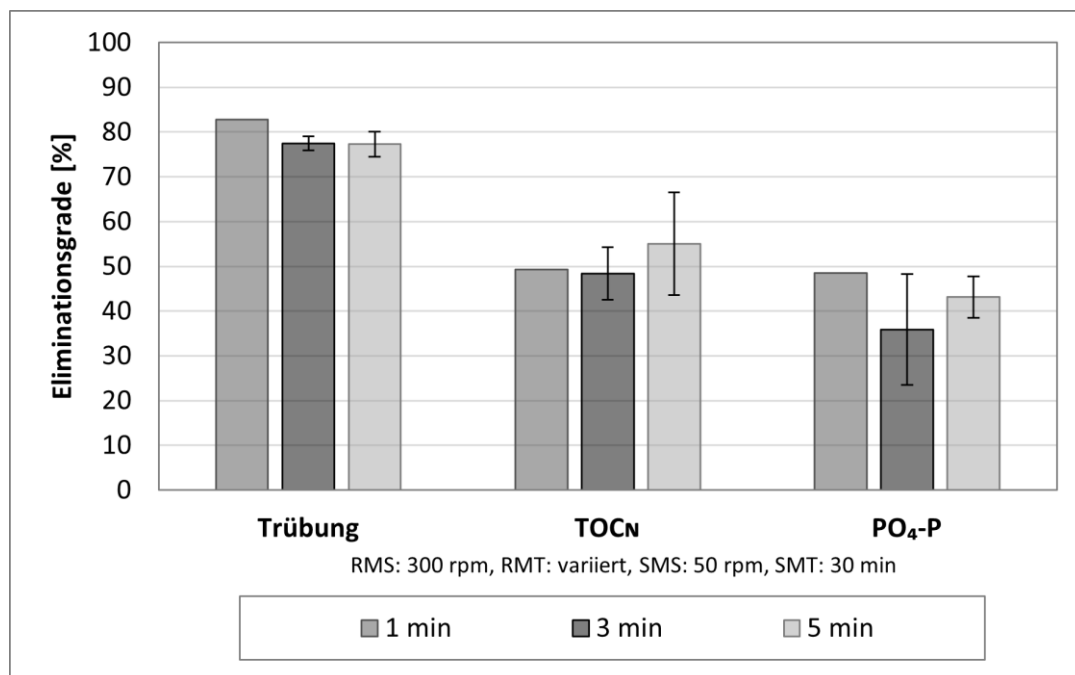


Abbildung A.3-6: Elimination der Trübung-, TOC_N und PO₄-P für die Variation von RMT mit Einzel- und Wiederholungsversuchen (Mittelwert und Standardabweichung) für 1 min (n = 1), 3 min (n = 4) und 5 min (n = 2) im 10-Liter-Maßstab mit Abwasser aus Klärwerk A

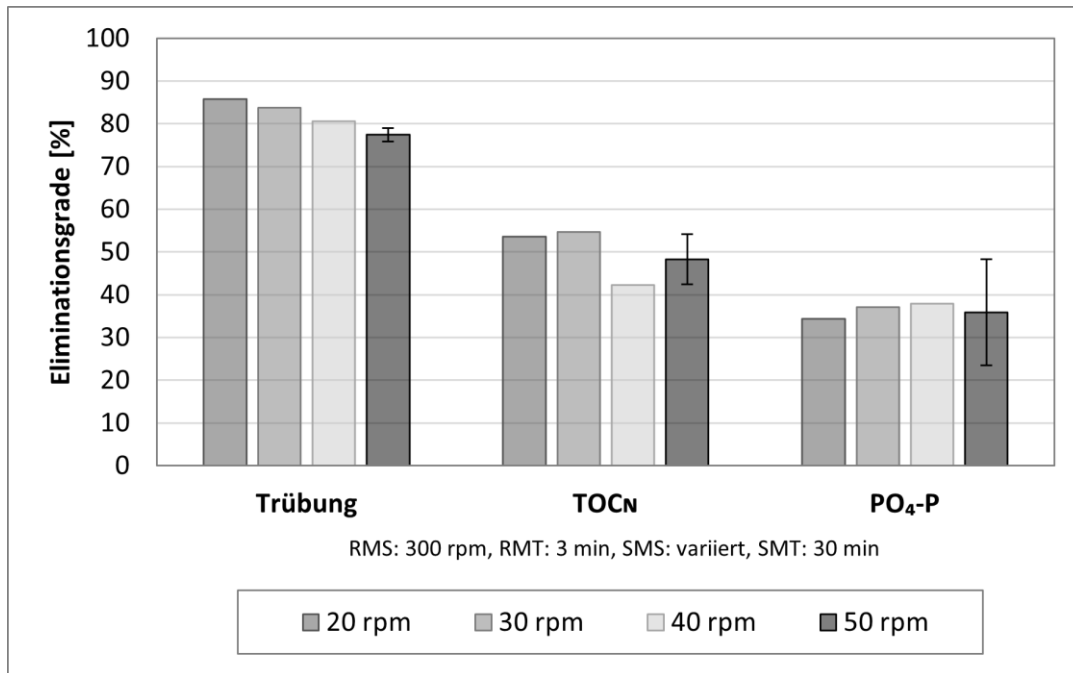


Abbildung A.3-7: Elimination der Trübung-, TOC_N und PO₄-P für die Variation von SMS mit Einzelversuchen für 20, 30 und 40 rpm und Mittelwert und Standardabweichung für 50 rpm (n = 4) im 10-Liter-Maßstab mit Abwasser aus Klärwerk A

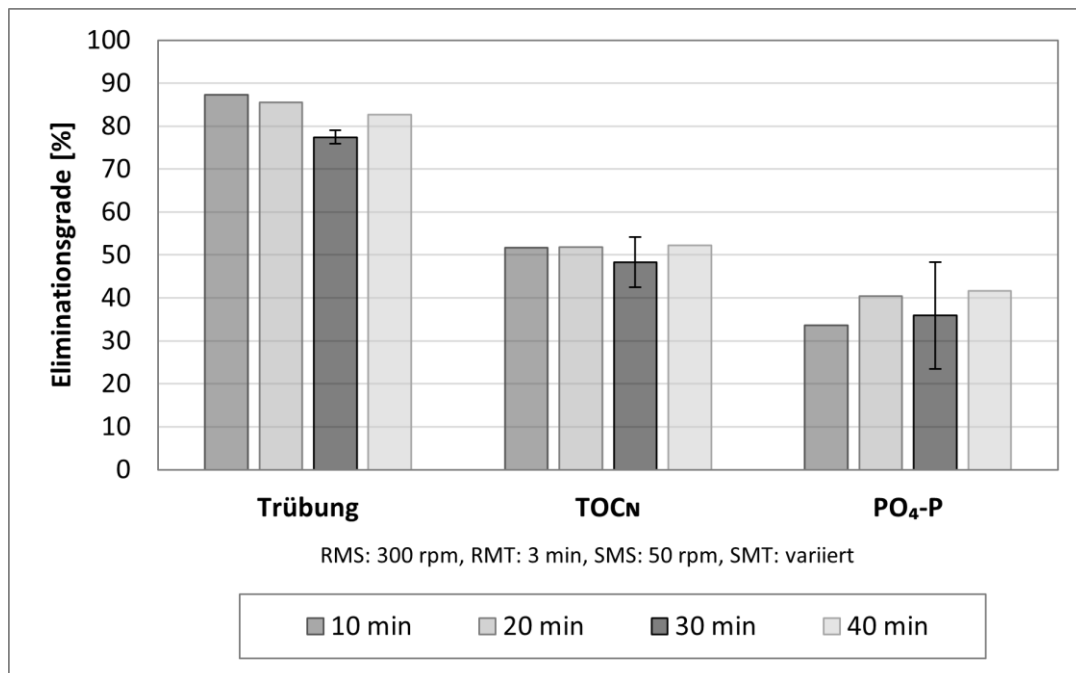


Abbildung A.3-8: Elimination der Trübung-, TOC_N und PO₄-P für die Variation von SMT mit Einzelversuchen für 10, 20 und 40 min und Mittelwert und Standardabweichung für 30 min (n = 4) im 10-Liter-Maßstab mit Abwasser aus Klärwerk A

Batchtest – Berechnung der Camp-Zahl

Die Camp-Zahl wird anhand von Gleichungen (12) und (13) errechnet. Dabei ergibt sich der Gesamtenergieeintrag P aus:

$$P = M_a \cdot \omega = (M_{a,Abwasser} - M_{a,Luft}) \cdot \frac{2\pi}{60} \cdot n \quad (28)$$

M_a = Drehmoment [Nm]; $M_{a,Abwasser}$ = Drehmoment im Reaktor mit Abwasser gefüllt [Nm]

$M_{a,Luft}$ = Drehmoment bei leerem Reaktor [Nm]; ω = Winkelgeschwindigkeit [1/s]

n = Drehzahl [rpm]

Die Drehmomente werden vom Rührer angegeben und wurden im leeren Reaktor und bei Füllung ($V_R = 10$ l) mit Abwasser bestimmt, um den Widerstand des Rührers selbst zu berücksichtigen.

Tabelle A.3-1: Daten und Berechnung der Camp-Zahl für RMS/RMT und SMS/SMT Kombinationen mit gemittelten Messdaten ($n = 2$) für $M_{a,Abwasser}$ und $M_{a,Luft}$

	n [rpm]	T [min]	T [s]	$M_{a,Abwasser}$ [Nm]	$M_{a,Luft}$ [Nm]	M_a [Nm]	ω [1/s]	P [W]	G [1/s]	GT [-]
RMS/RMT	300	1	60	22,8	22,0	0,8	31,4	23,6	1535	$9,2 \cdot 10^4$
RMS/RMT	300	3	180	22,8	22,0	0,8	31,4	23,6	1535	$2,8 \cdot 10^5$
SMS/SMT	20	40	2400	16,2	15,7	0,6	2,09	1,15	339,4	$8,1 \cdot 10^5$
SMS/SMT	50	30	1800	17,6	16,9	0,7	5,24	3,67	605,4	$1,1 \cdot 10^6$

Batchtest – Herstellung des Flockenüberstands

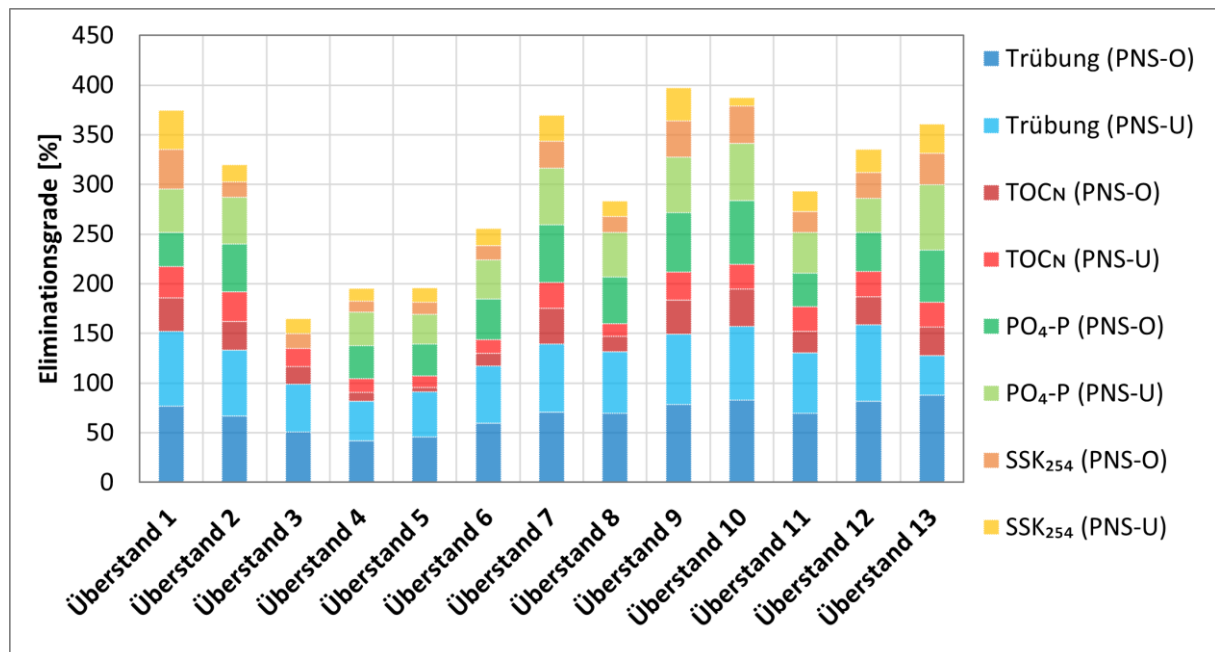


Abbildung A.3-9: Eliminationsgrade für Trübung, TOC_N , PO_4-P und $SSK_{254,korr}$ der oberen und unteren Probenahmestelle (PNS-O/PNS-U) bei der Herstellung der einzelnen Flockungsüberstände

A.4 Ergebnisse der Festbettreaktoren

FBR – Phase 1 – Duplikation

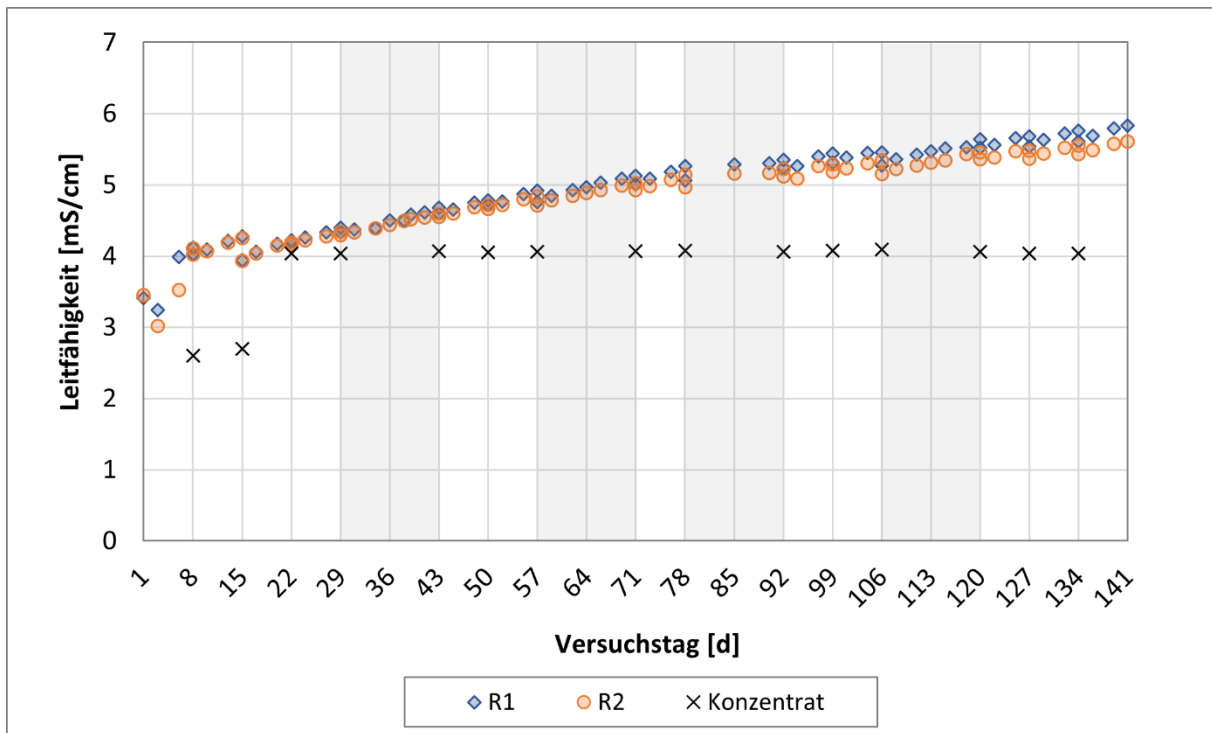


Abbildung A.4-1: Leitfähigkeitsverlauf nach Duplikation der Festbettreaktoren mit zweiwöchigen Versuchszeiträumen in grau hinterlegt

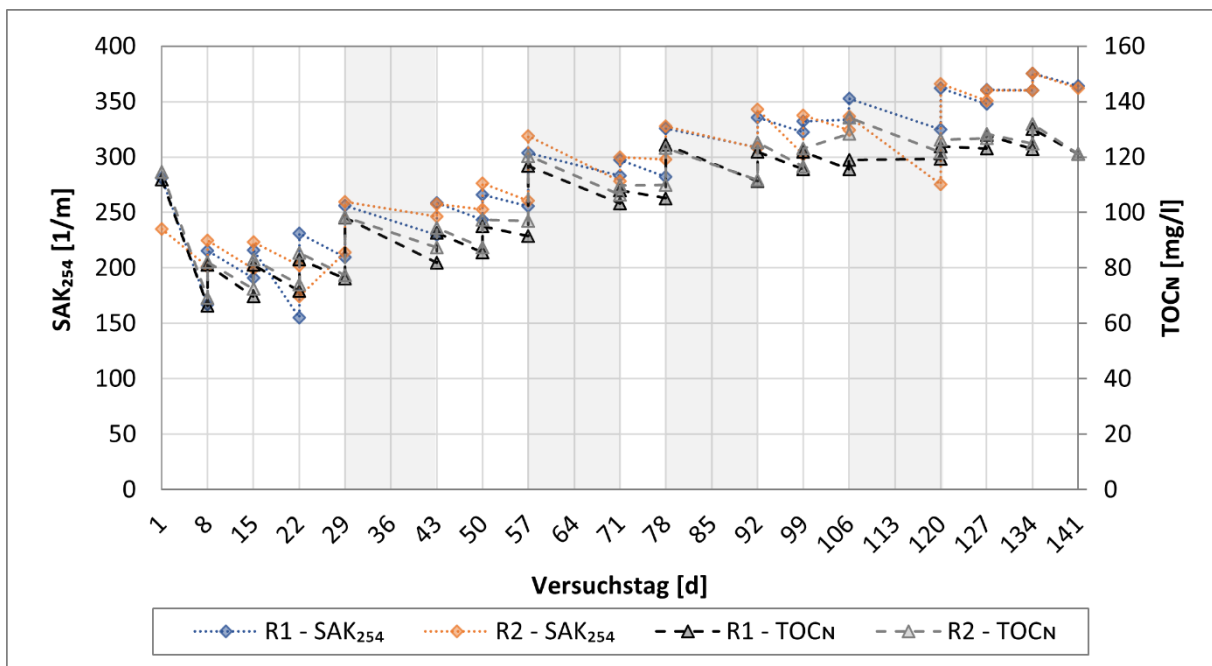


Abbildung A.4-2: Verlauf von SAK₂₅₄ und TOCN nach Duplikation der Festbettreaktoren (Phase 1) mit zweiwöchigen Versuchszeiträumen in grau hinterlegt

FBR – Phase 2 – Nitrifikation und Denitrifikation

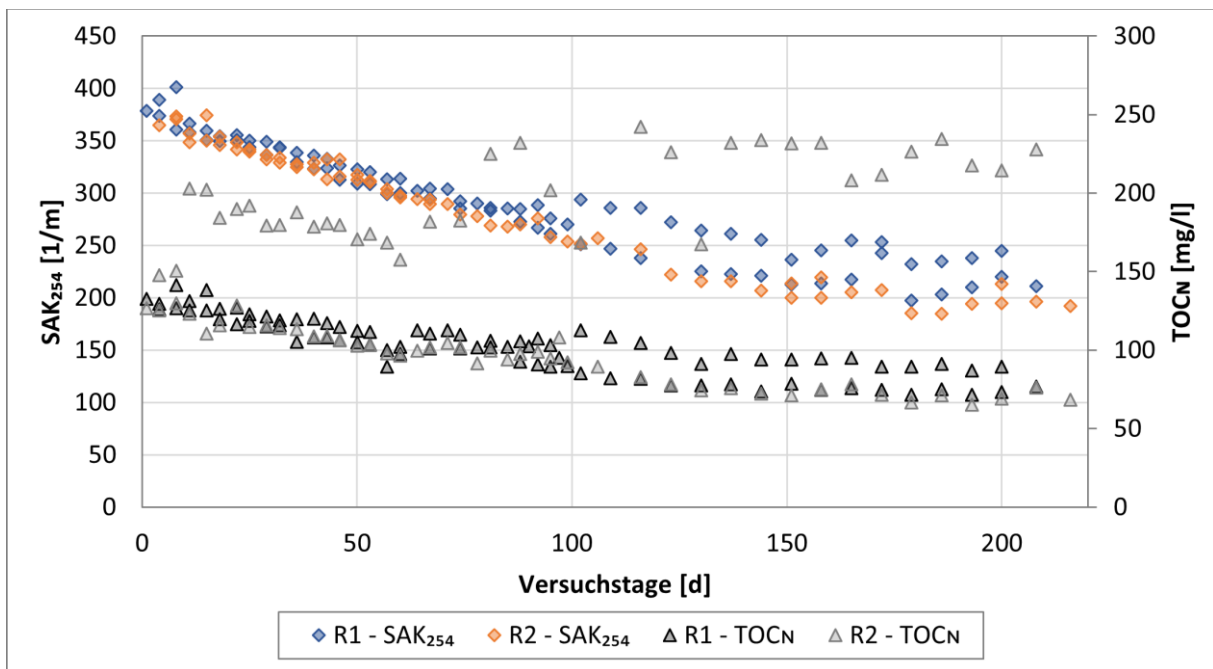


Abbildung A.4-3: Verlauf von SAK₂₅₄ und TOCN in Reaktor 1 (Nitrifikation) und R2 (Denitrifikation) über Phase 2

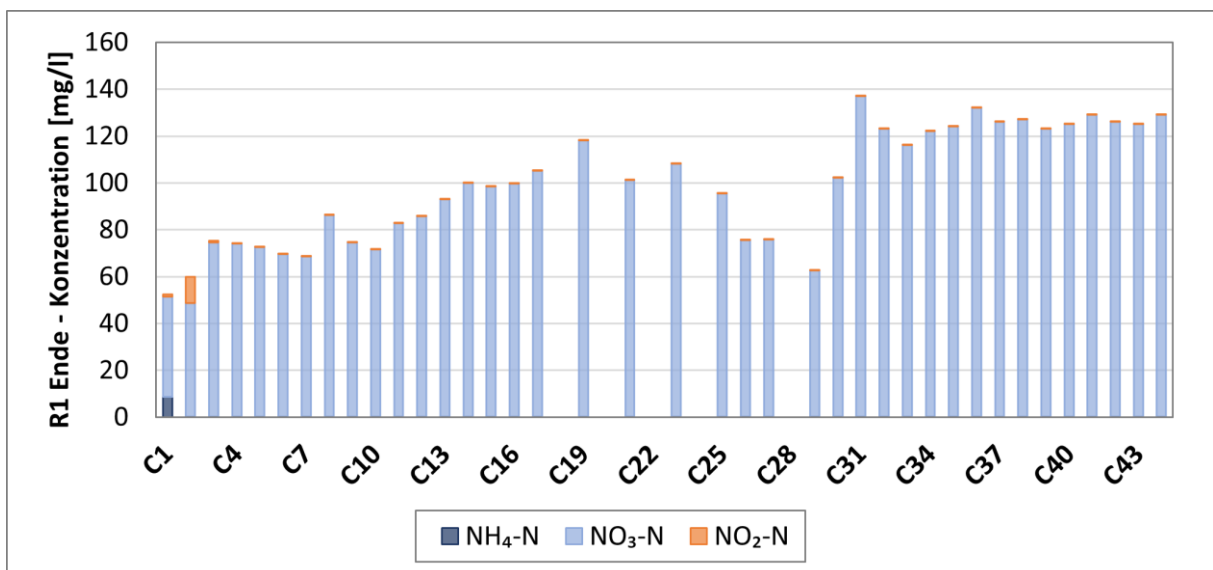


Abbildung A.4-4: Verlauf der NH₄-N, NO₃-N und NO₂-N Konzentrationen im R1 Ende als Ablauf der Nitrifikation/Zulauf der Denitrifikation über C1 – C29 (einwöchig) und C30 – C44 (zweiwöchig) in Phase 2

FBR – Phase 3 – Zusammensetzung des Flockungsüberstands

Tabelle A.4-1: Wasserchemische Parameter der für die Bioreaktoren genutzten Flockungsüberstände als Mittelwert mit 95 %-igem Vertrauensintervall für Phase 3

Parameter	Flockungsüberstand
pH-Wert [-]	7,33 ± 0,08
bei Temperatur [°C]	9,53 ± 0,37
Gelöster Sauerstoff [mg/l]	0,97 ± 0,82
Leitfähigkeit [mS/cm]	1,46 ± 0,08
Redox-Potential [mV]	-35 ± 4,4
TOC _N [mg/l]	122 ± 17,3
DOC _N [mg/l]	105 ± 18,0
NH ₄ -N [mg/l]	53 ± 5,1
NO ₂ -N [mg/l]	< 0,01
NO ₃ -N [mg/l]	1,13 ± 0,12
PO ₄ -P [mg/l]	2,65 ± 0,59
Trübung [NTU]	57 ± 9,0
SAK ₂₅₄ [1/m]	192 ± 19
SKK _{254,korr} [1/m]	163 ± 16

FBR – Phase 3 – Integration des Flockungsüberstands

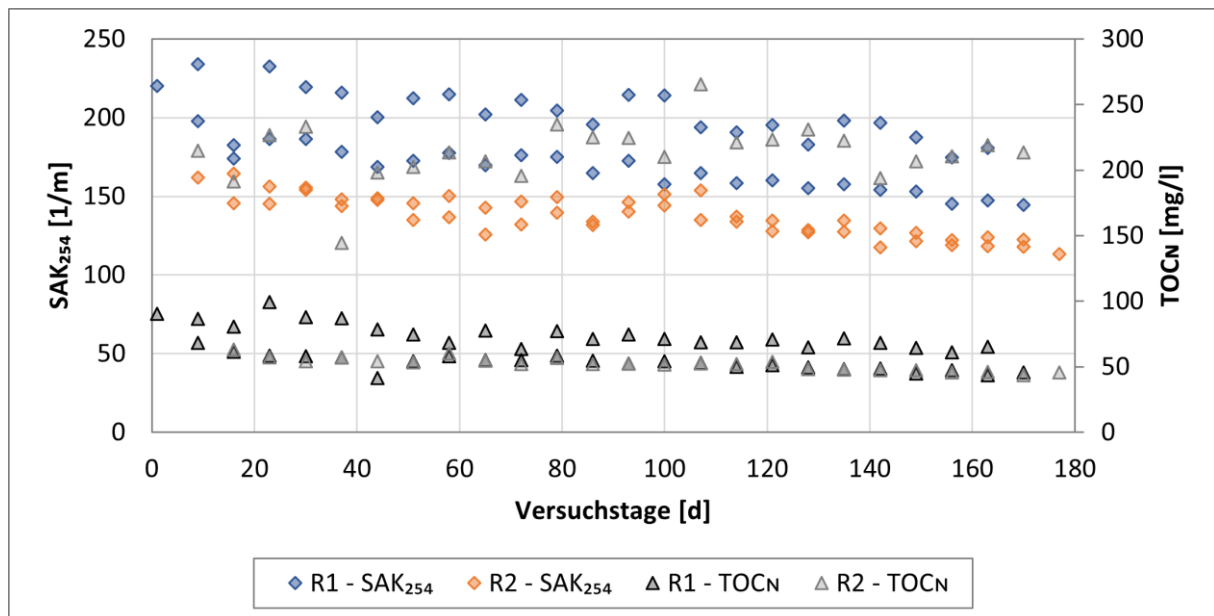


Abbildung A.4-5: Verlauf von SAK₂₅₄ und TOC_N in Reaktor 1 (Nitrifikation) und R2 (Denitrifikation) über Phase 3

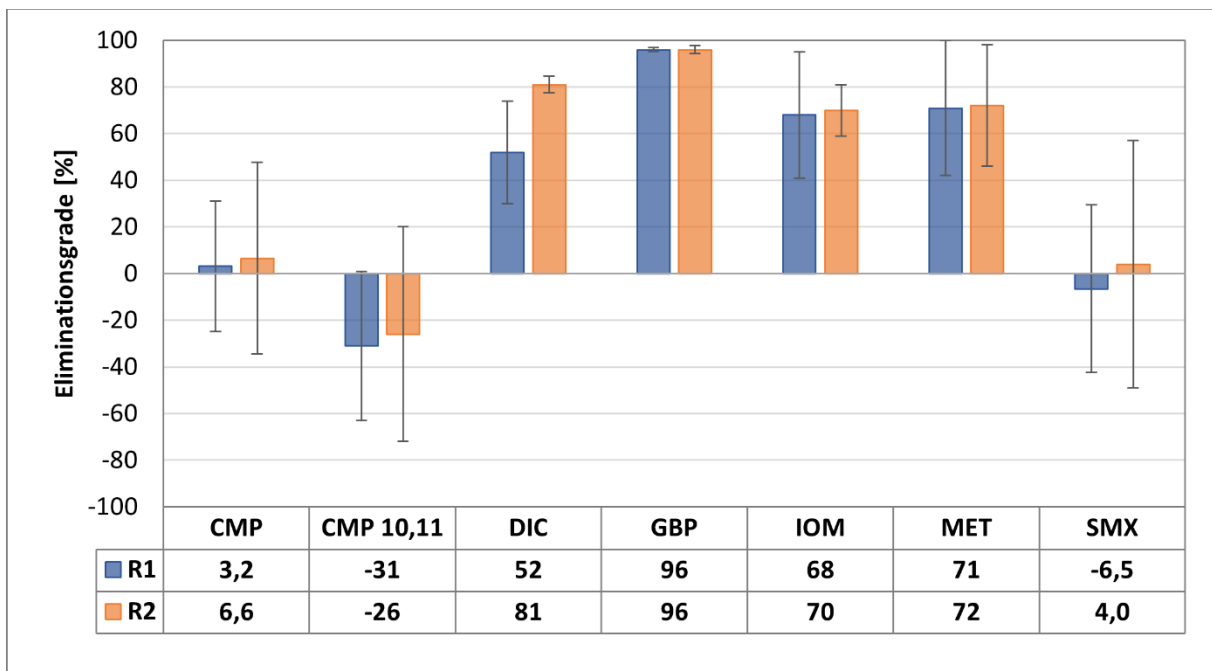


Abbildung A.4-6: Mikroschadstoffeliminationsgrade in R1 und R2 in der rein aeroben Versuchsphase der Duplikation (Phase 1) als Mittelwert (n = 4) mit 95 %-igen Vertrauensbereich

A.5 Bilanzierung - Gesamtschadstoffrückhalt

Für die Bilanzierung des Gesamtprozesses werden Volumen- und Massenbilanzen der Teilprozesse und des Gesamtprozesses, wie in Abbildung A.5-1 gezeigt, aufgestellt. Der Abbaugrad α beschreibt den biologischen Abbau im Festbettreaktor und bezieht sich auf den Massenstrom, sodass $(1 - \alpha)$ der Anteil im Zufluss der Reaktoren darstellt. Der Abscheidegrad β bezeichnet den Schadstoffrückhalt in der Membran bezogen auf den Massenstrom und stellt den Anteil an Schadstoffen im Permeatstrom bezogen auf den Retentatstrom dar. Die Effizienz der Membran η stellt den Anteil an Rückfluss (Retentat-Volumenstrom) dar. Bei $\eta = 0,8$ gehen 80 % des Volumenstroms ins Permeat und 20 % werden als Retentat zurückgeführt.

Aus den Volumenbilanzen ergeben sich folgende Zusammenhänge der Volumenströme Q_P (Permeatvolumenstrom), Q_{RF} (Retentat-/Rücklaufvolumenstrom) und Q_R (Reaktorvolumenstrom) vom Zulaufstrom Q_{IN} in Abhängigkeit der Membraneffizienz η :

$$Q_P = Q_{IN} \quad (29)$$

$$Q_R = \frac{Q_{IN}}{\eta} \quad (30)$$

$$Q_{RF} = Q_R \cdot (1 - \eta) \quad (31)$$

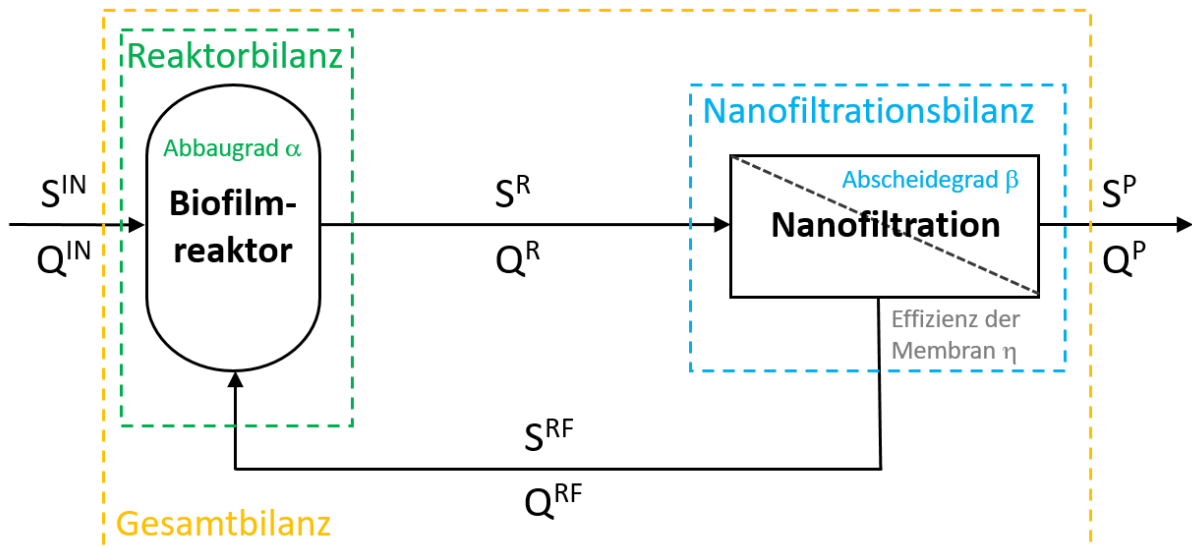


Abbildung A.5-1: Schema zur Bilanzierung des Gesamtschadstoffrückhalts durch biologischen Abbau in den Festbettreaktoren (Abbaugrad) und Rückhalt in der Nanofiltration (Abscheidegrad) unter Berücksichtigung der Membraneffizienz

Aus der Massenbilanz der Festbettreaktoren mit den gelösten Schadstoffkonzentrationen S_x

$$(1-\alpha) \cdot \left(Q_{IN} \cdot S_{IN} + \frac{Q_{IN}}{\eta} \cdot (1-\eta) \cdot S_{RF} \right) = \frac{Q_{IN}}{\eta} \cdot S_R \quad (32)$$

und der Massenbilanz der Nanofiltration

$$\frac{Q_{IN}}{\eta} \cdot S_R = Q_{IN} \cdot S_P + \frac{Q_{IN}}{\eta} \cdot (1-\eta) \cdot S_{RF} \quad (33)$$

sowie dem Zusammenhang

$$\beta = \frac{S_{RF} - S_P}{S_{RF}} \Rightarrow S_P = (1-\beta) \cdot S_{RF} \quad (34)$$

ergibt sich die Abhängigkeit des Eliminationsgrads von den Parametern α , β und η zu:

$$\frac{S_P}{S_{IN}} = \frac{\eta \cdot (1-\beta) \cdot (1-\alpha)}{\eta \cdot (1-\beta) + (1-\eta) - (1-\eta) \cdot (1-\alpha)} \quad (35)$$

Durch Variation der Parameter α , β und η lässt sich der Einfluss auf den Gesamtrückhalt visuell darstellen, wie in Abbildung 5-23 gezeigt.

Institut für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz

Technische Universität Hamburg

Das alternative Kläranlagenkonzept *MicroStop* umfasst eine verbesserte Kohlenstoffextraktion in der Vorklärung und eine weitestgehende Reduktion von Nährstoffen und Mikroschadstoffe in einer Kombination aus biologischen Festbettreaktoren und physikalischem Rückhalt durch eine Nanofiltration. Basierend auf den Ergebnissen der Laborversuche zur Kohlenstoffextraktion ist eine Kombination des *MicroStop* Konzepts mit weiteren Verfahren der verbesserten Kohlenstoffextraktion möglich. In den biologischen Festbettreaktoren wurde über drei Versuchsphasen ein weiteres Potential für den biologischen Abbau einiger getesteter Mikroschadstoffe gezeigt. Es wurde die Biotransformation unter reiner Zugabe von Konzentrat aus der Nanofiltration sowie unter zusätzlicher Nitrifikation/Denitrifikation und der Zugabe von Flockungsüberstand aus den Versuchen der verbesserten Kohlenstoffextraktion untersucht.

