### **Abschlussbericht**

# zum Forschungsvorhaben

# "Simultane Aktivkohlezugabe in die biologische Reinigungsstufe"

("SIMPAK")

Az.: 17-04.02.01-11/2014

### Im Rahmen des Förderprogramms

"Ressourceneffiziente Abwasserbeseitigung NRW" – Förderbereich 6:
Forschungs- und Entwicklungsprojekte zur Abwasserbeseitigung

## gerichtet an das

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen



Aachen, den 26.03.2018

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

#### **Projektleitung**



Institut für

Siedlungswasserwirtschaft der

RWTH Aachen

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes

Pinnekamp

Mies-van-der-Rohe-Str. 1

52074 Aachen

Tel.: 0241 80 25207

Fax: 0241 80 22285

Email: isa@isa.rwth-aachen.de

www.isa.rwth-aachen.de

#### **Bearbeiter**

Dipl.-Ing. Susanne Malms

Dr.-Ing. David Montag

montag@isa.rwth-aachen.de

M. Sc. Jan-Hendrik Ehm ehm@isa.rwth-aachen.de

Dr.-Ing. Wilhelm Gebhardt

Dipl.-Ing. Verena Ihsane-

Montazem

Ursula Sikora

M. Sc. Annika Huke

M. Sc. Sebastian Schumacher

#### Zitiervorschlag:

MALMS, S.; MONTAG, D.; EHM, J.-H.; GEBHARDT, W.; IHSANE-MONTAZEM, V.; SIKORA, U.; HUKE, A.; SCHUMACHER, S.; PINNEKAMP, J. (2018): Simultane Aktivkohlezugabe in die biologische Reinigungsstufe – SIMPAK. Abschlussbericht zum gleichnamigen Forschungsvorhaben, gefördert vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.

Verzeichnisse

# Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der BilderV		
Verze	eichnis der Tabellen	IX
Verze	eichnis der Abkürzungen	.XIII
1	Einleitung und Projektziele	1
2	Stand des Wissens	2
2.1	Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt – Ausgangssituation und Zielsetzung	2
2.2	Aktivkohleadsorption	4
2.3	Aktivkohle in der weitergehenden Abwasserreinigung	5
2.3.1	Nachgeschaltete Verfahren mit PAK	6
2.3.2	Simultanes Verfahren	8
2.3.3	Vor- und Nachteile der PAK-Verfahren	9
2.3.4	Großtechnische Untersuchungen und Umsetzung von Verfahren zur Spurenstoffelimination mittels PAK in Deutschland und der Schweiz	10
2.4	Auswirkungen von PAK auf die Abwasserreinigung	12
2.4.1	Elimination von Spurenstoffen	12
2.4.2	Standardparameter	16
2.4.3	Einfluss von PAK auf die Eigenschaften des belebten Schlammes und den Schlammanfall	17
2.5	PAK-Rückhalt und -Nachweis	19
2.5.1	Rückhalt der PAK	19
2.5.2	PAK-Gehalte im Kläranlagenablauf	19
2.5.3	Nachweis von Pulveraktivkohle im Kläranlagenablauf	20
2.6	Mikroorganismen im Belebtschlammverfahren	22
2.6.1	Nutzung mikroskopischer Bilder zur Beurteilung der Biozönose	22
2.6.2	Typische Mikroorganismen im Belebtschlammverfahren	24
2.6.3	Mikroorganismen bei PAK-Dosierung	35
2.7	Nitrifikation im Belebtschlammverfahren	36
2.7.1	Fluoreszenz in situ Hybridisierung	37

<u>Verzeichnisse</u> <u>II</u>

2.7.2	Typische Nitrifikanten im Belebtschlammverfahren	40
2.7.3	Einfluss einer PAK Dosierung auf Nitrifikanten	44
2.8	Methoden zur Charakterisierung des DOCs	46
2.8.1	Adsorptionsanalyse	46
2.8.2	LC-OCD – Differenzierung der organischen Kohlenstofffraktionen	46
3 M	aterial und Methoden	48
3.1	Allgemeines	48
3.2	Versuchsanlage	48
3.2.1	eingesetzte PAK und PAK-Vorlage	49
3.2.2	Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel	50
3.3	Probenahme und Analytik	50
3.3.1	Probenahme, Probenvorbereitung und Probentransport	50
3.3.2	Untersuchungen der Spurenstoffe	51
3.3.2.1	Pharmaka und Korrosionsschutzmittel	52
3.3.2.2	Endokrin wirksame Substanzen	53
3.3.3	LC-OCD – Differenzierung der organischen Kohlenstofffraktionen	53
3.3.4	Untersuchungen der Standardparameter	54
3.3.5	Untersuchungen des belebten Schlammes	55
3.3.5.1	Schlammvolumen, Trockenrückstand und Glühverlust	55
3.3.5.2	Mikroskopische Bilder und Fluoreszenz in situ Hybridisierung	55
3.4	Nachweis von PAK durch Schwarzgradbestimmung	57
3.5	Bewertung der optimalen Dosierstelle	59
3.5.1	Vorbereitung und Durchführung der Adsorptionsversuche	60
3.5.2	Durchführung der Adsorptionsanalyse mit AdsAna	61
3.6	Einrichtung und Betrieb des Teststands zur Ermittlung von Abrasionserscheinungen durch PAK	62
3.7	Halbtechnische Untersuchungen	64
3.8	Vorversuche zur Fällmitteldosierung	65
3.9	Vorversuche zur Flockungshilfsmitteldosierung	66

4	Ergebnisse und Bewertung68
4.1	Bewertung der optimalen Dosierstelle
4.1.1	Adsorptionsanalyse – Anpassungsrechnung mit dem Computerprogramm AdsAna68
4.1.2	Bestimmung der Auswirkungen der Dosierstelle auf die Größenverteilung der DOC- Fraktionen durch LC-OCD
4.1.3	Zusammenfassende Bewertung der Untersuchungen zur optimalen Dosierstelle von PAK
4.2	Halbtechnische Untersuchungen75
4.2.1	Betriebseinstellungen und Begleitparameter über alle Versuchsphasen
4.2.2	Schlammproduktion und Absetzeigenschaften77
4.2.2.	1 Überschussschlammabzug und Schlammalter77
4.2.2.	2 Schlammvolumenindex
4.2.3	Abfiltrierbare Stoffe und Schwarzgrad
4.2.3.	1 Abfiltrierbare Stoffe
4.2.3.	2 Schwarzgrad80
4.2.4	Säurekapazität und Nährstoffe83
4.2.4.	1 Säurekapazität83
4.2.4.	2 Stickstoff
4.2.4.	3 Phosphor
4.2.5	Organische Verbindungen89
4.2.5.	1 CSB89
4.2.5.	2 DOC und SAK91
4.2.5.	3 LC-OCD – Differenzierung der organischen Kohlenstofffraktionen
4.2.6	Hellfeldmikroskopische Bilder und Fluoreszenz-In-Situ-Hybridisierung (FISH) 96
4.2.6.	1 Mikroskopische Bilder
4.2.6.	2 Fluoreszenz in situ Hybridisierung (FISH)
4.2.7	Spurenstoffe
4.2.7.	1 Spurenstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Versuchsanlage
4.2.7.	2 Prozentuale Spurenstoffeliminationen
4.2.7.	3 Vergleich der Ablaufkonzentrationen

<u>Verzeichnisse</u> <u>IV</u>

4.2.8	Zusammenfassende Bewertung der halbtechnischen Untersuchungen	122
4.3	Ermittlung von Abrasionserscheinungen durch PAK	123
4.4	Vorversuche zur Fällmitteldosierung	125
4.5	Vorversuche zur Flockungshilfsmitteldosierung	127
5 K	Kostenbetrachtung	131
5.1	Vorgehensweise	131
5.2	Grundlagen	131
5.2.1	Berechnungsmethode	131
5.2.2	Investitionen für eine Ausbaugröße von 100.000 E	132
5.2.3	Investitionen für eine Ausbaugröße von 250.000 E	133
5.2.4	Betriebs- und verbrauchsgebundene Kosten	134
5.3	Kostenanalyse	135
5.3.1	Jahreskosten	135
5.3.2	Kostenvergleich	137
5.3.2.1	Kostenvergleich der Modell- und Realanlagen	137
5.3.2.2	Kostenvergleich unter veränderten Bedingungen	139
5.4	Zusammenfassende Bewertung der Kostenbetrachtung	139
6 Z	usammenfassung und Fazit	141
7 L	iteraturverzeichnis	144
Anhan	g	159

<u>Verzeichnisse</u> <u>V</u>

# Verzeichnis der Bilder

Bild 2-1:	Verfahrensschema bei Anordnung einer separaten Adsorptionsstufe zur Spurenstoffelimination (KomS BW, 2016)	7
Bild 2-2:	Verfahrensschema bei einer direkten PAK-Dosierung vor einem Filter (KOMS BW, 2016)	8
Bild 2-3:	Verfahrensschema bei einer simultanen PAK-Dosierung (KOMS BW, 2016)	8
Bild 2-4:	Referenzskalen mit PAK in Aqua Dest "A250" (links) und PAK in KA-Ablauf "E250" (rechts) (MALMS et al., 2018)	21
Bild 2-5:	Bild a: reine PAK, Bild b: Aktivschlamm, Bild c und d: PAK in Aktivschlamm (WU et al., 2014)	36
Bild 2-6:	Ammonium- und Nitritoxidierende Bakterien in einer Probe eines Biofilms (OKABE et al., 1999)	39
Bild 3-1:	Verfahrensfließbild der PAK-Straße (oben) und der Referenzstraße (unten)	49
Bild 3-2:	FHM-Vorlage und Dosiereinrichtung	50
Bild 3-3:	Beispielskala zur Schwarzgradbestimmung mit Membranfiltern (hergestellt mit Abwasser der Referenzstraße bei einem AFS (ohne PAK) von 5,1 mg <sub>AFS</sub> /I, künstlich mit PAK versetzt)	59
Bild 3-4:	Kennzeichnung der Messstellen an der Laufradschaufel	63
Bild 3-5:	Vermessung der Laufradschaufel an den Messstellen "10 mm" (links) und "130 mm" (rechts) vor Versuchsbeginn	64
Bild 4-1:	Anteile der DOC-Fraktionen in den Abläufen der Denitrifikation, Nitrifikation und Nachklärung und Entwicklung der Anteile bei PAK- Dosierung – absolute Werte (PN 1)	71
Bild 4-2:	Anteile der DOC-Fraktionen in den Abläufen der Denitrifikation, Nitrifikation und Nachklärung und Entwicklung der Anteile bei PAK- Dosierung – prozentuale Werte (PN 1)	72
Bild 4-3:	Anteile der DOC-Fraktionen in den Abläufen der Denitrifikation, Nitrifikation und Nachklärung und Entwicklung der Anteile bei PAK- Dosierung – absolute Werte (PN 2)	73

<u>Verzeichnisse</u> VI

Bild 4-4:	Anteile der DOC-Fraktionen in den Abläufen der Denitrifikation, Nitrifikation und Nachklärung und Entwicklung der Anteile bei PAK- Dosierung – prozentuale Werte (PN 2)	71
Bild 4-5:	ISV in Referenz- und PAK-Straße sowie Temperatur über alle Versuchsphasen	
Bild 4-6:	Konzentrationen der AFS im Zu- und Ablauf beider Straßen über alle Versuchsphasen	. 79
Bild 4-7:	Vergleich zweier Filter zur Schwarzgradbestimmung: Ablaufprobe filtriert (rechts), korrespondierende Probe homogenisiert und filtriert (links)	. 81
Bild 4-8:	Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung im Abgleich zu AFS und ISV (PAK-Straße)	. 82
Bild 4-9:	Säurekapazität im Zu- und Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße	. 83
Bild 4-10:	NH <sub>4</sub> -N-Ablaufkonzentrationen in Referenz- und PAK-Straße, Boxplot- Diagramme	. 85
Bild 4-11:	NO <sub>2</sub> -N-Ablaufkonzentrationen in Referenz- und PAK-Straße, Boxplot- Diagramme	. 85
Bild 4-12:	NO <sub>3</sub> -N-Ablaufkonzentrationen in Referenz- und PAK-Straße, Boxplot- Diagramme	. 86
Bild 4-13:	N <sub>ges</sub> -Ablaufkonzentrationen in Referenz- und PAK-Straße, Boxplot- Diagramme	. 87
Bild 4-14:	oPO <sub>4</sub> -P- und P <sub>ges</sub> -Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße	. 88
Bild 4-15:	P <sub>ges</sub> - und oPO <sub>4</sub> -P-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße sowie Eliminationen (Boxplots)	. 89
Bild 4-16:	CSB-Konzentrationen im Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße und erreichte Eliminationen für CSB <sub>filt</sub> , CSB <sub>part</sub> und den CSB <sub>hom</sub>	. 90
Bild 4-17:	zusätzliche DOC- und SAK-Verringerung in der PAK-Straße	. 93
Bild 4-18:	Anteile der DOC-Fraktionen in den Abläufen der Referenz- und der PAK-Straße	. 96
Bild 4-19:	Mikroskopische Bilder von 2P (0 mg <sub>PAK</sub> /l)	. 97
Bild 4-20:	Mikroskop. Bilder von 3P (links) und 5P (rechts) (Phase I, 10 mg <sub>PAK</sub> /I)	. 97
Bild 4-21:	Mikroskop. Bilder von 7P (links) und 8P (rechts) (Phase II, 20 mg <sub>PAK</sub> /I)	. 98

<u>Verzeichnisse</u> <u>VII</u>

Bild 4-22:	Mikroskop. Bilder von 12P (links) und 14P (rechts) (Phase III.I, 30 mg <sub>PAK</sub> /I)
Bild 4-23:	Mikroskop. Bilder von 15P (Phase III.III, 30 mg <sub>PAK</sub> /I+FM+FHM)98
Bild 4-24:	Mikroskop. Bilder von 17P (links) und 18P (rechts) (Phase III.IV, 30 mg <sub>PAK</sub> /l+FM+FHM)
Bild 4-25:	Foto von 4P (links): Fädigkeit 3 mit leichter Überbrückung (Phase I, 10 mg <sub>PAK</sub> /I) und 14P (rechts): Fädigkeit 3 ohne Überbrückung (Phase III.I, 30 mg <sub>PAK</sub> /I), Skalierung 100 µm
Bild 4-26:	Foto von 5P (links): Fädigkeit 4 mit Überbrückung (Phase I, 10 mg <sub>PAK</sub> /I) und 8P (rechts): Fädigkeit 5 mit Überbrückung (Phase II, 20 mg <sub>PAK</sub> /I), Skalierung 100 µm
Bild 4-27:	Typ 021N (links) und Nocardioforme Actinomyceten (rechts) aus P1 (16.12.15): Skalierung 25 μm
Bild 4-28:	Fluoreszenzmarkierte ammoniumoxidierende (links außen 16.12.15: 0 mg <sub>PAK</sub> /l <sub>Zu</sub> und links mittig 20.06.17: 30 mg <sub>PAK</sub> /l <sub>Zu</sub> ) und nitritoxidierende Bakterien in den gleichen Proben (rechts mittig 16.12.15 und rechts außen 20.06.17), Proben aus der PAK-Straße
Bild 4-29:	Zulaufkonzentrationen der nachweisbaren Spurenstoffe im Zulauf über den gesamten Versuchszeitraum
Bild 4-30:	Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf beider Straßen bei $10 \text{ mg}_{PAK}/I_{Zu}$ (Phase I) in den Ablauf Nitrifikation der PAK-Straße, ohne Dosierung von FM und FHM, $n=7$ je Box, außer Diclofenac: $n=6$ je Box und BPA: $n=8$ je Box.
Bild 4-31:	Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf beider Straßen bei 20 mg $_{PAK}/I_{Zu}$ (Phase II) in den Ablauf Nitrifikation der PAK-Straße, ohne Dosierung von FM und FHM, n = 9 je Box, außer BPA: n = 6 je Box
Bild 4-32:	Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf beider Straßen bei $30~\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{I}_{\text{Zu}}$ (Phase III.I) in den Ablauf Nitrifikation der PAK-Straße, ohne Dosierung von FM und FHM, n = 8 je Box
Bild 4-33:	Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf beider Straßen bei $30~mg_{PAK}/I_{Zu}$ (Phase III.III) in den Ablauf Nitrifikation der PAK-Straße, mit Dosierung von FM und FHM in PAK-Straße, $n=4$ je Box außer BPA und DCF: $n=3$ je Box und Zulauf CBZ: $n=2$

<u>Verzeichnisse</u> <u>VIII</u>

Bild 4-34:	Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf beider Straßen bei $30~mg_{PAK}/I_{Zu}$ (Phase III.IV) in den Zulauf Nitrifikation der PAK-Straße, mit Dosierung von FM und FHM in PAK-Straße, n = 6 je Box
Bild 4-35:	Spurenstoffelimination für 1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Clarithromycin und Diclofenac (Mittelwerte, Minima und Maxima) über alle Versuchsphasen
Bild 4-36:	Spurenstoffelimination für Metoprolol, N4-Acetyl-Sulfamethoxazol, Sulfamethoxazol und Bisphenol A (Mittelwerte, Minima und Maxima) über alle Versuchsphasen
Bild 4-37:	Seitenansicht der Laufradschaufel (außen)
Bild 4-38:	Vermessung der Laufradschaufel an den Messstellen "10 mm" (links) und "130 mm" (rechts) nach Versuchsende
Bild 5-1:	Jahreskosten für die Ausbaugröße von 100.000 E
Bild 5-2:	Jahreskosten für die Ausbaugröße von 250.000 E
Bild 5-3:	Spezifische Kosten in Abhängigkeit der PAK-Dosis und Darstellung der Break-Even-Points für die Ausbaugröße von 100.000 E
Bild 5-4:	Spezifische Kosten in Abhängigkeit der Dosis und Darstellung der Break-Even-Points für die Ausbaugröße von 250.000 E

<u>Verzeichnisse</u> <u>IX</u>

# Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2-1:	Chronische Qualitätskriterien (Vorschläge nach OEKOTOXZENTRUM EAWAG (2017)), gesundheitliche Orientierungswerte (UBA, 2017) und allgemeine Vorsorgewerte nach UBA (2012) für eine Auswahl von Leitsubstanzen	4
Tabelle 2-2:	Vor- und Nachteile der verschiedenen PAK-Verfahren	9
Tabelle 2-3:	Großtechnische KA mit PAK-Dosierung in Baden-Württemberg (BW) (KOMS BW, 2016), Nordrhein-Westfalen (NRW) (KOMM.NRW, 2016) und der Schweiz (CH) (MICROPOLL, 2017)	1
Tabelle 2-4:	Eliminationen ausgewählter Spurenstoffe bei Einsatz von PAK, modifiziert nach CLAUSEN et al. (2014), und ergänzt um *	4
Tabelle 2-5:	Gram-positive und Gram-negative Bakterien aus einer Abwasserflocke (STOTTMEISTER, 2003; BLFW, 1999)	23
Tabelle 2-6:	Indikatorfunktionen von nicht-fadenförmigen Bakterien, Spirillen, Spirochäten und Bäumchenbakterien (BLFW, 1999; GERARDI, 2006)	26
Tabelle 2-7:	Betriebsbedingungen, die das Wachstum fädiger Mikroorganismen begünstigen, modifiziert nach GERARDI (2006), BLFW (1999), SCHADE und LEMMER (2002), LEMMER und POPP (1992), FERALCO (2018)	28
Tabelle 2-8:	Indikatorfunktion von ausgewählten Flagellaten (SEVIOUR und NIELSEN, 2010; BLFW, 1999)	31
Tabelle 2-9:	Indikator von Amöben (BLFW, 1999; SEVIOUR und NIELSEN, 2010)3	31
Tabelle 2-10:	Die Indikatorfunktion von Wimpertieren (BLFW, 1999; SEVIOUR und NIELSEN, 2010)	33
Tabelle 2-11:	Indikatorfunktion von Metazoen (BLFW, 1999; GERARDI, 2006; WEI et al., 2003)	35
Tabelle 2-12:	Wachstumsraten der Nitrifikanten (hier repräsentativ Nitrosomonas und Nitrobacter) in Abhängigkeit der Temperatur (GÖRNER und HÜBNER, 2002)	36
Tabelle 2-13:	empfohlene Mindestwerte für die Säurekapazität (SÖLTER und WEBER, 2000)	37
Tabelle 2-14:	Beispiele für Sonden zur Bestimmung von Nitrifikanten (MANSER et al., 2005a)	38

<u>Verzeichnisse</u> X

Tabelle 2-15:	Ammonium- und Nitritoxidierer (GERARDI, 2002; KOOPS und	
	POMMERENING-RÖSER, 2001; MANSER et al., 2005a; MANSER et al., 2005b; AOI et al., 2000; WAGNER et al., 2002)	
Tabelle 3-1:	Eigenschaften der PAK-Produkte Norit® SAE Super (SAES <sub>1</sub> und SAES <sub>2</sub> ) 49	
Tabelle 3-2:	Parameterumfang der untersuchten Spurenstoffe und Analytik	
Tabelle 3-3:	Analytik der Standardparameter54	
Tabelle 3-4:	Entnommene Proben zur Erstellung mikroskopischer Bilder und die Fluoreszenz in situ Hybridisierung	
Tabelle 3-5:	Probenahmestellen und PAK-Dosierung für die Adsorptionsanalysen 60	
Tabelle 3-6:	PAK-Konzentrationen für Isothermen-Stützpunkte61	
Tabelle 3-7:	Untersuchungszeiträume und dosierte Mengen (PAK-Straße)	
Tabelle 3-8:	FM-Dosierung innerhalb der Vorversuche	
Tabelle 3-9:	Versuchsdurchgänge der Vorversuche zur FM-Dosierung 66	
Tabelle 3-10:	Eingesetzte FHM in Versuchsreihe 1	
Tabelle 4-1:	Rohdaten der Schüttelversuche	
Tabelle 4-2:	Bestimmung der mittleren K-Werte für die vergleichende Adsorptionsanalyse	
Tabelle 4-3:	Ergebnisse der Adsorptionsanalyse mit gemittelten K-Werten (PN1) 69	
Tabelle 4-4:	Ergebnisse der Adsorptionsanalyse mit gemittelten K-Werten (PN2) 69	
Tabelle 4-5:	mittlere Zulaufvolumenströme zu beiden Straßen sowie Temperatur, pH- Wert und O <sub>2</sub> -Gehalte in den Nitrifikationsbecken	
Tabelle 4-6:	Mittlere TS-Gehalte und GV in den Belebungsbecken beider Straßen 76	
Tabelle 4-7:	ÜSS-Abzug und Schlammalter77	
Tabelle 4-8:	Mittelwerte sowie Standardabweichungen des ISV in der Referenz- und der PAK-Straße über die einzelnen Versuchsphasen	
Tabelle 4-9:	AFS-Konzentrationen und Eliminationen80	
Tabelle 4-10:	Schwarzgrad im Ablauf der PAK-Straße (Mittelwerte und Standardabweichungen)	
Tabelle 4-11:	Konzentrationen von Ammonium-Stickstoff (NH <sub>4</sub> -N) im Zu- und Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße sowie Eliminationen, Mediane84	

<u>Verzeichnisse</u> XI

Tabelle 4-12:	Konzentrationen von Gesamt-Stickstoff (N <sub>ges</sub> ) im Zu- und Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße sowie Eliminationen, Mediane8		
Tabelle 4-13:	CSB-Konzentrationen im Zulauf (Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen der CSB-Fraktionen)	89	
Tabelle 4-14:	Zusätzliche Entnahme der CSB-Konzentrationen in der PAK-Straße	91	
Tabelle 4-15:	mittlere DOC-Konzentrationen und Eliminationen	92	
Tabelle 4-16:	Mittelwerte des SAK <sub>254</sub> und Eliminationen	92	
Tabelle 4-17:	Anteile der DOC-Fraktionen in den Abläufen der Referenz- und der PAK-Straße, Messwerte in mg/l und %	95	
Tabelle 4-18:	Farbentwicklung des belebten Schlammes über alle Proben der PAK- Straße	97	
Tabelle 4-19:	Flockenmorphologie und Fädigkeit	. 101	
Tabelle 4-20:	identifizierte fädige Organismen und andere Bakterien und Einzeller, Phasen 0 bis II	. 104	
Tabelle 4-21:	identifizierte fädige Organismen und andere Bakterien und Einzeller, Phasen III.I bis III.IV	. 105	
Tabelle 4-22:	Protozoen und Metazoen im belebten Schlamm und weitere Merkmale	. 109	
Tabelle 4-23:	Fluoreszenz in situ Hybridisierung, Mittelwerte der VIT-Werte der Ammonium- und Nitritoxidierer	. 113	
Tabelle 4-24:	Abgleich der mittleren Ablaufkonzentrationen der PAK-Straße bei Dosierungen zwischen 10 und 30 mg <sub>PAK</sub> /I <sub>Zu</sub> mit den vorgeschlagenen JD-UQN nach OEKOTOXZENTRUM EAWAG (2017), dem GOW nach UBA (2017) und dem allgemeinen Vorsorgewert (VWa) nach UBA (2012)	. 122	
Tabelle 4-25:	Dicke der Laufradschaufel an definierten Messstellen vor Versuchsbeginn und nach Versuchsende	. 125	
Tabelle 4-26:	Ergebnisse der Vorversuche zur FM-Dosierung	. 127	
Tabelle 4-27:	Ergebnisse der FHM-Vorversuche (Vorauswahl der FHM)	. 128	
Tabelle 4-28:	Ergebnisse der FHM-Vorversuche (Auswahl des FHMs und der Dosierkonzentration)	. 130	
Tabelle 5-1:	Vergleich der Investitionen für die Ausbaugröße von 100.000 E	. 133	
Tabelle 5-2:	Vergleich der Investitionen für die Ausbaugröße von 250.000 E	. 134	
Tabelle 5-3:	Grundlagenwerte der betriebs- und verbrauchsgebundenen Kosten	. 135	

<u>Verzeichnisse</u> XII

<u>Verzeichnisse</u> XIII

# Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
AFS	Abfiltrierbare Stoffe	mg/l
AFSF	Adsorption-Flockung-Sedimentation-Filtration	
Aqua Dest	Über einen Mischbett-Ionenaustauscher deionisiertes Wasser	
BPA	Bisphenol A	
BSB <sub>5</sub>	Biochemischer Sauerstoffbedarf innerhalb von 5 Tagen	mg/l
$B_TS$	Schlammbelastung	$kg_{BSB5}/(kg_{TS}\cdot d)$
CBZ	Carbamazepin	
CLA	Clarithromycin	
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	mg/l
$CSB_fil$	Chemischer Sauerstoffbedarf (filtrierte Probe)	mg/l
$CSB_hom$	Chemischer Sauerstoffbedarf (homogenisierte Probe)	mg/l
DCF	Diclofenac	
DOC	dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)	mg/l
EDC	Endocrine disrupting chemicals	
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen	
FHM	Flockungshilfsmittel	
FISH	Fluorescence in situ hybdridization	
FM	Fällmittel	
GAK	Granulierte Aktivkohle	
GOW	gesundheitlicher Orientierungswert	μg/l
GV	Glühverlust	%
1H-BTA	1H-Benzotriazol	
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochauflösende Flüssigchromatographie)	
HPLC-MS	HPLC mit Massenspektrometrie-Detektion	
HRT	Hydraulic Retention Time	
HtK	Halbtechnische Kläranlage hier: HtK Neuss des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV)	
IAST	Ideal Adsorbed Solution Theory	
IBC	Intermediate Bulk Container	
ISA	Institut für Siedlungswasserwirtschaft	
ISV	Schlammvolumenindex	ml/g
JAM	Jahresabwassermenge (Q <sub>a</sub> )	Mio. m³

<u>Verzeichnisse</u> XIV

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
JD-UQN	Jahresdurchschnitt-Umweltqualitätsnorm	μg/l
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen	
LC-OCD	Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection	
MAR-FIS	Mikroautoradiographie – Fluoreszenz in situ Hybridisierung	
MBR	Membranbioreaktor	
MCRT	Mean Cell Residence Time	
MET	Metoprolol	
MS	Massenspektrometrie	
n	Anzahl Messwerte	
N4AcSMX	N4-Acetyl-Sulfamethoxazol	
NH <sub>4</sub> -N	Ammoniumstickstoff	mg/l
NO <sub>2</sub> -N	Nitritstickstoff	mg/l
$NO_3$ -N	Nitratstickstoff	mg/l
$P_{ges}$	Gesamtphosphor	mg/l
PAK	Pulveraktivkohle	
PN	Probenahme	
PNA	Peptidnukleinsäure	
PNEC	Predicted no effect concentration	
rRNA	Ribosomale Ribonukleinsäure	
SBR	Sequencing Batch Reactor	
$SAK_{254}$	Spektraler Adsorptionskoeffizient bei 254 nm	$m^{-1}$
SMX	Sulfamethoxazol	
SPE	Festphasenextraktion (von engl. solid phase extraction)	
SV	Schlammvolumen	ml/l
Т	Temperatur	°C
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff	mg/l
TR	Trockenrückstand	g/l
TS	Trockensubstanz	g/l
t <sub>TS</sub>	Schlammalter	d
ÜSS	Überschussschlamm	
VSV	Vergleichsschlammvolumen	ml/l
VWa	Allgemeiner Vorsorgewert	μg/l

### 1 Einleitung und Projektziele

Die Befunde organischer Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt sind in den letzten Jahren, unter anderem aufgrund der Weiterentwicklung der Analysenmethoden, stark gestiegen. Einige Spurenstoffe weisen eine hohe Persistenz und/oder Toxizität auf und können in konventionell betriebenen kommunalen Kläranlagen nicht vollständig entfernt werden.

Zur gezielten Entfernung von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser wurden in den letzten Jahren weitergehende Verfahren großtechnisch umgesetzt. Ein verfahrenstechnischer Ansatz liegt dabei in der Adsorption von Spurenstoffen durch den Einsatz von Aktivkohle, wie Pulveraktivkohle (PAK) oder granulierte Aktivkohle. Auf kommunalen Kläranlagen, die zur Elimination von organischen Spurenstoffen PAK einsetzen, erfolgt die Zugabe der PAK bislang vorwiegend in eine der biologischen Stufe nachgeschaltete Adsorptionsstufe. Dabei kommt häufig das Adsorption-Flockung-Sedimentation-Filtration-Verfahren (AFSF-Verfahren) zur Anwendung. Ein alternatives Verfahren stellt die simultane PAK-Dosierung in die biologische Reinigungsstufe dar. Diese Variante kann durch vergleichsweise geringe bauliche Veränderungen in ein bestehendes Abwasserreinigungsverfahren integriert werden, benötigt aber für die gleiche Spurenstoff-Eliminationsleistung höhere PAK-Dosierungen als das AFSF-Verfahren.

Das Verfahren der simultanen PAK-Dosierung wurde auf der halbtechnischen Versuchskläranlage (HtK) des Landesamts für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV) in Neuss anhand von zwei parallel betriebenen Versuchsstraßen (PAK- und Referenzstraße) untersucht.

Bei den Untersuchungen wurde ermittelt, welche PAK-Dosis notwendig ist, um ähnliche Eliminationen wie beim AFSF-Verfahren zu erreichen und welche Auswirkungen die Wahl der Dosierstelle auf die Spurenstoffelimination sowie die Einbindung der PAK in den belebten Schlamm hat.

Neben einer weitgehenden Spurenstoffelimination ist eine Aufrechterhaltung der Reinigungsleistung hinsichtlich der Elimination von Kohlenstoff und Nährstoffen wesentlich. In diesem
Zusammenhang wurden die Auswirkungen der PAK-Dosierung auf die Biozönose des belebten Schlammes (mikroskopische Bilder) und die erreichten Ablaufwerte untersucht. Ein
Schwerpunkt lag dabei auf der Untersuchung der Auswirkungen von PAK auf die Nitrifikationsleistung bzw. die Nitrifikanten. Des Weiteren wurde ermittelt, ob durch den Einsatz von
PAK Abrasionserscheinungen an bspw. Pumpenbauteilen zu erwarten sind.

Zur Ermittlung, ob und unter welchen Randbedingungen das Verfahren der simultanen PAK-Dosierung im Vergleich zum AFSF-Verfahren wirtschaftlich interessant sein kann, erfolgte ein Kostenvergleich der beiden Verfahren.

### 2 Stand des Wissens

# 2.1 Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt – Ausgangssituation und Zielsetzung

In den letzten Jahren sind die Befunde der in der aquatischen Umwelt nachweisbaren organischen Spurenstoffe anthropogenen Ursprungs (Pharmaka, Industrie- und Haushaltschemikalien, Pestizide, Kosmetika, Zusatzstoffe in Nahrungsmitteln, Hormone etc.) stark gestiegen. Begründet liegt dies vor allem in den modernen Analysemethoden, die es ermöglichen, extrem niedrige Stoffkonzentrationen im Bereich von Nano- bis Pikogramm pro Liter zu bestimmen.

Einige Spurenstoffe weisen eine hohe Persistenz und/oder Toxizität auf und können in kommunalen Kläranlagen nicht vollständig entfernt werden. Bereits in geringen Konzentrationen haben die Stoffe teilweise einen erheblichen Einfluss auf die aquatische Umwelt (ABEGGLEN und SIEGRIST, 2012); sie können unter anderem das Wachstum und die Fortpflanzung aquatischer Lebewesen beeinflussen, das Nervensystem schädigen und zu einer Hemmung der Photosynthese bei Algen führen (ABEGGLEN und SIEGRIST, 2012). Als Haupteintragspfade gelten Kläranlagen, jedoch auch diffuse Quellen (Landwirtschaft), undichte Kanäle, Deponien und industrielle Quellen (METZGER et al., 2015; ABEGGLEN und SIEGRIST, 2012). In Abhängigkeit des Spurenstoffes ist bereits in einigen kommunalen Kläranlagen ein hoher Abbau nachweisbar (z.B. Ibuprofen) (VIERING et al., 2015); schwer abbaubare Spurenstoffe werden jedoch nicht oder unzureichend abgebaut (ABEGGLEN und SIEGRIST, 2012). In Untersuchungen von METZGER et al. (2012) wurde ermittelt, dass die meisten identifizierten Industriechemikalien im Ablauf einer Nachklärung in Konzentrationen von 0–0,1 μg/l und 0,1–1,0 μg/l vorlagen, während Arzneimittelrückstände in höheren Konzentrationen im Bereich 0,1–1,0 μg/l und 1,0–10,0 μg/l (≙ 1.000 bis 10.000 ng/l) ermittelt wurden.

Aktuell existieren in Deutschland noch keine Grenzwerte für Spurenstoffe im Kläranlagenablauf. Für einen Großteil der Spurenstoffe gibt es bislang auch keine Umweltqualitätsnormen (UQN). Die Europäische Union legte zwar im Jahr 2008 für 33 Schadstoffe ("prioritäre Stoffe") UQN für die chemische Beschaffenheit von Fließgewässern fest, die auch in die Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (OGewV) aufgenommen wurden, jedoch beinhaltet die Liste bisher bspw. keine Pharmaka. Um dennoch eine Bewertung der erreichten Ablaufkonzentrationen, bspw. nach Implementierung einer Stufe zur gezielten Spurenstoffelimination, vornehmen zu können, lassen sich die substanzspezifischen Vorschläge für chronische Qualitätskriterien als zulässige durchschnittliche Jahreskonzentration (JD-UQN) vom OEKOTOXZENTRUM EAWAG (2017), der "allgemeine Vorsorgewert (VWa)" (UBA, 2012) und, wo vorhanden, der "gesundheitliche Orientierungswert (GOW)" nach UBA (2017) heranziehen. Beim VWa und dem GOW handelt es sich um trinkwasserspezifische Bewertungskriterien. Die JD-UQN ist ein besonders relevanter Vergleichswert für die Bewertung von Kläranla-

genemissionen bzw. kontinuierliche Einträge von Spurenstoffen in Gewässer (OEKOTOXZENTRUM EAWAG, 2017), da er die direkte Risikoabschätzung auf Wasserorganismen ermöglicht. Dem Vorfluter eine geringere Hintergrundbelastung unterstellt, ergibt sich dort durch den Verdünnungseffekt eine geringere Stoffkonzentration als im Kläranlagenablauf, wobei der Verdünnungseffekt je nach Anteil des Kläranlagenablaufs an der Gesamtwassermenge des Vorfluters variieren kann. Überschreiten die Konzentrationen im Kläranlagenablauf die in Tabelle 2-1 dargestellten Konzentrationen in Höhe der vorgeschlagenen JD-UQN, führt dies also nicht zwangsläufig zu einer Überschreitung der vorgeschlagenen JD-UQN im Gewässer. Im Sinne eines immissionsbasierten Ansatzes, bspw. bei der Nutzung einer oberflächengewässergestützen Trinkwassergewinnung, gilt die Zielsetzung in NRW, im Gewässer eine max. Konzentration von 0,1 µg/l (entsprechend der VW<sub>a</sub>) pro Spurenstoff nicht zu überschreiten und die stoffspezifischen PNEC-Werte zu unterschreiten (MKULNV NRW, 2014; KOM-M NRW, 2016).

Im Gegensatz zum immissionsbasierten Ansatz, wird beim emissionsbasierten Ansatz das Erreichen des Reinigungsziels durch Sicherstellung einer 80 %igen Elimination als Jahresmittel bezogen auf die Gesamtkläranlage für ausgewählte Indikatorsubstanzen sowie durch die Vorgabe einer zu behandelnden Abwassermenge überprüft. Gemäß KOM-M NRW (2016) vorgeschlagene Indikatorsubstanzen sind fett gedruckt in Tabelle 2-1 dargestellt. Die Liste der zu untersuchenden Indikatorsubstanzen ist mit der zuständigen Behörde abzustimmen; ggf. ist das Erweitern der Liste um weitere Substanzen sinnvoll, oder, falls Indikatorsubstanzen nur in geringen Konzentrationen vorliegen, der Austausch einzelner Parameter mit geeigneteren. (KOM-M NRW, 2016)

Tabelle 2-1: Chronische Qualitätskriterien (Vorschläge nach OEKOTOXZENTRUM EAWAG (2017)), gesundheitliche Orientierungswerte (UBA, 2017) und allgemeine Vorsorgewerte nach UBA (2012) für eine Auswahl von Leitsubstanzen

	Substanz	Vorschläge Chronisches Qualitätskriterium (JD-UQN) in µg/l	Gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) in µg/l	Allgemeiner Vorsorgewert (VW <sub>a</sub> ) in µg/l
	Carbamazepin	2,0	0,3	≤ 0,1
	Diclofenac	0,05	0,3	≤ 0,1
k K	Metoprolol	8,6	-	≤ 0,1
Pharmaka	Sulfamethoxazol	0,6	-	≤ 0,1
Ph	N-Acetyl- Sulfamethoxazol	-	-	≤ 0,1
	Clarithromycin	0,12	-	≤ 0,1
	Diazepam	-	-	≤ 0,1
Hormone	17-alpha- Ethinylestradiol	3,7*10 <sup>-5</sup>	-	≤ 0,1
	17-beta-Estradiol	4,0*10 <sup>-4</sup>	-	≤ 0,1
Ĭ	Estron	3,6*10 <sup>-3</sup>	-	≤ 0,1
Industrie chemikalien	Nonylphenol	0,043	-	≤ 0,1
	Octylphenol	-	-	≤ 0,1
	1H-Benzotriazol	19	3,0	≤ 0,1
	Bisphenol A (BPA)	0,24	-	≤ 0,1

Eine gezielte Spurenstoffelimination kann durch die Implementierung zusätzlicher Verfahrensstufen mittels chemischer Oxidation (Ozonung, AOPs, UV-Bestrahlung), Sorption an Adsorbentien (PAK, GAK) oder Stofftrennung durch sogenannte "dichte" Membranen (Nanofiltration, Umkehrosmose) erfolgen. Im Folgenden wird die Sorption an Aktivkohle näher erläutert.

### 2.2 Aktivkohleadsorption

Aktivkohlen sind auf Kohlenstoff basierende, poröse, speziell hergestellte Adsorbentien. Sie werden beispielsweise aus Holz bzw. Holzkohle, Torf, Steinkohle, Braunkohlekoks, Fruchtschalen oder -kernen erzeugt, die thermisch oder chemisch aktiviert werden, um die typische poröse Struktur mit einer inneren Oberfläche von 500 bis 1.500 m²/g zu erzeugen. Durch ihre große spezifische Oberfläche sind Aktivkohlen besonders gut geeignet, eine Vielzahl von Spurenstoffen zu entfernen. (FRANK et al., 2015; PFI, 2013; GIMBEL, 2004)

Bei den in der Abwasserreinigung eingesetzten Aktivkohlen wird entsprechend ihrer Partikelgröße und -form zwischen der feinpartikulären, aufgemahlenen PAK und der (natur)kornför-

migen GAK unterschieden. Zur Bezeichnung eines Produktes als PAK müssen gemäß DIN EN 12903:2003-08 95 % des Massenanteils eine Korngröße < 150 μm aufweisen. Handelsübliche Pulveraktivkohlen besitzen üblicherweise eine mittlere Korngröße von 10–50 μm (KOMS BW, 2016).

Die Reinigung des Abwassers mit Aktivkohle erfolgt durch Adsorption, der Anlagerung eines Stoffes an einem Adsorbens (hier die Aktivkohle). Bei diesem Prozess diffundieren Moleküle aus der flüssigen Phase in das Innere der Aktivkohlepartikel und adsorbieren dort. Aktivkohle adsorbiert dabei nicht selektiv, sondern eine große Anzahl an Verbindungen. Neben bspw. Spurenstoffen adsorbiert die Aktivkohle ebenfalls weitere Verbindungen (CSB, TOC und DOC), sodass eine Konkurrenzsituation zwischen den genannten Gruppen besteht. Idealerweise wird die Aktivkohle aus diesem Grund daher nach einer Nachklärung in den Prozess eingebracht, sodass bereits ein weitreichender Abbau der biologisch leicht abbaubaren Verbindungen erfolgen konnte und diese nicht mehr in Konkurrenz zu den Spurenstoffen stehen. (ABEGGLEN und SIEGRIST, 2012)

Die Adsorptionskapazität beschreibt die Masse an Stoffen oder Stoffgemischen, die eine Aktivkohle unter gegebenen Bedingungen maximal aufnehmen kann. Sie wird häufig durch die Adsorptionsisotherme beschrieben, die den Gleichgewichtszustand zwischen der Konzentration der in Lösung verbleibenden Substanzen und der Menge der adsorbierten gleichen Substanzen am Ende der Adsorption angibt (FRANK et al., 2015). Die maximal mögliche Aufnahme (Beladung) einer Aktivkohle hängt von der Größe der inneren Oberfläche, der Porenstruktur und der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche ab. Bezüglich der Eigenschaften des Adsorbats spielen Molekülgröße, Löslichkeit, Polarität, Hydrophilie sowie die Substituenten (funktionelle Gruppe) die größte Rolle. In der Regel steigt die Adsorbierbarkeit eines Stoffes mit abnehmender Löslichkeit, geringer Polarität und höherer Hydrophobie. (CLARA, 2004)

Der zeitliche Ablauf der Adsorption bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes wird als Adsorptionskinetik bezeichnet. Aufgrund des geringeren Korndurchmessers weist PAK eine bessere Adsorptionskinetik auf als GAK (KÜMMEL und WORCH, 1990).

### 2.3 Aktivkohle in der weitergehenden Abwasserreinigung

Wird Aktivkohle in Form von GAK zur Spurenstoffelimination eingesetzt, erfolgt dies durch Einbau der GAK als Filtermaterial in einen oder mehrere, der biologischen Stufe nachgeschaltete(n), Raumfilter. Die Verfahrenstechnik wurde umfangreich durch bspw. BORNEMANN et al. (2012), BENSTÖM et al. (2014), und BENSTÖM (2017) untersucht und ist nicht Thema dieses Berichtes.

Die Anwendung von PAK hat im Vergleich zur GAK den Vorteil, dass die frische PAK gezielt, bzw. der Abwassersituation angepasst, zugegeben werden kann. Dabei kann die Dosierung

der PAK entweder direkt in die Belebung (simultane Dosierung) erfolgen oder in einer der Belebungsstufe nachgeschalten Verfahrensstufe.

Im Folgenden werden die verschiedenen Verfahrensoptionen einer weitergehenden Abwasserreinigung mittels PAK erläutert.

#### 2.3.1 Nachgeschaltete Verfahren mit PAK

#### PAK-Dosierung in eine separate Adsorptionsstufe (AFSF-Verfahren):

Bei diesem, der biologischen Stufe nachgeschalteten, Verfahren werden die Prozesse der Adsorption, Flockung, Sedimentation und Filtration kombiniert, weshalb es als AFSF-Verfahren bezeichnet wird. Die Adsorptionsstufe besteht aus einem Kontaktreaktor und einem Sedimentationsbecken, dem eine Filtration nachgeschaltet ist (Bild 2-1). Das Verfahren wurde erstmals im Jahr 1990 auf der Kläranlage Albstadt-Eblingen realisiert (RUMMLER und HARMJANßEN, 2014). Die PAK wird in den Kontaktreaktor dosiert und nach einer bestimmten Kontaktzeit (i.d.R. 15 bis 30 min (METZGER und KAPP, 2008) oder 10 bis 30 min (LÖWENBERG et al., 2006)) durch Sedimentation im Sedimentationsbecken vom gereinigten Abwasser abgetrennt. Aber auch höhere Kontaktzeiten von 30 bis 60 Minuten (RÖßLER und METZGER, 2014) wurden realisiert. Zur besseren Ausnutzung der Adsorptionskapazität wird ein Teil des abgesetzten Kohleschlamms als Rücklaufkohle in das Kontaktbecken zugeführt; der andere Teil wird als Überschusskohle nach dem Gegenstromprinzip in das Belebungsbecken zurückgeführt, um die restliche Adsorptionskapazität der Aktivkohle auszunutzen. Somit ist eine Abkopplung der Aufenthaltszeit der PAK von der des Abwassers möglich; im Idealfall erfolgt eine Kreislaufführung der PAK bis zu dem Zeitpunkt einer nahezu vollständigen Beladung, wodurch der Einsatz frischer PAK gesenkt werden kann. Der Abzug von Überschusskohle erfolgt über den Abzug des Überschussschlamms (ÜSS) aus der Nachklärung. (MENZEL, 1997; METZGER, 2010a)

Zur besseren Abscheidung der Aktivkohle im Sedimentationsbecken werden Fäll- und/oder Flockungshilfsmittel (meist Eisensalze und organische Polyelektrolyte (PLATZ, 2015a)) in den Kontaktreaktor dosiert. Die dem Sedimentationsbecken nachgeschaltete Filtrationsstufe (Flockungsfiltration) soll einen weitreichenden Rückhalt der PAK sicherstellen. Die Abtrennung feiner PAK-Partikel kann ggf. durch eine weitere Dosierung von Flockungshilfsmitteln (FHM) vor der Flockungsfiltration verbessert werden. An dieser Stelle besteht auch die Möglichkeit einer Nachdosierung von PAK zur Erhöhung der Reinigungsleistung (PLATZ, 2015a). Bei Rückspülung des Filters kann die abgetrennte PAK mit den weiteren abfiltrierbaren Stoffen (AFS) entweder in das Belebungsbecken oder den Kontaktreaktor rückgeführt werden.

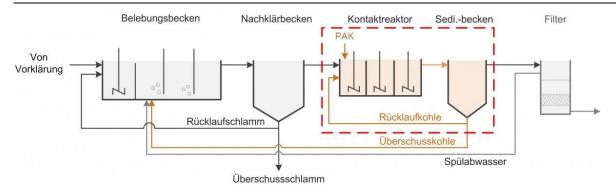


Bild 2-1: Verfahrensschema bei Anordnung einer separaten Adsorptionsstufe zur Spurenstoffelimination (KoMS BW, 2016)

Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens ist die günstigere Abwassermatrix des biologisch behandelten Abwassers im Vergleich zu der des Rohabwassers und damit eine bessere Ausnutzung der Adsorptionsplätze der Aktivkohle für die Sorption organischer Mikroverunreinigungen (ZWICKENPFLUG et al., 2010), sodass bereits mit vergleichsweise geringen Aktivkohlemengen von 10–20 mg<sub>PAK</sub>/I eine Vielzahl organischer Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser entfernt werden kann. Der Nachteil liegt im erheblichen bautechnischen Aufwand zur Implementierung des Verfahrenskonzeptes und dem hohen Platzbedarf. Das Verfahren wurde bereits vielfach großtechnisch umgesetzt (siehe Kapitel 2.3.4), wobei die Umsetzung in der Regel nur auf Kläranlagen erfolgt, die bereits eine Filtrationsstufe besitzen.

#### **PAK-Dosierung vor einem Filter:**

Ein, ebenfalls der biologischen Stufe nachgeschaltetes, Verfahren stellt die PAK-Dosierung vor einem Filter oder in den Überstand einer Flockungsfiltration dar (Bild 2-2). Der Überstand der abwärtsdurchströmten Flockungsfiltration fungiert dabei als primärer Kontaktraum. Die PAK-Abtrennung erfolgt durch die Filtration, wobei für den Aufbau abtrennbarer Flocken die Dosierung von FHM in den Filter erfolgen muss (METZGER, 2010a). Die Einlagerung der PAK im Filterbett bewirkt eine weitere Adsorption von Spurenstoffen, wobei sich die Spurenstoffelimination während eines Filterlaufs durch Akkumulation nicht vollständig erschöpfter PAK im Filterbett verbessert (ALTMANN et al., 2015). Bei Rückspülung des Filters wird die PAK mit dem Spülwasser und weiteren AFS in die biologische Reinigungsstufe rückgeführt und in den belebten Schlamm eingebaut. Dabei wird die restliche Adsorptionskapazität der PAK ausgenutzt, und der Verbrauch frischer PAK kann gesenkt werden. Die Ausschleusung der PAK erfolgt mit dem ÜSS-Abzug. (METZGER, 2010a)

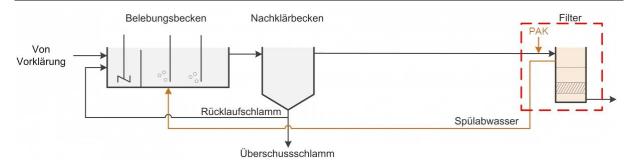


Bild 2-2: Verfahrensschema bei einer direkten PAK-Dosierung vor einem Filter (KomS BW, 2016)

Da auf vielen großen Kläranlagen bereits eine Filtrationsstufe (ursprünglich zur weitergehenden Phosphorentfernung) vorhanden ist, stellt das Verfahren eine vergleichsweise einfache Möglichkeit dar, jene Kläranlagen auf eine Spurenstoffelimination umzurüsten (METZGER, 2010a; ALTMANN et al., 2015). Großtechnische Untersuchungen wurden bspw. auf der ARA Kloten/Opfikon (Schweiz) (BÖHLER et al., 2011) sowie auf der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen (BORNEMANN et al., 2012) durchgeführt.

#### 2.3.2 Simultanes Verfahren

#### Simultane PAK-Dosierung in die biologische Stufe

Bei der simultanen PAK-Dosierung wird die PAK direkt in die biologische Stufe eingebracht (Bild 2-3). Dabei erfolgt die Dosierung in der Regel in die Nitrifikationszone des Belebungsbeckens, das als Kontaktbecken fungiert und innerhalb dessen der Einbau der PAK in den belebten Schlamm erfolgt; die Adsorption der Spurenstoffe findet also simultan zum biologischen Abbau statt. Das in der Nachklärung sedimentierte Kohle-Schlamm-Gemisch wird einerseits mit dem ÜSS aus dem System ausgeschleust und andererseits über den Rücklaufschlamm in den Zulauf der Belebungsstufe geführt, sodass eine weitere Beladung der PAK erfolgen kann.

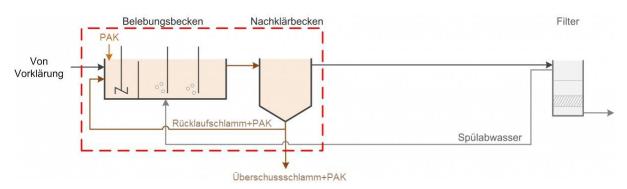


Bild 2-3: Verfahrensschema bei einer simultanen PAK-Dosierung (KOMS BW, 2016)

Problematisch sind bei dieser Verfahrensvariante die konkurrierenden Abwasserbestandteile (PFI, 2013); besonders niedrigmolekulare organische Bestandteile (beispielsweise DOC)

weisen eine hohe Konkurrenz zu Spurenstoffen auf (STREICHER et al., 2016; LUO et al., 2014). Dies führt zu einem höheren Bedarf an Aktivkohle (zwischen 20 und 50 mg<sub>PAK</sub>/l) und somit zu höheren Betriebskosten (PFI, 2013; STREICHER et al., 2016; LUO et al., 2014). Vorteilhaft ist bei der simultanen Dosierung, dass nur geringe Umbaumaßnahmen notwendig sind, um eine Spurenstoffentfernung in den Prozess zu integrieren (CHRIST und MITSDOERFFER, 2013).

Im Rahmen eines Pilotversuchs wurde das Verfahren auf der ARA Flos in Wetzikon (Schweiz) untersucht (FRANK et al., 2015). Des Weiteren wurden halbtechnische Untersuchungen auf der ARA Schönau (Schweiz) (RÖßLER und METZGER, 2015) sowie der halbtechnischen Versuchskläranlage auf dem Gelände des Klärwerks Düsseldorf-Süd durchgeführt (PEHL et al., 2014). Untersuchungen des Verfahrens werden aktuell auch auf dem Technikum der Emschergenossenschaft durchgeführt, wobei das Verfahren der simultanen PAK-Dosierung mit der PAK-Dosierung in eine separate Adsorptionsstufe vergleichend betrachtet wird (EVERS et al., 2017). Im Gegensatz zum Projekt SimPAK liegen die Schwerpunkte des Projektes vor allem auf der Ermittlung der Auswirkungen der PAK auf die nachfolgenden Prozessstufen. Dabei wird der Einfluss der PAK auf Faulung und Entwässerung geklärt und gleichzeitig mögliche Desorptionsvorgänge der Spurenstoffe in der Schlammfaulung überprüft. Ein weiteres Ziel ist die Bilanzierung der Spurenstoffe, der PAK und des Energiegehaltes über alle relevanten Prozessstufen der Anlage.

#### 2.3.3 Vor- und Nachteile der PAK-Verfahren

In Tabelle 2-2 werden Vor- und Nachteile der verschiedenen PAK-Verfahren gegenübergestellt.

Tabelle 2-2: Vor- und Nachteile der verschiedenen PAK-Verfahren

AFSF-Verfahren  + hohe Eliminationsgrade (von Arznei- u. Kontrastmitteln)¹ + große Betriebsstabilität² + günstige Abwassermatrix¹  PAK-Dosierung vor einem Filter  + einfache Integration bei KA mit Filter im Bestand²  + kein zusätzlicher bautechnischer Aufwand → Implementierung im Bestand¹  + Verbesserung der Schlamm-  + hohe Eliminationsgrade (von Arznei- u. Kontrastmitteln)¹ - bautechnischer Aufwand³ - hoher Platzbedarf³  - geringere Eliminationen¹  - geringere Eliminationen⁴ - PAK im Ablauf der KA bei unzureichendem Rückhalt von PAK in Nachklärung → Filter nachschalten⁵ - PAK adsorbiert auch organische		Verfahren	Vorteile	Nachteile	
- geringere Eliminationen <sup>4</sup> - pAK im Ablauf der KA bei unzureichendem Rückhalt von PAK in Nachklärung Bestand <sup>1</sup> - PAK in Nachklärung → Filter nachschalten <sup>5</sup> - PAK adsorbiert auch organische	geschaltet	AFSF-Verfahren	Arznei- u. Kontrastmitteln) <sup>1</sup> + große Betriebsstabilität <sup>2</sup>		
+ kein zusätzlicher bautechnischer Aufwand → Implementierung im Bestand¹ + Verbesserung der Schlamm-  - PAK im Ablauf der KA bei unzureichendem Rückhalt von PAK in Nachklärung → Filter nachschalten⁵ - PAK adsorbiert auch organische	nach		+ einfache Integration bei KA mit Filter im Bestand <sup>2</sup>	- geringere Eliminationen <sup>1</sup>	
	simultan		bautechnischer Aufwand → Implementierung im Bestand <sup>1</sup>	<ul> <li>PAK im Ablauf der KA bei unzureichendem Rückhalt von PAK in Nachklärung</li> <li>→ Filter nachschalten<sup>5</sup></li> </ul>	

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup>METZGER (2010a); <sup>2)</sup>KOMS BW (2016); <sup>3)</sup>KAPP (2007); <sup>4)</sup>BÖHLER et al. (2012); <sup>5)</sup>PLATZ (2015a);

<sup>6)</sup>Zwickenpflug et al. (2010)

Die Anwendung von Aktivkohle zur Abwasserreinigung hat keine negativen Auswirkungen auf empfindliche Wasserlebewesen, wie östrogene Aktivität, Fisch- oder Algentoxizität (GÜNTHERT, 2013).

# 2.3.4 Großtechnische Untersuchungen und Umsetzung von Verfahren zur Spurenstoffelimination mittels PAK in Deutschland und der Schweiz

Großtechnische Untersuchungen zur Spurenstoffelimination werden in Nordrhein-Westfalen (NRW) und Baden-Württemberg (BW) sowie der Schweiz bereits seit einigen Jahren durchgeführt. Einige Anlagen wurden bereits großtechnisch zur Implementierung einer vierten Reinigungsstufe umgesetzt. Abgesehen von den Anlagen, auf denen der Einsatz von PAK erfolgt, handelt es sich auch um Anlagen, auf denen GAK eingesetzt wird oder auf denen oxidative Verfahren zum Einsatz kommen.

Die in Deutschland durchgeführten Maßnahmen unterliegen bislang keinen gesetzlichen Verpflichtungen, sondern wurden bzw. werden für politische Ziele, wie bspw. Gewässerschutz und Nachhaltigkeit oder mit dem Ziel einer weiteren CSB-Reduktion (Abwasserabgabefreiheit), umgesetzt (GÜNTHERT, 2013). Dabei wurden und werden Maßnahmen für Planung, Bau und Betrieb einer vierten Reinigungsstufe durch Fördermittel mitfinanziert, wodurch Anreize geschafft wurden, den Ausbau von Anlagen voranzutreiben. In der Schweiz bestehen seit Änderung der Schweizer Gewässerschutzverordnung (in Kraft seit dem 1. Januar 2016) konkretere Anforderungen: die Verordnung sieht vor, dass u.a. Anlagen ab 80.000 angeschlossenen Einwohnern eine Stufe zur Spurenstoffelimination installieren (GSchV, 2017).

Großtechnisch wurden in Baden-Württemberg ausschließlich adsorptive Verfahrensstufen (unter Einsatz von PAK oder GAK) zur Spurenstoffelimination implementiert, wobei die meisten Anlagen nach dem AFSF-Verfahren betrieben werden. In Nordrhein-Westfalen wurden bislang (neben einer PAK-Anlage) hauptsächlich GAK-Anlagen oder Ozonungsanlagen umgesetzt. In der Schweiz werden bisher eine PAK- und eine Ozonierungsanlage betrieben. In Tabelle 2-3 sind die realisierten PAK-Anlagen, die bereits in Betrieb sind, näher spezifiziert.

Weitere Anlagen befinden sich in der Planungs- oder Bauphase. Während in Baden-Württemberg weiterhin ausschließlich adsorptive Verfahrens zur Spurenstoffelimination vorgesehen sind, werden in NRW und der Schweiz PAK-, GAK- und Ozonungsanlagen (oder Kombinationen) realisiert.

Bei den sich aktuell in Planung oder Bau befindlichen Anlagen zur Spurenstoffelimination, bei denen PAK zur Anwendung kommen, handelt es sich gemäß MICROPOLL (2017) um folgende Anlagen:

- KA Barntrup (NRW): PAK + Fuzzyfilter (in Planung)
- GKW Wendlingen am Neckar (BW): PAK + Sedimentation + Tuchfiltration (im Bau)

- KA Karlsruhe (BW): PAK + Sedimentation + Sandfiltration (in Planung)
- KA Thunersee (CH): PAK + Sedimentation + Sandfiltration (im Bau)
- KA Flos, Wetzikon (CH): PAK direkt in die Biologie (in Planung)
- STEP de Vidy, Lausanne (CH): Kombination Ozon + PAK (+Lamellenabscheider) + Sandfiltration (in Planung)
- KA ProRheno, Basel (CH): Kombination Ozon + PAK + Sandfiltration (in Planung)
- KA Schönau, Cham (CH): PAK auf Filter (optional Dosierung in Biologie) (in Planung)
- KA Fehraltorf (CH): PAK + Sedimentation + Sandfiltration (in Planung)
- KA Flawil-Oberglatt (CH): PAK + Sedimentation + Sandfiltration (in Planung)
- KA Untermarch (CH): PAK auf Filter

Tabelle 2-3: Großtechnische KA mit PAK-Dosierung in Baden-Württemberg (BW) (KoMS BW, 2016), Nordrhein-Westfalen (NRW) (KoMM.NRW, 2016) und der Schweiz (CH) (MICROPOLL, 2017)

Name (Standort)	Belas- tung/ Ausbau in E	Biolog. gerei- nigte JAM in Mio. m³	Max. Zufluss bei Regen- wetter in I/s	Max. behan- delbarer Volumen strom Q <sub>max,ads</sub> in I/s	Ausle- gung (behan- delbarer Anteil von JAM)	Aufbau	Stand Daten
KA Albstadt- Ebingen (BW)	58.100/ 125.000	12,7	980	980	Vollstrom (100 %)	Kontaktreaktor – Sedimentations- becken – Filter (Sand)	06/2014
KA Albstadt- Lautlingen (BW)	- / 36.000	-	225	225	Vollstrom (100 %)	Kontaktreaktor – Sedimentations- becken (Lamel- lenabscheider) – Filter (Sand) <sup>1)</sup>	02/2015
KA Böblingen- Sindelfin- gen (BW)	141.200/ 250.000	14,5	2.000	1.000	Teilstrom (90 %)	Kontaktreaktor – Einmischbecken – Aggregations- becken – Sedi- mentations- becken – Filter (Sand)	07/2014
KA Hechingen (BW)	35.200 57.200	4,0	400	400	Vollstrom (100 %)	Kontaktreaktor – Sedimentations- becken (Lamellenab- scheider) – Filter (Sand)	06/2017
KA Kress- bronn- Langen- argen (BW)	25.600/ 24.000	2,3	252	265	Vollstrom (100 %)	Kontaktreaktor – Sedimentations- becken – Filter (Sand)	06/2014

Name (Standort)	Belas- tung/ Ausbau in E	Biolog. gerei- nigte JAM in Mio. m³	Max. Zufluss bei Regen- wetter in I/s	Max. behan- delbarer Volumen strom Q <sub>max,ads</sub> in I/s	Ausle- gung (behan- delbarer Anteil von JAM)	Aufbau	Stand Daten
KA Lahr (BW)	70.100/ 100.000	7,0	650	350	Teilstrom (90 %)	Kontaktreaktor – Sedimentations- becken – Filter (Tuchfilter)	08/2015
KA Laichingen (BW)	35.000/ 29.600	1,2	195	100	Teilstrom (90 %)	Kontaktreaktor – Sedimentations- becken – Filter (Tuchfilter)	02/2016
KA Langwiese (BW)	200.300/ 184.000	16,0	1.100	1.100	Vollstrom (100 %)	Kontaktreaktor – Sedimentations- becken – Filter (Sand)	06/2014
KA Mannheim (BW)	576.300/ 725.000	32,0	4.000	1.500	Teilstrom	Kontaktreaktor – Sedimentations- becken – Filter (Sand)	07/2016
KA Öhringen (BW)	46.100/ 49.500	6,0	500	270	Teilstrom (90 %)	Kontaktreaktor – Sedimentations- becken – Filter (Sand)	06/2017
KA Steinhäule (BW)	347.200/ 445.000	39,0	2.600	1.600	Teilstrom	Kontaktreaktor – Sedimentations- becken – Filter (Sand)	08/2015
KA Stockacher Aach (BW)	56.300/ 43.000	5,7	450	250	Teilstrom (90 %)	Kontaktreaktor – Sedimentations- becken (Lamellenabsch eider) – Filter (Sand)	06/2014
KA Dülmen (NRW)	- / 55.000	3 (JSM)	200 l/s	200 l/s	Vollstrom (100 %)	Kontaktreaktor – Sedimentationsb ecken – Filter (Sand)	04/2015
ARA Bachwis (CH)	34.000	-	310 l/s	170 l/s	Teilstrom	Kontaktreaktor – Sedimentations- becken – Filter (Sand)	-

## 2.4 Auswirkungen von PAK auf die Abwasserreinigung

### 2.4.1 Elimination von Spurenstoffen

Zahlreiche Untersuchungen bestätigen, dass mit PAK ein breites Stoffspektrum weitgehend aus dem kommunalen Abwasser entfernt werden kann. Dabei sind für die Höhe der Elimination insbesondere die Eigenschaften der eingesetzten Kohle sowie die dosierte Menge an PAK von Bedeutung (GÜNTHERT, 2013).

In Tabelle 2-4 sind die innerhalb halb- und großtechnischer Untersuchungen mit PAK-Dosierung ermittelten Eliminationen ausgewählter Spurenstoffe nach CLAUSEN et al. (2014), ergänzt um aktuelle Untersuchungsergebnisse, dargestellt. Es wird zwischen drei Verfahrensvarianten unterschieden: bei den nachgeschalteten Verfahren wird zwischen "in Überstau Flockung" und weiteren Verfahrensoptionen, wie bspw. dem AFSF-Verfahren, hier allgemein als "nachgeschaltet" bezeichnet, unterschieden. Die Variante "in Belebung" stellt die simultane PAK-Dosierung in das Belebungsbecken dar. Die Angaben lassen qualitative Aussagen hinsichtlich der Wirksamkeit der untersuchten PAK-Verfahren zur Spurenstoffelimination zu; ein direkter Vergleich der Ergebnisse zur Verfahrensbewertung eignet sich jedoch aufgrund der unterschiedlichen Randbedingungen (unterschiedliche Versuchsdurchführung, eingesetzte PAK-Produkte und -Dosiermengen, Abwassermatrizes, Zulaufkonzentrationen, Trocken- und Regenwetterereignisse, Wirksamkeit der konventionellen Abwasserreinigung, Analytik und Auswertung etc.) nur bedingt, was bei der Interpretation zu beachten ist. Es kann jedoch festgehalten werden, dass sich die Elimination der einzelnen Spurenstoffe bei einer Steigerung der PAK-Dosiermenge tendenziell erhöht. Die Untersuchungsergebnisse zeigen weiterhin, dass mit der simultanen PAK-Dosierung bei ähnlichen Dosierkonzentrationen für den Großteil der Spurenstoffe etwas geringere Eliminationen als bei der Verfahrensvariante "nachgeschaltet" erzielt werden, jedoch für die meisten Spurenstoffe ab einer Dosierung von 15–18 mg<sub>PAK</sub>/I Eliminationen ≥ 80 % erreicht werden können. Für Carbamazepin und Metoprolol betrugen die Eliminationen in den Untersuchungen bei Dosierungen von 15 mg<sub>PAK</sub>/I in die Belebung ≥ 90%. Für Benzotriazol lag sie bei gleicher Dosiermenge bei 81 %, für Diclofenac bei 71 % (im Vergleich ≥ 90 % bei nachgeschalteten Verfahren). Sulfamethoxazol wurde bei Dosierung von 15 mg<sub>PAK</sub>/l in die Belebung lediglich zu 28 % eliminiert (im Vergleich ≈ 90% bei nachgeschalteten Verfahren). Die Untersuchungsergebnisse von CLAUSEN et al. (2014), bei denen die simultane Zugabe der Abbrandverluste reaktivierter Trinkwasserkohle erfolgte, zeigten bei einer Steigerung der Dosierung von 10 auf 20 mg<sub>PAK</sub>/l nur für Sulfamethoxazol und Metoprolol einen positiven Effekt. Mit höheren PAK-Dosierungen in Höhe von 30 mg<sub>PAK</sub>/l in die Belebung konnten in anderen Untersuchungen Diclofenac zu 90-92 % und Benzotriazol zu 94 % eliminiert werden; Sulfamethoxazol wurde jedoch mit einer Erhöhung der Elimination auf 37 % weiterhin nur mäßig eliminiert. N-Acetyl-Sulfamethoxazol und Clarithromycin konnten in den Untersuchungen von ZWICKENPFLUG et al. (2010) bei Dosierung von 30 bzw. 15 mg<sub>PAK</sub>/l zu ≥ 98 % eliminiert werden.

Tabelle 2-4: Eliminationen ausgewählter Spurenstoffe bei Einsatz von PAK, modifiziert nach CLAUSEN et al. (2014), und ergänzt um \*

Stoff	Dosierung in mg <sub>PAK</sub> /I	Verfahrensvariante	Rück- führung	Elimination in %	Quelle
	шттуракт		mit	62	ARGE (2011)
	5	nachgeschaltet	ohne	75	Evers et al. (2017)*
		in Belebung		30–45	EVERS et al. (2017)*
	_			59	CLAUSEN et al. (2014)*
		in Belebung		64	EVERS et al. (2017)*
	10	nachgeschaltet	ohne	77–90	ZWICKENPFLUG et al. (2010); FAHLENKAMP et al. (2006); METZGER und KAPP (2008); ARGE (2013); METZGER et al. (2012)
				90	Evers et al. (2017)*
Ë			mit	90–96	ZWICKENPFLUG et al. (2010); ARGE (2011)
zeb		in Überstau Flockung		58	BORNEMANN et al. (2012)
l ma	11	in Belebung		73–74	OBRECHT et al. (2015)*
Carbamazepin	15	in Belebung		90–95	PINNEKAMP et al. (2011); ARGE (2011); ZWICKENPFLUG et al. (2010)
		nachacachaltat	ohne	90	Arge (2013)
		nachgeschaltet	mit	97	ZWICKENPFLUG et al. (2010)
	18	in Belebung		82–93	OBRECHT et al. (2015)*
		in Belebung		57	CLAUSEN et al. (2014)*
		nachgeschaltet	mit	92	Arge (2011)
	20		ohne	95–97	METZGER und KAPP (2008); METZGER et al. (2012)
		in Überstau Flockung		82–90	BORNEMANN et al. (2012)
	30	in Belebung		95	ZWICKENPFLUG et al. (2010)
		nachgeschaltet	ohne	94	METZGER et al. (2012)
	40	in Überstau Flockung		89	BORNEMANN et al. (2012)
		nachgeschaltet	mit	66	ARGE (2011)
	5		ohne	57	Evers et al. (2017)*
		in Belebung		30–45	Evers et al. (2017)*
		in Belebung		57	CLAUSEN et al. (2014)*
				34	EVERS et al. (2017)*
Diclofenac	10	10 nachgeschaltet	ohne	64–90	ZWICKENPFLUG et al. (2010); FAHLENKAMP et al. (2006); METZGER und KAPP (2008); ARGE (2013)
				75	Evers et al. (2017)*
			mit	86–88	ZWICKENPFLUG et al. (2010); ARGE (2011)
		in Überstau Flockung		52	BORNEMANN et al. (2012)
	11	in Belebung		60–63	OBRECHT et al. (2015)*
		in Belebung	mit	71	ZWICKENPFLUG et al. (2010)
	15	15 nachgeschaltet		99	ZWICKENPFLUG et al. (2010)
	40	-	ohne	90	ARGE (2013)
	18	in Belebung		94–99	OBRECHT et al. (2015)*
	20	in Belebung		58	CLAUSEN et al. (2014)*
	20	in Überstau Flockung		78–90	BORNEMANN et al. (2012)

Stoff	Dosierung in mg <sub>PAK</sub> /I	Verfahrensvariante	Rück- führung	Elimination in %	Quelle	
	<b>0</b> .7		mit	92	ARGE (2011)	
		nachgeschaltet	ohne	94–95	METZGER und KAPP (2008); METZGER et al. (2012)	
	30	in Belebung		90–92	PINNEKAMP et al. (2011); ZWICKENPFLUG et al. (2010)	
		nachgeschaltet	ohne	95	METZGER et al. (2012)	
	40	in Überstau Flockung		89	BORNEMANN et al. (2012)	
		nachgeschaltet	mit	78	ARGE (2011)	
	5	_	ohne	92	Evers et al. (2017)*	
		in Belebung		67	Evers et al. (2017)*	
		in Belebung		65	CLAUSEN et al. (2014)*	
		in Bolobang		79	Evers et al. (2017)*	
	10	nachgeschaltet	ohne	86–95	FAHLENKAMP et al. (2006); METZGER und KAPP (2008); METZGER et al. (2012); ARGE (2013)	
lolo		nachgeschaltet	mit	97–98	ARGE (2011); ZWICKENPFLUG et al. (2010)*	
opre		in Überstau Flockung		63	BORNEMANN et al. (2012)	
Metoprolol		in Belebung		90–99	PINNEKAMP et al. (2011); ZWICKENPFLUG et al. (2010)*	
	15		ohne	90	ARGE (2013)	
		nachgeschaltet	mit	97–100	ARGE (2011); ZWICKENPFLUG et al. (2010)*	
		in Belebung		70	CLAUSEN et al. (2014)*	
	20	nachgeschaltet	ohne	95–98	METZGER und KAPP (2008)	
		_	mit	97	ARGE (2011)	
		in Überstau Flockung		82–93	BORNEMANN et al. (2012)	
	30	In Belebung		98	ZWICKENPFLUG et al. (2010)*	
	40	in Überstau Flockung		91	BORNEMANN et al. (2012)	
		nachgeschaltet	mit	3	ARGE (2011)	
	5	_	ohne	36	Evers et al. (2017)*	
		in Belebung		30–45	Evers et al. (2017)*	
	10	in Belebung		43	CLAUSEN et al. (2014)*	
		III Delebu			68	EVERS et al. (2017)*
		nachgeschaltet	ohne	10–80	METZGER et al. (2012); ARGE (2013); ZWICKENPFLUG et al. (2010)	
Sulfamethoxazol		good.ia.iiot		67	Evers et al. (2017)*	
			mit	50–78	ZWICKENPFLUG et al. (2010)	
		in Überstau Flockung		8	BORNEMANN et al. (2012); ARGE (2011)	
	11	in Belebung		82–84	OBRECHT et al. (2015)*	
	15	in Belebung		28	ZWICKENPFLUG et al. (2010)	
			ohne	90	ARGE (2013)	
		nachgeschaltet	mit	87–94	ZWICKENPFLUG et al. (2010); ARGE (2011)	
	18	in Belebung		93–98	OBRECHT et al. (2015)*	
		in Belebung		69	CLAUSEN et al. (2014)*	
	20	nachgeschaltet		45	METZGER et al. (2012)	
	20		mit	93	ARGE (2011)	
		in Überstau Flockung		45–58	BORNEMANN et al. (2012)	

Stoff	Dosierung in mg <sub>PAK</sub> /I	Verfahrensvariante	Rück- führung	Elimination in %	Quelle
	30	in Belebung		37	ZWICKENPFLUG et al. (2010)
	30	nachgeschaltet	ohne	92	METZGER et al. (2012)
	40	in Überstau Flockung		67	BORNEMANN et al. (2012)
	5	nachgeschaltet	mit	58	Arge (2011)
		in Belebung		70	CLAUSEN et al. (2014)*
	10	nachgeschaltet	ohne	67–95	METZGER et al. (2012); ARGE (2013) ZWICKENPFLUG et al. (2010)
			mit	83–99	ZWICKENPFLUG et al. (2010)
		in Überstau Flockung		60	BORNEMANN et al. (2012)
_	11	in Belebung		79–82	OBRECHT et al. (2015)*
azo		in Belebung		81	ZWICKENPFLUG et al. (2010)
Benzotriazol	15	nachgeschaltet	mit	90–99	ARGE (2011); ZWICKENPFLUG et al. (2010)
Be	18	in Belebung		91–95	OBRECHT et al. (2015)*
		in Belebung		67	CLAUSEN et al. (2014)*
	20	nachgeschaltet	ohne	92	METZGER et al. (2012)
			mit	89	ARGE (2011)
		in Überstau Flockung		70	BORNEMANN et al. (2012)
	30	in Belebung		94	ZWICKENPFLUG et al. (2010)
	30	nachgeschaltet	ohne	95	METZGER et al. (2012)
	40	in Überstau Flockung		93	BORNEMANN et al. (2012)
e ~	5	nachgeschaltet	mit	84	ARGE (2011)*
Bisphe nol A	10	nachgeschaltet	mit	88	ARGE (2011)*
E C	20	nachgeschaltet	mit	98	ARGE (2011)*
<b>≟</b> ¬	10	in Überstau Flockung		16	BORNEMANN et al. (2012)*
-St	10	nachgeschaltet	mit	93	ZWICKENPFLUG et al. (2010)*
etyl tho	15	nachgeschaltet	mit	98	ZWICKENPFLUG et al. (2010)*
N-Acetyl-Sul- famethoxazol	20	in Überstau Flockung		51	BORNEMANN et al. (2012)*
ā Ÿ	30	in Belebung		98	ZWICKENPFLUG et al. (2010)*
	10		ohne	99	ZWICKENPFLUG et al. (2010)*
ہے ہے	10	nachgeschaltet	mit	99	ZWICKENPFLUG et al. (2010)*
Clarithro- mycin	15	nachgeschaltet	mit	99	ZWICKENPFLUG et al. (2010)*
Cla	15	in Belebung		99	ZWICKENPFLUG et al. (2010)*
	30	in Belebung		100	ZWICKENPFLUG et al. (2010)*

#### 2.4.2 Standardparameter

METZGER und KAPP (2008) konnten bei Untersuchungen zum PAK-Einsatz (AFSF-Verfahren) auf der KA Steinhäule in Neu-Ulm bei einer Zudosierung von 10–20 mg<sub>PAK</sub>/l eine zusätzliche Entnahme von 45 bis 65 % des nach der biologischen Behandlung verbleibenden (gelösten) CSBs bzw. DOCs ermitteln. VOGEL et al. (2014) beschreiben für die Anlage in Albstadt-Ebingen (AFSF-Verfahren, vgl. Tabelle 2-3) mit einer durchschnittlichen Unterschreitung des CSBs von 10 mg/l,  $P_{ges}$ -Konzentrationen von im Mittel < 0,1 mg/l und üblichen AFS-Gehalten von 1–2 mg/l außerordentlich niedrige Ablaufkonzentrationen. Die niedrigen CSB-Werte erklären sich dadurch, dass neben den Spurenstoffen auch gelöster organischer Kohlenstoff

adsorbiert wird. Dieser gelöste organische Kohlenstoff (DOC) ist Bestandteil des gelösten CSBs und trägt somit zu einer Reduzierung des CSBs bei (BAFU, 2012; ZWICKENPFLUG et al., 2010). Die DOC-Reduzierung ist bei Rückführung des PAK-Schlammes in die Biologie bzw. bei einer PAK-Dosierung in die biologische Stufe am größten (ZWICKENPFLUG et al., 2010). Die Verringerung der DOCs ist jedoch geringer als die der Spurenstoffe und liegt laut BAFU (2012) bei ungefähr 30–45 %. Die Ergebnisse von CLAUSEN et al. (2014) zeigten für den Ablauf der PAK-Straße und den einer ohne PAK betriebenen Referenzstraße keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich des TOCs; die mittleren Eliminationen beider Straßen lagen bei Dosiermengen von 10–20 mg<sub>PAK</sub>/I in die PAK-Straße in beiden Straßen zwischen 92 und 93 %.

Untersuchungen zu den AFS im Ablauf eines PAK-Kontaktreaktors (ohne Fällmittelzugabe) mit anschließender Sedimentation ergaben, dass sich die AFS im Ablauf des Reaktors ungefähr aus der Summe der AFS im Zulauf und der dosierten PAK ergeben. Innerhalb des Kontaktreaktors erhöhte sich der Wert der AFS bis zum Ablauf, was beispielsweise durch das Adsorbieren von Stoffen an die PAK begründet werden kann. Zudem ergaben die Untersuchungen, dass analog zu einer höheren PAK-Dosierung die AFS im Ablauf zunehmen. (BORNEMANN et al., 2012) In den Untersuchungen von CLAUSEN et al. (2014) lagen die AFS-Gehalte des Ablaufs der PAK-Straße (simultane PAK-Dosierung) mit im Mittel 4,8 mg/l um 0,6 mg/l niedriger als im Ablauf der Referenzstraße (ohne PAK).

# 2.4.3 Einfluss von PAK auf die Eigenschaften des belebten Schlammes und den Schlammanfall

Eine wesentliche Kenngröße zur Beurteilung der Schlammeigenschaften ist der Schlamm index (ISV) zur Ableitung der Absetz- und Entwässerungseigenschaften (GUJER, 2007; GÜNTHERT, 2009). Zur Berechnung des ISV wird zunächst das Schlammvolumen (SV<sub>30</sub>) bestimmt. Dieses gibt das Volumen der Feststoffe einer Schlammsuspension nach 30-minütigem Absetzen in einem 1 I Standzylinder an. Der ISV ergibt sich aus dem Quotienten des SV<sub>30</sub> und der Konzentration der Feststoffe (TS) im belebten Schlamm (Formel 2-1).

$$ISV = \frac{SV_{30}}{TS}$$
 Formel 2-1

mit: ISV in ml/g<sub>TS</sub> Schlammvolumenindex

SV<sub>30</sub> in ml/l: Schlammvolumen nach 30 Minuten

TS in g<sub>TS</sub>/I: Konzentration der Feststoffe im Schlamm

Liegt der ISV unter 120 ml/g<sub>TS</sub>, weist der Schlamm sehr gute Absetzeigenschaften auf; ist der Schlammindex größer als 150 ml/g<sub>TS</sub>, handelt es sich um Blähschlamm mit schlechten Absetzeigenschaften. (GÜNTHERT, 2009)

Eine Verbesserung der Absetzeigenschaften bei der Anwendung von PAK in Belebtschlammverfahren wurde bereits durch MATTHEWS (1978) festgestellt. Diese Beobachtung sowie verbesserte Entwässerungseigenschaften des Schlammes wird in neueren Studien zur Spurenstoffelimination mit Hilfe von PAK bestätigt (STREICHER et al., 2016; MARGOT et al., 2013). In der Kläranlage Albstadt-Ebingen, auf der PAK innerhalb des AFSF-Verfahrens eingesetzt wird (vgl. Kap. 2.3.1 und 2.3.4), wurden ebenfalls Strukturverbesserungen der Flocken sowie verbesserte Absetzeigenschaften (durchschnittlicher ISV: 85 ml/g<sub>TS</sub>) festgestellt. (VOGEL et al., 2014)

FRANK et al. (2015) beschreiben ebenfalls eine Verbesserung der Absetzeigenschaften des Schlammes bei der simultanen PAK-Dosierung in die biologische Stufe (vgl. Kap. 2.3.2); zur weitgehenden PAK-Abtrennung nach der Behandlung erfolgte eine zusätzliche Dosierung von Flockungsmitteln. Um zu ermitteln, ob die Verbesserung der Absetzeigenschaften abhängig von der Flockungsmitteldosierung ist, wurde für vier Monate die Dosierung der Flockungsmittel ausgesetzt. Da sich daraufhin der Schlammindex verschlechterte, schlussfolgerten FRANK et al. (2015), dass für einen stabilen, tiefen Schlammindex die Kombination aus PAK und Flockungsmitteln notwendig ist.

Die Untersuchungen nach ZWICKENPFLUG et al. (2010) ergaben ebenfalls, dass die Dosierung von PAK zu einer Verbesserung der Absetzeigenschaften führt; im Zeitraum ausbleibender PAK-Dosierung wurde ein deutlicher Anstieg des ISVs beobachtet. Die deutlichste Verbesserung des Schlammindexes war bei der direkten Dosierung in die Biologie zu erkennen, bei der zusätzlich Fällmittel zur P-Elimination dosiert wurden. Diese Fällmittel beschweren zusätzlich den Schlamm und flocken feine Suspensa. (ZWICKENPFLUG et al., 2010)

CLAUSEN et al. (2014) beobachteten bei den Untersuchungen zur simultanen PAK-Dosierung eine Verbesserung des Schlammindexes um 19 ml/g<sub>TS</sub> auf einen Wert von im Mittel 122 ml/g<sub>TS</sub>. Innerhalb von labormaßstäblichen Entwässerungsversuchen zeigten sich keine Unterschiede zwischen dem Schlamm der PAK-Straße und dem der Referenzstraße.

Gemäß BAFU (2012) erhöht sich der Schlammanfall auf einer Kläranlage bei einer PAK-Dosierung von 10 mg<sub>PAK</sub>/I sowie einer Fällmitteldosierung von 0,1–0,4 g<sub>FE</sub>/g<sub>PAK</sub> in die biologische Stufe um etwa 10–30 %, bei einer Nachbehandlung mit PAK um etwa 5–10 %. MARGOT et al. (2013) nennen eine 5–10 %ige Erhöhung des Anfalls von getrocknetem Schlamm bei einer PAK-Dosierung von 10–20 mg<sub>PAK</sub>/I.

Bei Einsatz von PAK zur Spurenstoffelimination ist aufgrund einer möglichen Freisetzung der sorbierten Spurenstoffe von einer Wiederverwendung in der Landwirtschaft oder dem Landschaftsbau abzusehen; der getrocknete und ausgefaulte Schlamm sollte verbrannt werden (MARGOT et al., 2013). Die PAK hat auf die Verbrennung durch ihren hohen Brennwert einen positiven Einfluss. (BAFU, 2012)

#### 2.5 PAK-Rückhalt und -Nachweis

#### 2.5.1 Rückhalt der PAK

Beim Einsatz von PAK auf Kläranlagen ist das Erreichen eines nahezu PAK-freien Ablaufs ein entscheidender Aspekt hinsichtlich einer weitreichenden Spurenstoffelimination. Gelangt die beladene PAK in den Ablauf der Kläranlage und somit in den Wasserkreislauf, können die von der PAK adsorbierten Spurenstoffe wieder desorbieren. Bei einer Adsorption von 80 % der Spurenstoffe und einem PAK-Rückhalt von 90 % auf der Kläranlage trägt die emittierte PAK zu rund einem Drittel zur Spurenstofflast im Ablauf der Kläranlage bei (KRAHNSTÖVER und WINTGENS, 2017); bei PAK-Dosierungen von 10–20 mg<sub>PAK</sub>/I und einem PAK-Schlupf in Höhe von 10 % der dosierten Menge ergeben sich PAK-Konzentrationen in Höhe von 1–2 mg<sub>PAK</sub>/I im Ablauf der Kläranlage.

Primäres Ziel der Feststoffabtrennung ist daher die dauerhafte Sicherstellung eines nahezu PAK-freien Ablaufs, wobei die Möglichkeit einer gezielten Beeinflussung bzw. Steuerung der PAK-Abtrennung hinsichtlich eines regelbaren Anlagenbetriebs wesentlich ist. (METZGER et al., 2011)

Der PAK-Rückhalt gestaltet sich aufgrund der kleinen Partikelgrößen und der breiteren Streuung der Größenverteilung als schwierig. Verfahren zur Feststoffabtrennung, die auch bereits großtechnisch zur PAK-Abtrennung eingesetzt werden (vgl. Kap. 2.3), sind bspw. die Filtration und die Sedimentation (konventionell oder mit Lamellenabscheidern); dabei wird die Wirksamkeit der Abtrennung durch Zugabe von Metallsalzen (Fäll- und Flockungsmittel) und Polymeren (Flockungshilfsmittel) zur Vergrößerung der Teilchen/Flocken bzw. Verbesserung der Absetzeigenschaften erhöht. (PLATZ, 2015a) Weitere Möglichkeiten der Feststoffbzw. PAK-Abtrennung liegen bspw. in Membranverfahren, der Flotation, Mikrosieben, der Tuchfiltration, der Druckentspannungsflotation, der Fliehkraftabscheidung oder dem Fuzzy-Filter (BORNEMANN et al., 2012; DRAWERT et al., 2013; DANJES, 2014; PLATZ, 2015a; KRAHNSTÖVER und WINTGENS, 2017).

#### 2.5.2 PAK-Gehalte im Kläranlagenablauf

Da der Stand der Technik bislang keine Verfahren zum quantitativen Nachweis von PAK hergibt, können auch keine konkreten Aussagen hinsichtlich ermittelter PAK-Konzentrationen im Ablauf von Kläranlagen getroffen werden.

In den Untersuchungen mit simultaner PAK-Dosierung in das Belebungsbecken von FRANK et al. (2015) wurde die PAK-Konzentration im Ablauf abgeschätzt, indem die Annahme getroffen wurde, dass der PAK-Anteil der AFS dem des Belebtschlamm-Kohlegemisches entspricht. Bei mittleren AFS-Konzentrationen von 1,9 mg/l bzw. 2,8 mg/l im Ablauf der Filter und einem PAK-Anteil von rund 7 % (Wert analog zum belebten Schlamm) entsprach dies PAK-Konzentrationen von 0,1–0,2 mg<sub>PAK</sub>/l. Diese Konzentration entspricht rund 1 % der do-

sierten PAK-Menge und wird gemäß FRANK et al. (2015) als sehr wirksamer PAK-Rückhalt bezeichnet.

Mittels des Verfahrens der Schwarzgradbestimmung schätzten METZGER et al. (2011) die PAK-Konzentrationen im Ablauf eines Filters nach Adsorptionsstufe auf < 0,1 mg<sub>PAK</sub>/l ab.

#### 2.5.3 Nachweis von Pulveraktivkohle im Kläranlagenablauf

Zur Abschätzung der Wirksamkeit der Feststoff- bzw. PAK-Abtrennung wird sich auf kommunalen Kläranlagen oder im Versuchsbetrieb diverser Summenparameter, wie bspw. der Trübung oder dem AFS, bedient. Untersuchungen von bspw. BORNEMANN et al. (2012) und MALMS et al. (2018) zeigen jedoch, dass PAK-Gehalt und Trübung bei Trübungswerten < 10 FNU in keinem linearen Zusammenhang stehen. Die Trübung kann daher nicht zur Berechnung der Feststofffrachten herangezogen werden. Auch der Parameter der AFS ist nicht für eine Quantifizierung der PAK im Ablauf geeignet, da keine Differenzierung zwischen kläranlagenbürtigen AFS (hier genannt: AFS<sub>KA</sub>) und der PAK (hier genannt: AFS<sub>PAK</sub>) erfolgt. Der AFS-Gehalt kann daher lediglich Hinweise auf einen möglichen PAK-Abtrieb oder, bei geringen AFS-Gehalten, einen weitreichenden Rückhalt geben.

Das Verfahren des Reindichte-Nachweises nach VOGEL et al. (2015) befindet sich noch in der Erprobung. Es beruht auf der Tatsache, dass die Reindichte einer Feststoffprobe mit steigender PAK-Konzentration zunimmt, sodass Rückschlüsse auf den PAK-Gehalt einer Probe gezogen werden können. Für die Berechnung des PAK-Massenanteils müssen die Reindichten der PAK sowie des Feststoffs aus dem Ablauf der Nachklärung ohne und mit PAK bekannt sein (VOGEL et al., 2015). In der Praxis scheint eine Bewertung des PAK-Anteils schwierig, da Schwankungen beim AFS, die nicht aus der PAK resultieren, nach Beginn der PAK-Dosierung nicht mehr erfasst werden können. Zudem werden für das Verfahren vergleichsweise hohe Probenmengen von ≥ 0,5 g benötigt (VOGEL et al., 2015).

Die Schwarzgradbestimmung nach METZGER (2010a) ermöglicht einen halbquantitativen Nachweis von PAK. Das Abwasser wird bei diesem Verfahren über einen Membranfilter filtriert, der visuell mit generierten Membranfiltern definierter PAK-Konzentration (Referenzskala) verglichen wird. Alternativ ist auch der Einsatz von Glasfaserfiltern möglich (MALMS et al., 2018). Das Verfahren ist kostengünstig und mit geringem Personal- und Zeitaufwand zu betreiben. Nach METZGER (2010a) und METZGER et al. (2011) lassen sich mit einem handhabbaren zu filtrierenden Volumen bereits geringe PAK-Konzentrationen ab 0,05 mg<sub>PAK</sub>/l nachweisen. Nachteilig ist der Einfluss von anderen Abwasserinhaltsstoffen (z.B. Huminstoffen), die färbende Eigenschaften mit sich bringen. (METZGER, 2010a; METZGER et al., 2011; VOGEL et al., 2015; PLATZ, 2015a; METZGER et al.) In Untersuchungen von DANJES (2015) war die Schwarzgradbestimmung aufgrund einer gelblichen Färbung und eines hohen AFS-Gehaltes nicht möglich; die AFS auf den Filtern verdeckten die vermuteten PAK-Anteile, wodurch eine Differenzierung mit bloßem Auge nicht gelang. In Untersuchungen von MALMS et al. (2018)

wurden für PAK-haltige Kläranlagenabläufe kläranlagenspezifische untere Anwendungsgrenzen für das Verfahren bei Filtration von max. 250 ml/Filter ermittelt, die bei min. 0,2 mg<sub>PAK</sub>/l lagen; in Bild 2-4 sind beispielhaft zwei Referenzskalen (250 ml/Filter filtriertes Volumen) der Untersuchungen dargestellt. Der Einfluss realen Abwassers (Färbung, AFS) (rechts) wird gegenüber PAK in deionisiertem Wasser, im Folgenden "Aqua Dest" genannt, (links) deutlich.

Bei PLATZ (2015a) wurde zur Schwarzgradbestimmung statt der optischen Analyse durch das menschliche Auge ein spektrales Farbmessgerät der ColorLite GmbH herangezogen. Bei den Untersuchungen zeigte die PAK-Beladung einen linearen Zusammenhang zum Farbabstand. Allerdings wurden hierbei der Einfluss der Trübung und anderer, im Abwasser vorhandener, Stoffe nicht untersucht (PLATZ, 2015a).

0.0 mg-as/I	1,4 mg <sub>PAK</sub> /I	0,0 mg <sub>PAK</sub> /I	1,4 mg <sub>PAK</sub> /I 1,3 mg <sub>PAK</sub> /I
0,1 mgeas/l	1,2 mg <sub>PAN</sub> /l	0,1 mg <sub>PAK</sub> /l	1,2 mg <sub>PAX</sub> /I
0.2 mg <sub>PAK</sub> /I	1,1 mg <sub>PAX</sub> /l	0,2 mg <sub>PAN</sub> /l	1,1 mg <sub>PAX</sub> /I
0,3 mg <sub>PAG</sub> /I	1,0 mg <sub>Pae</sub> /l	0,3 mgrax/l	1.0 mg <sub>PAN</sub> /I
0,4 mg <sub>PAN</sub> /I	0,9 mg <sub>PAW</sub> /I	0,4 тдэжл	0,9 mg <sub>PAK</sub> /I
0,5 mg <sub>PAK</sub> /I	0,8 mg <sub>Pax</sub> /l	0,5 mg <sub>PAK</sub> /l	0,8 mg <sub>PAK</sub> /I 0,7 mg <sub>PAK</sub> /I

Bild 2-4: Referenzskalen mit PAK in Aqua Dest "A250" (links) und PAK in KA-Ablauf "E250" (rechts) (MALMS et al., 2018)

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) und das Gradienten-Verfahren bieten die Möglichkeit eines quantitativen Nachweises von PAK im KA-Ablauf; beide Verfahren wurden kürzlich in MALMS et al. (2018) vergleichend untersucht, wobei u.a. dotierte Abwasserproben mit PAK-Konzentrationen zwischen 0,0 und 1,0 mg<sub>PAK</sub>/I untersucht wurden und die Aufkonzentrierung der Feststoffe durch Filtration erfolgte.

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Masse einer Feststoffprobe aufgezeichnet, während die Probe einem definierten Heizprogramm (bestehend aus Temperatur und Gasatmosphäre) unterzogen wird. Dadurch lassen sich temperaturbezogene und stoffspezifische Massenänderung durch Verbrennung, Zersetzung oder Oxidation nachweisen (FÜGLEIN et al., 2001; FÜGLEIN et al., 2009; VU et al., 2012).

Das Gradienten-Verfahren nach DIN 19539:2016-12 zur temperaturabhängigen Differenzierung des Kohlenstoffs mit CO<sub>2</sub>-Detektion beruht auf den gleichen physikalischen Ansätzen wie die Thermogravimetrie, hat als Detektionsmethode jedoch nicht den Massenverlust, sondern die selektive Detektion von Kohlendioxid als Verbrennungs- und Zersetzungsprodukt der Kohlenstoffverbindungen und Carbonate.

Innerhalb der Untersuchungen von MALMS et al. (2018) zeigten sich beide Methoden (TGA und Gradienten-Verfahren) als geeignet, um in der Zusammensetzung von Feststoffproben zwischen Pulveraktivkohle und kläranlagenbürtigen AFS zu unterscheiden.

# 2.6 Mikroorganismen im Belebtschlammverfahren

In der biologischen Abwasserreinigung werden Mikroorganismen zur Reinigung des Abwassers genutzt. Diese benötigen für ihr Wachstum Nährstoffe, welche sie dem Abwasser entnehmen. Der Abbau organischer Stoffe erfolgt mit Hilfe heterotropher Bakterien, welche sich relativ schnell vermehren. (GUJER, 2007) Zur Untersuchung der im Behandlungsprozess vorhandenen Mikroorganismen können mikroskopische Bilder verwendet werden. Diese dienen der Überwachung und Untersuchung des Prozesses, da einige der Mikroorganismen Indikatorfunktionen aufweisen. (BLFW, 1999)

# 2.6.1 Nutzung mikroskopischer Bilder zur Beurteilung der Biozönose

Die Mikroskopie dient einer ersten Charakterisierung der Mikroorganismen, die in einer Belebtschlammflocke vorhanden sind, sowie einer Bestimmung der Morphologie der Flocken. Für die Bewertung der Morphologie sind die Größenverteilung (typischerweise 25-1.000 μm) sowie die Struktur und Dichte der Flocken wichtige physikalische Parameter. Nach Willén et al. (2003) sind große, dichte Flocken vorteilhaft, da sich diese schneller absetzen und zu einer geringen Resttrübung führen. Während des Abwasserbehandlungsprozesses können die Flocken zerbrechen und somit die Schwebstoffe im Ablauf erhöhen. (Willén et al., 2003) Jin et al. (2003) benennen hingegen relativ kleine und kompakte Flocken mit einer geringen Anzahl von Fadenbildnern als gut absetzbar. Kunst et al. (2000) setzen die Morphologie in Abhängigkeit zu der Belastung der Anlage. Eine schwächer belastete Anlage weist demnach kompakte und kleine Flocken auf und eine steigende Schlammbelastung führt zu lockeren und unregelmäßig geformten Flocken. Ideal sind nach nach Kunst et al. (2000) kräftige, kompakte und abgerundete Flocken. Ein weiterer wichtiger Parameter zur Beurteilung des Schlammes ist der Geruch. Ein fauliger Geruch weist auf eine Störung in der Biologie hin. Bl-FW (1999)

Mikroskopische Bilder dienen ebenfalls einer Bestimmung der Mikroorganismen sowie ihrer Bedeutung in der Gemeinschaft; durch die Visualisierung kann somit eine erste Charakterisierung erfolgen (SEVIOUR und NIELSEN, 2010). Kenntnisse über die an einem Abwasserreinigungsprozess beteiligten Mikroorganismen lassen Rückschlüsse auf die Abwasserart sowie

die Belastung und die Sauerstoffversorgung in einer Anlage zu. Somit können mikroskopische Bilder zur ergänzenden Überwachung des Betriebs einer Abwasserbehandlungsanlage genutzt werden. (BLFW, 1999) Es empfiehlt sich, mikroskopische Analysen regelmäßig, wenn möglich täglich durchzuführen (SEVIOUR und NIELSEN, 2010). Prinzipiell werden Mikroorganismen in zwei Gruppen eingeteilt, welche laut STOTTMEISTER (2003) auffällige Unterschiede beim Mikroskopieren aufweisen. Eukaryonten haben Zellen mit Kern (Pflanzen: Protozoen, Algen, Pilze) und Prokaryonten haben zellkernlose Zellen (Bakterien, Cyanobakterien). Weitere Parameter zur Identifizierung von Mikroorganismen sind zudem Bewegung und Größe (STOTTMEISTER, 2003; BLFW, 1999). Algen, Pilze und Protozoen können relativ leicht mit dem Mikroskop bestimmt werden, da ihre morphologischen Charakteristika vielseitig sind und eine hohe Relevanz haben (SEVIOUR und NIELSEN, 2010).

Eine Einteilung der Bakterien erfolgt unter anderem nach dem Aufbau ihrer Zellwand, das heißt mit Hilfe einer Gramfärbung. Bei der Gramfärbung wird eine Kristallviolettlösung auf die fixierte Probe gegeben, nach der Einwirkzeit entfernt, mit Leitungswasser gespült und im Anschluss daran mit 98 %-iger Ethanol-Lösung abgespült. (BLFW, 1999) Gram-negative Bakterien werden nicht gefärbt, da sie den Farbstoff beim Spülen mit Ethanol wieder abgeben. Die Zellwand dieser Bakterien ist relativ dünn (ein bis drei Peptidoglykanschichten). Gram-positive Bakterien halten den Farbstoff zurück und sind somit beim Mikroskopieren blau eingefärbt. Ihre Zellwand umfasst bis zu 40 Peptidoglykanschichten. (FRITSCHE, 2016) Beispiele für eine Einteilung in Gram-positive und Gram-negative Bakterien sind in Tabelle 2-5 gegeben.

Tabelle 2-5: Gram-positive und Gram-negative Bakterien aus einer Abwasserflocke (STOTTMEISTER, 2003; BLFW, 1999)

Gram-negative Bakterien	Gram-positive Bakterien	
Zoogloea	Nocardioforme Actinomyceten	
Nitrobacter	Microthrix parvicella	
Nitrosomonas	Тур 1851	
Sphaerotilus spp.	Typ 0041/ 0675	

Bei der Lichtmikroskopie gibt es verschiedene Methoden, wie zum Beispiel die Hellfeldmikroskopie (Abheben des Mikroorganismus nur durch den Kontrast zur Umgebung), das Phasenkontrastverfahren (ungefärbte Objekte werden kontrastreicher dargestellt) oder die Fluoreszenzmikroskopie (Nutzung der Eigenschaft des Materials zu fluoreszieren) (BAUMGART et al., 2016). Die Untersuchung der Probe sollte idealerweise unmittelbar nach der Probenahme, bzw. bei Lagerung im Kühlschrank nach drei bis vier Stunden durchgeführt werden. Ein Einfrieren ist aufgrund einer möglichen Schädigung der Mikroorganismen nicht möglich. Zum Mikroskopieren muss ein Tropfen des zu untersuchenden Materials auf eine Glasplatte

gegeben werden. Je dünner die Wasserschicht zwischen dem Objektträger und dem Glas ist, desto besser können die Mikroorganismen beobachtet werden. (BLFW, 1999)

# 2.6.2 Typische Mikroorganismen im Belebtschlammverfahren

Die Struktur der Mikroorganismen in Belebtschlammflocken hängt von der Zusammensetzung des Abwassers sowie den Betriebsbedingungen der Abwasserbehandlungsanlage ab (WILÉN et al., 2008). Die Technik der Abwasserbehandlung beeinflusst ebenfalls die Zusammensetzung und Charakteristika der Mikroorganismen. So ist zum Beispiel die Zusammensetzung in anaeroben/oxischen und anaeroben/anoxischen/oxischen Verfahren gleichmäßiger als die Zusammensetzung in Membranbioreaktoren (MBR) oder Oxidationsgräben. (CYDZIK-KWIATKOWSKA und ZIELIŃSKA, 2016) Weitere Einflussfaktoren auf die Zusammensetzung der Mikroorganismen sind die Temperatur, der Sauerstoffgehalt, der pH-Wert, das Mischungsverhältnis der Nährstoffe sowie die Art und Zusammensetzung von Spurenelementen (BLFW, 1999). Obwohl die Zusammensetzung der Bakteriengemeinschaft von zahlreichen Faktoren abhängt, geben CYDZIK-KWIATKOWSKA und ZIELIŃSKA (2016) an, dass in allen Anlagen Zoogloea, Dechloromonas, Prosthecobacter, Caldilinea und Tricoccus vorzufinden sind. Bei häuslichem/gut abbaubarem Abwasser, ausreichender Sauerstoffversorgung und mäßiger Auslastung der Abwasserbehandlungsanlagen ist die Artenvielfalt am größten. Eine Gemeinschaft mit einer hohen Artenvielfalt passt sich an Änderungen schneller an, als eine einseitig dominierte Gemeinschaft von Mikroorganismen. (BLFW, 1999)

Die meisten Mikroorganismen schwimmen nicht frei im Abwasser, sondern sind in Flocken eingebettet (SEVIOUR und NIELSEN, 2010). Flocken bilden sich mit Hilfe von extrazellulären polymeren Substanzen (EPS), welche durch das Auflösen von Zellen, Sekreten, Material der Zelloberfläche und Absorption von Substanzen aus der Umwelt entstehen (CYDZIK-KWIATKOWSKA und ZIELIŃSKA, 2016). Die genaue Position der Mikroorganismen (innerhalb der Flocke, auf der Flockenoberfläche oder freischwimmend) beeinflusst wesentlich, ob die Mikroorganismen im System bleiben oder über die Sedimentation bzw. die flüssige Phase dem System entnommen werden. Ebenfalls entscheidet die Position darüber, wie viel Sauerstoff und Nährstoffe die Mikroorganismen erhalten. (SEVIOUR und NIELSEN, 2010)

Im Folgenden werden die für den Abwasserreinigungsprozess wichtigsten Mikroorganismen sowie deren Indikatorfunktion dargestellt.

## Nicht-fadenförmige Bakterien

Bei Bakterien, die für die Abwasserbehandlung eine wichtige Rolle spielen, kann prinzipiell zwischen fadenförmigen und nicht-fadenförmigen Bakterien unterschieden werden. Zu den nicht-fadenförmigen Bakterien gehören zum Beispiel freie Bakterien, welche als dunkle Punkte beim Mikroskopieren zu erkennen sind. (BLFW, 1999) Freie Bakterien tragen kaum zur Reinigungsleistung bei, da sie aus dem System ausgeschwemmt werden, wobei sie wesentlich zur Trübung im Ablauf beitragen (KOPPE und STOZEK, 1990; BLFW, 1999). Weitere

nicht-fadenförmige Bakterien sind Chromatium spp. (ein Schwefelbakterium) und Sarcina spp. (BLFW, 1999). Chromatium hat eine hohe Bedeutung für die Geruchskontrolle auf Abwasserbehandlungsanlagen. Es oxidiert Sulfid (Schwefelwasserstoff) zu Schwefelkomponenten, die keinen schlechten Geruch aufweisen. Eine hohe Anzahl dieses Bakteriums kann bei einer organischen Überladung und Fäulnis zu einer rötlichen Wasserfärbung führen. (GERARDI, 2006)

# Spirillen und Spirochäten

Spirillen sind meist kleiner (4,5–9 mm Länge) als Spirochäten (5–500 mm), haben einen starren Zellkörper und sind durch ihre schraubenförmige Fortbewegungen zu erkennen. Sie kommen in Abwässern mit hohen Ammoniumkonzentrationen vor. (BLfW, 1999)

Spirochäten gehören zu den freibeweglichen Bakterien mit einem meist spiralförmigen Körperbau (CHARON und GOLDSTEIN, 2002). Sie leben, ebenso wie Spirillen, in einem Umfeld mit geringer Sauerstoffkonzentration, wie turbulenzarmen oder anoxischen Zonen. Treten Spirochäten ohne Spirillen auf, kann es sich um aerobe Leptospiren ohne besonderen Anzeigewert handeln. (BLFW, 1999)

#### Bäumchenbakterien

Bäumchenbakterien (bis zu 1,5 mm groß), wie beispielsweise Zoogloea spp., wachsen an den Flockenrändern und setzen sich in Kolonien in Schleimsäcken zusammen. Diese Bakterien können zur Flockenbeschwerung und Verbesserung des Absetzverhaltens führen (BLFW, 1999); zudem sind sie wesentlich an der Bildung von Flocken beteiligt (CLOETE und MUYIMA, 1997). Ein weiterer positiver Effekt von Zoogloea ist, dass sie feine Partikel absorbieren (MA et al., 2013). Eine zu hohe Anzahl kann jedoch zu Absetzschwierigkeiten und Schlammabtrieb führen (LEMMER et al., 1996). Zoogloea tritt laut MA et al. (2013) vermehrt bei höheren Temperaturen (hier 19,7°C) auf.

In Tabelle 2-6 sind Ursachen für das Auftreten der nicht-fadenförmigen Bakterien (Spirillen, Spirochäten und Bäumchenbakterien) sowie deren Indikatorfunktionen dargestellt.

Tabelle 2-6: Indikatorfunktionen von nicht-fadenförmigen Bakterien, Spirillen, Spirochäten und Bäumchenbakterien (BLFW, 1999; GERARDI, 2006)

Art	Ursache	Auswirkung/ Indikator
freie Bakterien	hohe BSB <sub>5</sub> -Schlammbelastung/ niedrige Sauerstoffversorgung beginnender Flockenzerfall	getrübter Ablauf
Chromatium spp.	anaerobe Bedingungen	hohe Anzahl: überlastete Anlagen
	organische Überladung, Fäulnis	rötliche Wasserfärbung
Spirillen/ Spirochäten	anaerobe Bedingungen, anoxische Zonen zur Denitrifikation	
hohe Anzahl an	hochbelastete Anlagen	sehr große Schlammflocken: Erhöhung der Sperrigkeit (Schlammindex)
Bäumchenbakterien	hohe MCRT <sup>1</sup> , lange HRT <sup>2</sup> , fehlende Nährstoffe, Organische Säuren	Wachstum und Bildung von Schaum

<sup>1</sup>MCRT: Mean Cell Residence Time: Durchschnittliche Zeit, die die Feststoffe oder Bakterien im Prozess bleiben (GERARDI, 2006)

## Fadenförmige Bakterien

Fadenförmige Bakterien befinden sich immer im Schlamm und sind in geringer Anzahl wichtig für die Flockenbildung. In kommunalen Belebtschlammverfahren wurden bis zu 30 Arten identifiziert. (WAGNER und LOY, 2002) Ein massenhaftes Wachstum von fadenförmigen Bakterien kann zur Bildung von Schwimm- und Blähschlamm und somit zu Betriebsproblemen auf Kläranlagen führen und ist daher zu vermeiden. Verminderte Absetzeigenschaften des belebten Schlammes können erhebliche Auswirkungen auf die Schlammrückführung und die Nachklärung haben (KUNST et al., 2000; STOTTMEISTER, 2003). Blähschlamm hat einen ISV > 150 ml/g<sub>TS</sub> und weist eine hohe Anzahl von Fadenbakterien mit schlechten Absetzeigenschaften auf (BLFW, 1999). Bakterien, die Blähschlamm verursachen, haben im Vergleich zu Flockenbildnern ein hohes Oberfläche-zu-Volumenverhältnis, sind somit leichter und setzen sich schlechter ab. Auch wenn fadenförmige Bakterien nur einen kleinen Volumenanteil ausmachen, können sie bereits Blähschlamm verursachen. Häufig verursachen Microthrix parvicella, Typ 1701, Typ 0092, und Typ 0041/ 0675, Typ 1851, Haliscomenobacter spp., Nostocoida limicola, und Typ 021N Blähschlamm, wobei die Häufigkeit länderspezifisch variiert (Martins et al., 2004; Cydzik-Kwiatkowska und Zielińska, 2016; Balows, 1992). Ursachen für eine Blähschlammbildung können nach LEMMER et al. (1996) unter anderem ein unzureichendes Nährstoffverhältnis mit einer Unterversorgung von Stickstoff und Phosphor, eine Unterversorgung mit Sauerstoff oder ein Jahreszeitenwechsel/Temperaturwechsel von Frühjahr zu Sommer und von Herbst zu Winter sein, welche fadenbildende Bakterien, laut LFUBW (1997), besser verkraften als flockenbildende Bakterien.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>HRT: Hydraulic Retention Time: die Zeit, die das Abwasser benötigt um durch die biologische Stufe zu fließen (GERARDI, 2002)

Schwimmschlamm hingegen ist ein Problem, das aufgrund der Vergrößerung der Belebungsbecken zur Stickstoff- und Phosphorelimination und somit einer Verringerung der BSB<sub>5</sub>-Schlammbelastung häufig auftritt (KUNST et al., 2000). Weitere Ursachen für die Schwimmschlammbildung können hydrophobe/oberflächenaktive Abwasserinhaltsstoffe im Zulauf sein (LEMMER et al., 1996). Sind keine oberflächenaktiven Stoffe im Zulauf der Kläranlage vorhanden, können die Organismen diese jedoch auch selber bilden (BLFW, 1999). Bei signifikant häufigem Vorkommen von schwimmschlammbildenden Bakterien lagern sich diese selektiv an der Wasseroberfläche an und führen zu einem Aufschwimmen des Schlammes in der Nachklärung (KUNST et al., 2000). Häufig wird Schwimmschlamm verursacht durch Nocardioforme Actinomyceten (bei T < 20°C Rhodococcus- und Gordonastämme, bei T > 20°C Nocardia amarae), Microthrix parvicella, Typ 1851, Sphaerotilus, Haliscomenobacter spp. und Nostocoida limicola (KUNST et al., 2000; STOTTMEISTER, 2003; LEMMER et al., 1996; CYDZIK-KWIATKOWSKA und ZIELIŃSKA, 2016; BALOWS, 1992).

Untersuchungen von MADONI et al. (2000) ergaben, dass Microthrix parvicella sowohl bei der Blähschlammbildung als auch bei der Schwimmschlammbildung in vielen Anlagen die dominante Art ist. Für eine frühzeitige Erkennung einer möglichen Verschlechterung sollte eine regelmäßige Dokumentation der Fädigkeit des Schlammes erfolgen (KUNST et al., 2000). Zudem sollten die Nährstoffverhältnisse überprüft werden, um ein ausreichendes Wachstum aller Mikroorganismen zu gewährleisten. Nach (LFUBW, 1997) sind ideale Verhältnisse im Zulauf zum Belebungsbecken:

$$N_{\text{des}} / BSB_5 \ge 0.05$$
 und  $P_{\text{des}} / BSB_5 \ge 0.01$ 

Weitere Gründe für das Auftreten von Fadenbildnern sowie typische Arten sind in Tabelle 2-7 dargestellt. Niedrig belastete Anlagen haben eine BSB $_5$ -Belastung (B $_{TS}$ )<< 0,2 kg $_{BSB5}$ /(kg $_{TS}$  \* d); höher belastete Anlagen weisen eine BSB $_5$ -Belastung >> 0,15 kg $_{BSB5}$ /(kg $_{TS}$  \* d) auf und überlastete Anlagen haben eine BSB $_5$ -Belastung >> 0,2 kg $_{BSB5}$ /(kg $_{TS}$  \* d). Bei der Sauerstoffversorgung gelten Werte < 1 mg $_{O2}$ /I als niedrige Sauerstoffkonzentration; Werte > 0,5 mg $_{O2}$ /I als mittlere bis gute Sauerstoffkonzentration und Werte > 2 mg $_{O2}$ /I als hohe Sauerstoffkonzentration. (BLFW, 1999)

Tabelle 2-7: Betriebsbedingungen, die das Wachstum fädiger Mikroorganismen begünstigen, modifiziert nach GERARDI (2006), BLFW (1999), SCHADE und LEMMER (2002), LEMMER und POPP (1992), FERALCO (2018)

Gruppierung	Fadenbildner	BSB <sub>5</sub> -Schlamm- belastung in kg <sub>BSB5</sub> /kg <sub>TS</sub> *d	weitere begünstigende Faktoren
<b>akterien</b> Schwefel- ungen, zesse	Тур 021N	0,1–0,7	Stoßbelastungen mit Ammonium, leicht abbaubare Substrate, ungünstige Nährstoffverhältnisse
Schwefelbakterien reduzierte Schwefel- verbindungen, Faulprozesse	Thiotrix spp.	0,1–0,5	Sauerstoffmangel, organische Säuren, ungünstige Nährstoffverhältnisse
Hochlast-Bakterien N/ P-Mangel, O <sub>2</sub> - Mangel, volle Durchmischung	Sphaerotilus spp.	0,15–0,9	einseitige Abwasserzusammensetzung, Überlastung
· <b>Bak</b> ngel el, vo	Тур 1701	0,2–0,1	-
ochlast-Bakterie N/ P-Mangel, O <sub>2</sub> - Mangel, volle Durchmischung	Haliscomeno- bacter hydrossis	0,03-0,2	Temperaturoptimum: 4–37°C
Š Ž	Typ 021N		benötigt wenig Nährstoffe zum Wachstum
	Тур 1851	niedrig	-
<b>Niedriglast-Bakterien</b> Hydrophobie der Zelloberfläche, Hydrophobes Substrat, Oberflächenaktive Stoffe	Microthrix parvicella	0,05–0,2	hohe Fett-/ Ölgehalte, hohes Schlammalter, resistent gegen Sauerstoffmangel, resistent bei Stickstoffmangel, Temperatur < 15 °C
<b>Bakı</b> ırfläc	Тур 0041	0,03-0,3	-
<b>driglast-Bakterien</b> sr Zelloberfläche, H Oberflächenaktive	Nostocoida limicola	0,2-0,3	ungünstige Nährstoffverhältnisse
Niedri rophobie der Z Substrat, Ob	Nocardioforme Actinomyceten	0,1-0,7	hohe Fett-/ Öl-/ Tensidgehalte, hohes Schlammalter, Sauerstoffgehalte: 0,5–6,5 mg/l, ungünstige Nährstoffverhältnisse
Hyd	Тур 0092	0,05–0,26	hohe Fett-/ Ölgehalte, resistent gegen Sauerstoffmangel

Microthrix parvicella ist sehr dominant, da es im Gegensatz zu den meisten anderen Bakterien in einem Belebtschlammverfahren unter anaeroben Bedingungen langkettige Fettsäuren aufnehmen und diese unter aeroben Bedingungen verstoffwechseln kann. Dies verschafft dem Bakterium einen großen Vorteil in Prozessen mit wechselnden anaeroben und aeroben Zuständen. (WAGNER und LOY, 2002) Microthrix parvicella bevorzugt Temperaturen < 10°C. Temperaturen von > 20°C wirken sich negativ auf das Wachstum aus (KUNST et al., 2000). Typ 0092 kann, ähnlich wie M. parvicella, unter aeroben, anoxischen und anaeroben

Bedingungen wachsen (MARTINS et al., 2004). Im Sommer kann es bei niotrifizierenden Anlagen zu einer Verdrängung von M. parvicella durch Typ 0092 kommen, da Typ 0092 nicht auf reduzierte Stickstoff- und Schwefelverbindungen angewiesen ist (LEMMER und POPP, 1992). Typ 021N vermehrt sich schnell bei Nährstoffmangel (Phosphor und Stickstoff), da er eine größere Oberfläche zur Aufnahme von Nährstoffen als Flockenbakterien hat und weniger Nährstoffe zum Wachstum benötigt (GERARDI, 2006).

Des Weiteren gibt es fadenförmige Schwefelbakterien, welche Schwefelmoleküle (helle lichtbrechende Punkte) in die Zellen einlagern und ebenfalls eine Bläh- oder Schwimmschlammbildung begünstigen können. Diese Bakterienarten kommen in Anlagen vor, die keine ausreichende Sauerstoffversorgung oder anoxische Zonen zur Denitrifikation/Phosphorelimination haben. Zudem sind sie häufig in Hochlaststufen und in Anlagen mit angefaultem Wasser vertreten. Wichtige Vertreter bei der Schwimmschlammbildung dieser Art sind Beggiatoa spp., Thiotrix spp. und Typ 0914. (BLFW, 1999) Im Gegensatz zu BLFW (1999) benennt GERARDI (2006) Typ 021 N ebenfalls als fadenförmiges Schwefelbakterium.

## Cyanobakterien

Diese Bakterien sind blaugrün gefärbt und können als Einzelzellen oder fadenförmig auftreten. Bei Cyanobakterien kann zwischen Kolonien von Einzellern (bspw. Microcystis spp.) sowie zu Fäden zusammengelagerten Bakterien (bspw. Oscillatoria spp.) unterschieden werden. (BLFW, 1999) Die fädige Form von Cyanobakterien kann gelegentlich in Belebtschlammverfahren zu Absetzproblemen beitragen. Häufig werden sie jedoch auf Biofilmen gefunden. (GERARDI, 2006) Oscillatoria spp. sind häufig in hochbelasteten Abwasserteichen zu finden (BLFW, 1999). Laut SEVIOUR und NIELSEN (2010) wachsen Cyanobakterien meist als schleimige Masse an den Reaktorwänden. Es ist wenig über ihre genaue Funktion in der Abwasserbehandlung bekannt, jedoch treten sie, gemäß SEVIOUR und NIELSEN (2010), vermehrt in Abwasserbehandlungsanlagen der papierverarbeitenden Industrie auf.

#### Protozoen

Etwa 230 Protozoen wurden in Abwasserbehandlungsanlagen identifiziert, darunter 33 Flagellaten und 160 Wimpertiere. Von diesen Arten wird jedoch nur ein kleiner Anteil regelmäßig in Anlagen entdeckt. (NICOLAU et al., 2001) Da anhand der vorhandenen Arten Aussagen über die Leistung einer Anlage gemacht werden können, sollte für zuverlässige Vorhersagen bei jeder Anlage eine langfristige Überwachung und Interpretation der Protozoen erfolgen (SEVIOUR und NIELSEN, 2010). Prinzipiell lässt sich die Entwicklung der Protozoen wie folgt in einem Belebtschlammverfahren beschreiben: Bei einer Verbesserung der Lebensbedingungen verändert sich die Gemeinschaft von Amöben zu Flagellaten zu freischwimmenden Wimpertieren zu Weidegängern zu festsitzenden Wimpertieren. Bei einer Verschlechterung ist die Entwicklung entsprechend umgekehrt. (GERARDI, 2006) Diese Aussage deckt sich mit

den Charakteristika, die SEVIOUR und NIELSEN (2010) für eine gut funktionierende Abwasserbehandlungsanlage nennen. Demnach sollte gemäß SEVIOUR und NIELSEN (2010):

- 1. eine hohe Populationsdichte von Wimpertieren von mehr als 10<sup>3</sup>/ml
- 2. eine Gemeinschaft, die hauptsächlich aus krabbelnden und angehefteten Ziliaten besteht (wenige/keine Flagellaten) und
- 3. unterschiedliche Ziliaten, das heißt, keine dominante Art (dominant mit einem Faktor > 10), vorzufinden sein.

Insgesamt sollte ein gut funktionierendes Belebtschlammverfahren bis zu 10<sup>5</sup> Protozoen pro ml aufweisen (LEMMER et al., 1996). Eine gesunde Protozoengemeinschaft kann wesentlich zur Verbesserung der Ablaufwerte beitragen und die Konzentration von freien Bakterien, welche die Trübung erhöhen, erheblich senken (NICOLAU et al., 2001). Es können ebenfalls Schwärmer- und Dauerzellen von Wimpertieren bei Schockbeladung, ungünstigen Bedingungen und/oder bei einem gemeinsamen Schlammkreislauf in der Denitrifikation gebildet werden (BLFW, 1999).

Prinzipiell können Protozoen in drei Hauptgruppen eingeteilt werden: Flagellaten, Amöben und Ziliaten (freischwimmende Ziliaten, krabbelnde Ziliaten, festsitzende Ziliaten, Sauginfusorien) (MARA, 2004; GERARDI, 2006; HARTMANN, 1983). Diese und deren genaue Indikatorfunktion werden im folgenden Abschnitt näher erläutert.

## Geißeltiere (Flagellaten)

Flagellaten haben eine oder mehrere sogenannte Geißeln, welche einigen Arten zur Fortbewegung dienen (GERARDI, 2006; BLFW, 1999). Die Nahrungskonkurrenz von kleinen Flagellaten (z.B. Bodo spp.) sind Wimpertiere, welche jedoch eine längere Generationszeit haben (BLFW, 1999). Eine große Anzahl von kleinen Flagellaten ist ein Anzeichen für eine Störungen oder ein fehlendes Gleichgewicht auf einer Anlage (SEVIOUR und NIELSEN, 2010; BLFW, 1999). Einige Flagellaten, wie Hexamita spp., Trepomonas spp. und Trigonomonas spp., können ebenfalls unter anaeroben Bedingungen überleben (BLFW, 1999; GERARDI, 2006).

In Abwasserteichen können häufig größere Augenflagellaten (Euglena spp., Trachelomonas spp.) gefunden werden, welche einen lichtempfindlichen roten Augenfleck aufweisen. Augenflagellaten ohne den typischen Fleck sind unter anderem Peranema spp. und Anisonema spp. (BLFW, 1999). Euglena spp. zählt nicht nur zu den Augenflagellaten, sondern ebenfalls zu den Cyanobakterien (GERARDI, 2006). Informationen über die Indikatorfunktion von Flagellaten können Tabelle 2-8 entnommen werden.

Tabelle 2-8: Indikatorfunktion von ausgewählten Flagellaten (SEVIOUR und NIELSEN, 2010; BLFW, 1999)

dominante Art der Flagellaten	Reinigungsleistung der Abwasser-behandlung	mögliche Ursachen/ Indikatorfunktion
kleine Flagellaten (außer Choanoflagellaten)	schlecht	schlecht belüfteter Schlamm, überlastete Anlage
kleine Flagellaten (und Nacktamöben)	schlecht	überlastete Anlage
kleine Flagellaten	Anlage mit häufigen Störungen	es hat sich kein Gleichgewicht eingespielt, Anfahrphase einer Anlage
Hexamita spp. Trepomonas spp Trigonomonas spp.	-	ungenügende Sauerstoffversorgung, Hochlaststufen, Denitrifikation/ Phosphorelimination
Peranema spp. Anisonema spp.	-	BSB <sub>5</sub> -Schlammbelastung (B <sub>TS</sub> ): $B_{TS}^{-1} > 0,15 \text{ kg}_{BSB5}/(\text{kg}_{TS} * \text{d}),$ Sauerstoffversorgung: 1–2 mg <sub>O2</sub> /l

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> BSB₅-Schlammbelastung: Kennwert für die Belastung des biologischen Teils des Belebungsverfahrens: BSB₅-Fracht in kg, die der Gesamtmasse des Schlammes in kg Trockensubstanz im Belebungsbecken zugeführt wird (BLFW, 1999).

## Wechseltiere (Amöben)

Einige Amöbenarten sind "nackt" (Vahlkampfia spp., Mayorella spp.), andere Arten haben ein Gehäuse "Schale" (Arcella spp., Euglypha spp.). Eine hohe Anzahl von Nacktamöben kann auf eine instabile Biologie (Anlaufphase) hindeuten; Nacktamöben kommen jedoch auch in der Denitrifikation/ Phosphorelimination vor. (BLFW, 1999) Prinzipiell deutet eine Dominanz von Amöben (und Flagellaten) auf ungünstige Bedingungen hin, wie einen Mangel an gelöstem Sauerstoff, Toxizität und niedrige Aufenthaltszeiten der Zellen im Prozess (GERARDI, 2006). Eine Übersicht der Indikatorfunktionen von Amöben ist in Tabelle 2-9 gegeben.

Tabelle 2-9: Indikator von Amöben (BLFW, 1999; SEVIOUR und NIELSEN, 2010)

dominante Art der Amöben	Reinigungsleistung	mögliche Gründe/ Indikatorfunktion
kleine Nacktamöben (und kleine Flagellaten)	Schlecht	zu hohe Beladung
Schalenamöben (z.B. Euglypha spp.)	-	$B_{TS}^{1} = 0.2 \text{ kg}_{BSB5} / (\text{kg}_{TS}^{*}\text{d})$
Nacktamöben (Vahlkampfia spp., Mayorella spp.)	-	Instabilität Biologie (Einarbeitung bspw.) stabile Denitrifikation/ Phosphorelimination
<sup>1</sup> BSB <sub>5</sub> -Schlammbelastung		

## Wimpertiere (Ziliaten)

Wimpertiere können in verschiedene Gruppen (freischwimmende, krabbelnde und festsitzende Wimpertiere) eingeteilt werden. Ein Großteil der Wimpertiere ernährt sich von Bakterien; einige ernähren sich jedoch von anderen Wimpertieren oder Flagellaten. (AMARAL et al., 2004)

Freischwimmende Wimpertiere schwimmen im Schlamm oder der flüssigen Fraktion und befinden sich im Sedimentationstank in Suspension. Diese können somit aus dem System ausgespült werden und die Trübung im Ablauf erhöhen. (NICOLAU et al., 2001) Im Folgenden werden Arten mit einer Indikatorfunktion dargestellt. Zu dieser Gruppe gehören zum Beispiel Amphileptiden, Chilodonella – Typ, Glaucoma spp./ Tetrahymena spp., Coleps spp und Colpidium spp./ Dexiostoma spp. Zudem gehören Cyclidium spp., Holophryiden, Metopus spp., Paramecium spp., Spirostomum teres und Trochilia minuta zu dieser Gruppe. (BLFW, 1999) Des Weiteren ist Trachlophyllum pusillum häufig in der Abwasserbehandlung aufzufinden (MARA, 2004).

Eine weitere Untergruppe der Wimpertiere sind die Weidegänger, welche auf der Flockenoberfläche leben und im Sedimentationstank sedimentieren. Diese ernähren sich von leicht
anhaftenden Bakterien auf der Flockenoberfläche. (NICOLAU et al., 2001) Zu dieser Gruppe
gehören Aspidisca cicada und Aspidisca lynceus, welche die Flockenoberfläche abweiden
und dadurch ein zu großes Flockenwachstum verhindern. Des Weiteren gehören Euplotes
spp. und weitere Hypotriche, die jedoch schwer bestimmbar sind, zu den Weidegängern.
(BLFW, 1999) MARA (2004) benennt ebenfalls Aspidisca costata als wichtigen Weidegänger
in der Abwasserbehandlung. Weidegänger signalisieren, im Gegensatz zu einer großen Anzahl von Amöben und Flagellaten, eine gute Versorgung mit gelöstem Sauerstoff, eine geringe Beladung und keine Toxizität (GERARDI, 2006; NICOLAU et al., 2001; SEVIOUR und
NIELSEN, 2010).

Außer den freischwimmenden Ziliaten und den Weidegängern gibt es ebenfalls festsitzende Wimpertiere (NICOLAU et al., 2001). In Kolonien wachsen Opercularia spp., Carchesium spp., Zoothamnium spp. und Epistylis spp. Zu den nicht-koloniebildenden Arten gehören die Vorticella-Typen, Stentor spp. (welcher auch frei schwimmen kann) und Schwärmerzellen, welche ebenfalls frei schwimmen können. (BLFW, 1999) MARA (2004) bestätigt, dass Carchesium polypinum ein wichtiger Vertreter dieser Art ist. Festsitzende Wimpertiere signalisieren, ebenso wie Weidegänger, eine gute Versorgung mit gelöstem Sauerstoff, eine geringe Beladung und keine Toxizität (GERARDI, 2006; SEVIOUR und NIELSEN, 2010). Ausnahmen bilden hierbei jedoch Opercularia spp. und Vorticella microstoma, welche eine vorübergehende Störung der Abwasserbehandlung signalisieren können (SEVIOUR und NIELSEN, 2010). V. microstoma kann sich aufgrund seiner geringen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoffman-

gel ausbreiten wenn keine idealen Bedingungen für V. convallaria gegeben sind (BLFW, 1999).

Zudem gehören sogenannte Sauginfusorien ebenfalls zu den Protozoen. Diese fangen mit Zellfortsätzen Bakterien und Protozoen ein und verflüssigen diese außerhalb ihrer Zelle. Durch ein Hohltentakel saugen sie dann die verflüssigte Beute ein. (Hartmann, 1983) Zu dieser Gruppe gehören Tokophrya spp. und Podophrya spp., welche eine große Prozessstabilität sowie eine niedrige  $BSB_5$ -Schlammbelastung ( $B_{TS} << 0.2 \text{ kg}_{BSB5}/(\text{kg}_{TS} * d)$ ) anzeigen. (BLFW, 1999)

In Tabelle 2-10 sind die Indikatorfunktionen der genannten Organismen ersichtlich.

Tabelle 2-10: Die Indikatorfunktion von Wimpertieren (BLFW, 1999; SEVIOUR und NIELSEN, 2010)

Gruppe	Art der Wimpertiere	Indikator für BSB <sub>5</sub> - Schlamm-belastung in kg <sub>BSB5</sub> /(kg <sub>TS</sub> *d)	Indikator für die Sauerstoffversorgung in mg <sub>O2</sub> /I
	Amphileptiden	$B_{TS} = 0.15-0.2$	-
	Chilodonella – Typ	$B_{TS} = 0.15-0.2$	$O_2 > 0.5$
	Coleps spp.	B <sub>TS</sub> << 0,2	O <sub>2</sub> > 1
	Colpidium spp. Dexiostoma spp.	B <sub>TS</sub> >> 0,15	-
	Cyclidium spp.	B <sub>TS</sub> << 0,2 (of	t in Einarbeitungsphase)
Freischwim- mende Wimpertiere	Glaucoma spp./ Tetrahymena spp.	B <sub>TS</sub> >> 0,15	-
	Holophryiden	$B_{TS} = 0,15-0,2$	-
	Metopus spp.	B <sub>TS</sub> >> 0,2	angefaultes, anoxisches, anaerobes Abwasser
	Paramecium spp.	B <sub>TS</sub> >> 0,15	O <sub>2</sub> < 1
	Spirostomum teres	B <sub>TS</sub> >> 0,15	O <sub>2</sub> < 1
	Trochilia minuta	B <sub>TS</sub> << 0,2	O <sub>2</sub> >> 0,5–2
Weidegänger	Aspidisca lynceus	-	O <sub>2</sub> >> 0,5–2
weideganger	Euplotes spp.	B <sub>TS</sub> << 0,2	O <sub>2</sub> >> 0,5
	Carchesium spp.	B <sub>TS</sub> < 0,2	-
	Zoothamnium spp.	B <sub>TS</sub> >> 0,15	geringe Empfindlichkeit
	Epistylis spp.	B <sub>TS</sub> >> 0,15	geringe Empfindlichkeit
Festsitzende Wimpertiere	V.1 convallaria	-	O <sub>2</sub> >> 0,5–2
Transportation of	V.1 campanula	B <sub>TS</sub> << 0,2	-
	V.1 microstoma	B <sub>TS</sub> > 0,2	geringe Empfindlichkeit
	Stentor spp.	B <sub>TS</sub> < 0,2	O <sub>2</sub> >> 0,5–2 mg/l
Sauginfuso-rien	Tokophrya spp.	B <sub>TS</sub> << 0,2	-
Sauginiuso-nen	Podophrya spp.	B <sub>TS</sub> << 0,2	-
<sup>1</sup> Vorticella			

#### Metazoen

Metazoen sind mehrzellige Tiere, welche ebenfalls im belebten Schlamm der Abwasserbehandlung gefunden werden. Zu dieser Gruppe gehören unter anderem Rädertiere, Würmer, Insekten, Bauchhärlinge und Bärtierchen (LEMMER et al., 1996; BLFW, 1999). Am häufigsten treten Rädertiere und Fadenwürmer auf (GERARDI, 2006; MARTÍN-CERECEDA et al., 2001). AMARAL et al. (2004) benennen ebenfalls Oligotrichia (Oligochäte) als eine der am häufigsten auftretenden Metazoenarten in der Abwasserbehandlung. Im Folgenden werden die wichtigsten Gruppen der Metazoen sowie deren Indikatorfunktion (Tabelle 2-11) erläutert:

## • Rädertiere (Rotatorien) und Fadenwürmer (Nematoden)

Rädertiere stellen vor allem für Wimpertiere Nahrungskonkurrenten dar, haben jedoch eine längere Generationszeit als diese. Aus diesem Grund sind sie in Schlämmen mit einem hohen Alter und stabilen Verhältnissen vertreten. Beispiele für Rädertiere sind Rotaria spp., Philodina spp., Cephalodella spp. und Colurella spp. (BLFW, 1999) Höhere Lebensformen wie Rädertiere und Nematoden verbessern prinzipiell die Effizienz der Abwasserbehandlung. Bei toxischen Bestandteilen im Abwasser können Fadenwürmer und Rädertiere zersetzt auftreten und somit als Indikator für Toxizität genutzt werden. (GERARDI, 2006)

Nematoden sind Teil eines komplexen heterotrophen Ernährungsnetzwerkes in einem Belebtschlammverfahren (BERGTOLD et al., 2007). Sie stehen in der Ernährungspyramide in der höchsten Trophie-Ebene (GERARDI, 2006). Material und Energie (das Substrat) werden über Bakterien von Protozoen und über die Protozoen von Metazoen aufgenommen (LIANG et al., 2006). In Laborversuchen wurde nachgewiesen, dass Nematoden einen positiven Einfluss auf die Gemeinschaft der Mikroorganismen haben (BERGTOLD et al., 2007). Die Zahl von Nematoden steigt mit zunehmendem Schlammalter (BLFW, 1999)

## Wenigborster (Oligochäten)

Wenigborster haben vereinzelt Borsten auf ihrem Körper und treten bei einer niedrigen BSB<sub>5</sub>-Schlammbelastung auf (BLFW, 1999). WEI et al. (2003) berichten, dass ein hohes Wachstum von Würmern zu einem niedrigen Schlammvolumenindex, geringerem Energieverbrauch für die Sauerstoffversorgung und geringeren Mengen an ÜSS führt. Die häufigsten Vertreter im Belebtschlammverfahren sind Aeolosomatidae, Naididae und Tubificidae (LIANG et al., 2006; WEI et al., 2003). Naididae und Aeolosomatidae sind freischwimmende Würmer, während Tubificidae festsitzende Würmer sind und somit normalerweise nicht in Belebtschlammsuspensionen vorkommen (WEI et al., 2003).

Tabelle 2-11: Indikatorfunktion von Metazoen (BLFW, 1999; GERARDI, 2006; WEI et al., 2003)

Gruppe	Art der Metazoen	Indikatorfunktion	
Rädertiere	Philodina spp. Cephalodella spp. Colurella spp.	niedrige BSB <sub>5</sub> -Schlammbelastung, hohe Sauerstoffkonzentration, hohes Schlammalter, stabile Prozessverhältnisse	
	Rotaria spp.	$B_{TS}^{1} = 0.2 \text{ kg/(kg*d)},$ $O_2 < 1 \text{ mg/I}$	
zersetzte Rädertiere und Nematoden	-	Toxizität des Abwassers	
Nematoden und Oligochäten	-	geringe BSB <sub>5</sub> -Schlammbelastung, hohes Schlammalter	
Bärtierchen und Bauchhärlinge	-	geringe BSB <sub>5</sub> -Schlammbelastung, gute Sauerstoffversorgung.	
<sup>1</sup> BSB <sub>5</sub> -Schlammbelastung kg <sub>BSB5</sub> /(kg <sub>TS</sub> * d)			

Weitere Mikroorganismen, die beispielsweise in Schönungsteichen oder Tropfkörpern auftreten können, sind Milben, Krebstiere, Algen, Pilze und Insekten. Pilze können aufgrund ihrer hohen Säuretoleranz beispielsweise ein Indikator für eine geringe Säurekapazität sein. (BLFW, 1999) Da diese Mikroorganismen keine weiteren Indikatorfunktionen für Belebtschlammverfahren haben, werden sie hier nicht näher erläutert.

# 2.6.3 Mikroorganismen bei PAK-Dosierung

Untersuchungen der Biozönose in Belebtschlammverfahren wurden häufig durchgeführt, um Nitrifikanten bzw. Mikroorganismen in einem herkömmlichen Belebtschlammverfahren zu ermitteln (vgl. Kap. 2.6.2; Kap. 2.7.2) (BLFW, 1999; KOOPS und POMMERENING-RÖSER, 2001). Bezüglich des Einflusses der PAK auf das Belebtschlammverfahren betonen MARGOT et al. (2013), dass die Rezirkulation von PAK in die biologische Stufe die Spurenstoffentfernung verbessert, ohne die biologische Abwasserbehandlung negativ zu beeinflussen. Des Weiteren kann PAK Mikroorganismen eine Oberfläche bieten, auf der sie anhaften bzw. wachsen können (OLMSTEAD und WEBER, 1991). Untersuchungen von Wu et al. (2014), bei denen PAK im Belebtschlammverfahren mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Bildern untersucht wurde, bestätigen die Theorie. Die Bilder zeigen einen Bewuchs der PAK durch Mikroorganismen (Bild 2-5). Ein positiver Nebeneffekt des Zusammenspiels von Mikroorganismen und PAK ist, dass von den Mikroorganismen in die Aktivkohleporen Enzyme ausgeschieden werden, wodurch ein biologischer Abbau von adsorbierten organischen Stoffen bewirkt wird; dies führt zu einer Regeneration der Pulveraktivkohle. (Wu et al., 2014) Die PAK ist sowohl von außen als auch in den inneren Aushöhlungen mit Mikroorganismen bewachsen. Bei höherem Schlammalter nehmen die Dichte der Bakterien in den Mikroporen und vermutlich auch die Bioregenration zu. (ÇEÇEN und AKTAŞ, 2012) Zudem kann die Adsorption von

toxisch und biologisch nicht abbaubaren Schadstoffen an die Oberfläche der PAK vorteilhafte Bedingungen für den Stoffwechsel der Mikroorganismen erzeugen. (Wu et al., 2014)

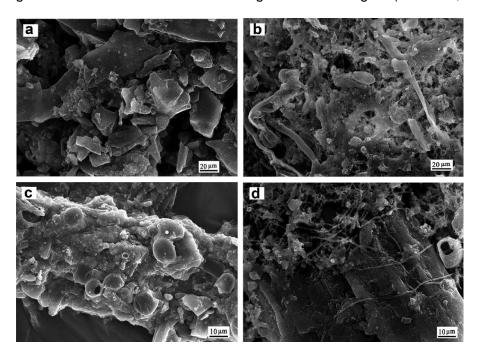


Bild 2-5: Bild a: reine PAK, Bild b: Aktivschlamm, Bild c und d: PAK in Aktivschlamm (WU et al., 2014)

## 2.7 Nitrifikation im Belebtschlammverfahren

Die Nitrifikation dient zur Eliminierung von Ammonium in Abwasserbehandlungsanlagen. Sie stellt einen der wichtigsten Prozesse in der Abwasserbehandlung dar, da Stickstoff zu einer Eutrophierung der Gewässer führt und Ammonium toxisch auf aquatische Lebewesen wirkt. (DAIMS et al., 2006) Die Nitrifikation besteht aus zwei wesentlichen Schritten: der Transformation von Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) zu Nitrit (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) und von Nitrit zu Nitrat (NO<sub>3</sub>-) (GERARDI, 2002). Aufgrund des langsamen Wachstums der Nitrifikanten ist die Nitrifikation die Schwachstelle vieler Abwasserbehandlungsanlagen. Nach Betriebsproblemen oder Betriebsausfällen dauert die Regeneration der Nitrifikanten aufgrund der niedrigen Wachstumsgeschwindigkeit länger als die der anderen Mikroorganismen. (DAIMS et al., 2006) Eine Auflistung der Wachstumsraten der Nitrifikanten ist in Tabelle 2-12 aufgeführt.

Tabelle 2-12: Wachstumsraten der Nitrifikanten (hier repräsentativ Nitrosomonas und Nitrobacter) in Abhängigkeit der Temperatur (GÖRNER und HÜBNER, 2002)

Temperatur in °C	Nitrosomonas		C Nitrosomonas Nitrobacte		acter
10	0,29/Tag	82,6 h	0,58/Tag	41,1 h	
20	0,76/Tag	31,6 h	1,04/Tag	23,1 h	
30	1,97/Tag	12,2 h	1,87/Tag	12,8 h	

Eine Untersuchung der Nitrifikanten kann durch das Verfahren der Fluoreszenz in situ Hybridisierung erfolgen, welches detaillierte Untersuchungen der verschiedenen Abstammungslinien der Nitrifikanten erlaubt (MOTER und GÖBEL, 2000). Für eine funktionierende Nitrifikation spielen unter anderem der Sauerstoffgehalt (mindestens 1–2 mg/l), der pH-Wert, das Schlammalter, die Temperatur (Nitrifikation nur bei T > 12°C) und die Säurekapazität eine wichtige Rolle (SÖLTER und WEBER, 2000; UHLENHUT, 2013; LFUBW, 1997). Bei dem Prozess der Nitrifikation entsteht Salpetersäure, welche bei einer zu geringen Säurekapazität zu einem Absinken des pH-Wertes und somit zum Erliegen des Prozesses (bei pH = 6,6) führen kann (LFUBW, 1997; SÖLTER und WEBER, 2000). Des Weiteren kann ein Mangel an Säurekapazität dazu führen, dass sich Calciumcarbonatpartikel, auf denen bevorzugt Nitrifikanten wachsen, aus den Flocken lösen und abgetrieben werden. Durch den Schlammabtrieb/Verlust des Schlammes und damit einer Verringerung des Schlammalters kann die Nitrifikation zum Erliegen kommen. Empfohlene Mindestwerte für die Säurekapazität sind in Tabelle 2-13 dargestellt. (SÖLTER und WEBER, 2000)

Tabelle 2-13: empfohlene Mindestwerte für die Säurekapazität (SÖLTER und WEBER, 2000)

Probenahmestelle empfohlener Mindestwert	
Belebungsbecken	> 2 mmol/l
Ablauf Nachklärung	> 2 mmol/l

# 2.7.1 Fluoreszenz in situ Hybridisierung

Zur Identifizierung der vorhandenen Nitrifikanten in einem Belebtschlammverfahren gibt es eine Vielzahl möglicher Verfahren. Ein zuverlässiges und schnelles Verfahren (30 Minuten bis 2,5 Stunden) ist die Fluoreszenz in situ Hybridisierung (FISH), welche die Präzision von Molekulargenetik mit visuellen Informationen der Mikroskopie kombiniert (AMANN et al., 2001; MOTER und GÖBEL, 2000; RAI, 2016). Vorteile von FISH sind die Bestimmung von Zellen unabhängig von ihrer Kultivierbarkeit, ein Einblick in die gesamte Diversität und Lebensgemeinschaften von Bakterien, sowie die Möglichkeit, Bakterienzellen in situ zu bestimmen und somit in ihrem Lebensumfeld ihre ökologische Bedeutung besser ermitteln zu können (ZWIRGLMAIER, 2005).

DELONG et al. modifizierten 1989 erstmals das bisher verwendete Verfahren der *in situ Hybridisierung (ISH)* und markierten die zur Bestimmung der mikrobiologischen Zellen verwendeten Oligonukleotide mit Fluoreszenz anstatt mit radioaktiven Substanzen (DELONG et al., 1989; MOTER und GÖBEL, 2000). ISH wurde seit 1969 zu Untersuchungen des Zellinneren verwendet, ohne die Morphologie der Zelle zu verändern und seit 1988 für die Bestimmung von Bakterien genutzt (MOTER und GÖBEL, 2000). Bei dem FISH-Verfahren werden mit Fluoreszenz markierte, auf die ribosomale Ribonukleinsäure (rRNA) ausgerichtete Oligonukleotidsonden zur kultivierungsunabhängigen Bestimmung von Bakterien genutzt (AMANN et al.,

2001). Bei dem Verfahren hybridisieren die Nukleinsäuresequenzen einer (Bakterien-)Zelle mit den zu der Probe gegebenen fluoreszenzmarkierten Sonden (Nollet und Toldrá, 2011). Das Prinzip der Nukleinsäure-Hybridisierung basiert darauf, dass zwei Nukleotidketten nur dann eine Verbindung eingehen (hybridisieren), wenn sie komplementär sind (LEMMER et al., 1996). Aus diesem Grund müssen die verwendeten Sonden auf die rRNA der zu untersuchenden Mikroorganismen abgestimmt werden (Moter und Göbel, 2000). Die rRNA wird als Zielmolekül verwendet, da sie in allen lebenden Organismen gefunden werden kann, genetisch stabil ist und pro Zelle zahlreich auftritt (Moter und Göbel, 2000; ZWIRGLMAIER, 2005). Die 16S rRNA bietet die größte Genauigkeit bei der Identifizierung der meisten Mikroorganismen. Aus diesem Grund werden FISH-Untersuchungen auf 16S rRNA abgezielt; die Oligonukleotidsonden enthalten 15 bis 30 Nukleotide und kovalent verbunden am 5'-Ende sitzt ein Fluoreszenz-Färbemittel-Molekül (AMANN et al., 2001). Es werden kurze Sonden (15 bis 30 Nukleotide) verwendet, welche einen einfacheren Zugang zu ihrem Ziel, jedoch weniger Fluoreszenzlabel haben (Nollet und Toldrá, 2011; LEMMER et al., 1996). Beispiele für Sonden zur Ermittlung von Nitrifikanten sind in Tabelle 2-14 dargestellt.

Tabelle 2-14: Beispiele für Sonden zur Bestimmung von Nitrifikanten (MANSER et al., 2005a)

Sonde	Zielorganismus
EUB338	Dde meisten Bakterien
Nit3	Nitrobacter spp.
Ntspa662	Nitrospira
NmV	Nitrosococcus mobilis Abstammungslinie
Nmo218	viele Nitrosomonas oligotropha Abstammungslinie
NmII	viele Nitrosomonas communis Abstammungslinie

Der genaue Ablauf des FISH-Tests gliedert sich in Fixierung, Probenvorbereitung, Hybridisierung, Waschen und Visualisierung (AMANN et al., 2001; MOTER und GÖBEL, 2000) und ist untenstehend näher erläutert.

#### Fixierung

Die Proben werden nach der Entnahme fixiert, um eine Veränderung der Zelleigenschaften wie Größe, Gestalt und rRNA-Gehalt der Mikroorganismen zu verhindern (LEMMER et al., 1996). Die Fixierung erfolgt mit komplexbildenden Mitteln wie Ethanol, Methanol oder Aldehyden. Zudem erfolgt eine Erhöhung der Permeabilität der Zellen, um den Zugang der Sonden zu erleichtern. Die genauen Konditionen variieren in Abhängigkeit des Zielorganismus. (MOTER und GÖBEL, 2000)

### Probenvorbereitung

Die Vorbehandlung der Probe ist abhängig von dem zu ermittelnden Bakterium. Es kann beispielsweise eine Vorbehandlung mit milder Säurehydrolyse zur Erhöhung der Permeabilität

der Mikroorganismenzelle erfolgen. Zudem ist für einen besseren Halt auf den Glasplatten eine Vorbehandlung der Platten mit einem Beschichtungsmittel sinnvoll. (MOTER und GÖBEL, 2000)

# Hybridisierung

Bei der Hybridisierung werden die vorerhitzten, fluoreszenzmarkierten Oligonukleotidsonden, die auf die Ziel-rRNA ausgerichtet sind, in die Probe gegeben. Die Hybridisierung wird in einer dunklen, feuchten Kammer bei Temperaturen von 37°C bis 50°C durchgeführt. (MOTER und GÖBEL, 2000)

#### Waschen

Nach erfolgreicher Hybridisierung sollte ein Waschen der Probe erfolgen, um ungenutzte Sonden zu entfernen (AMANN et al., 2001).

## Visualisierung

Die Visualisierung erfolgt mit Hilfe eines Fluoreszenzmikroskops (NOLLET und TOLDRÁ, 2011). Bild 2-6 zeigt die mikroskopischen Bilder eines FISH-Tests, bei dem 1999 von OKABE et al. eine Biofilmprobe eines Rotationsscheibenreaktors beprobt wurde. Die Probe wurde mit zwei verschiedenen Sonden markiert, um die Morphologie und das Zusammenleben von Ammonium- (roten) und Nitritoxidierenden (grünen) Bakterien zu zeigen. (OKABE et al., 1999)

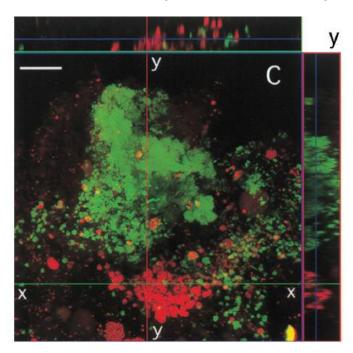


Bild 2-6: Ammonium- und Nitritoxidierende Bakterien in einer Probe eines Biofilms (OKABE et al., 1999)

Problematisch können eine zu geringe Permeabilität der Zellwand sowie wenig Ribosome in langsam wachsenden oder metabolisch inaktiven Zellen sein. Dies führt zu einer schwachen Signalintensität. (ZWIRGLMAIER, 2005; RAI, 2016) Ein möglicher Lösungsansatz kann zum Beispiel das Einbringen von "Helfer-Oligonukleotiden" sein. Bei diesem Verfahren werden

nicht markierte Oligonukleotide, welche die gleichen Eigenschaften haben wie die Oligonukleotidsonden, dazu genutzt, die Struktur der rRNA zu öffnen, um das Einbinden der markierten Sonden zu erleichtern. (ZWIRGLMAIER, 2005)

Eine weitere Möglichkeit kann das Nutzen von Peptidnukleinsäure (PNA)-Sonden sein. Diese Sonden wurden so verändert, dass sie schneller und mit einer höheren Affinität mit ihren Zielnukleinsäuren hybridisieren. (NOLLET und TOLDRÁ, 2011) Zudem kann die Hybridisierung bei diesem Verfahren unter hohen Temperaturen und niedrigen Salzkonzentrationen erfolgen, was die Struktur der rRNA schwächt und somit den Zugang für die Sonde erleichtert. Ein Nachteil dieses Verfahrens sind die hohen Kosten für die PNA-Oligonukleotide. (ZWIRGLMAIER, 2005)

Bei dem FISH-Test werden zudem ebenfalls physiologisch inaktive Ammoniumoxidierer bestimmt, da diese auch unter ungünstigen Bedingungen einen hohen Anteil von Ribosomen in den Zellen beinhalten. Um lediglich die physiologisch aktiven Zellen zu bestimmen, kann das MAR-FISH Verfahren verwendet werden. (WAGNER und LOY, 2002) Die Kombination von Mikroautoradiographie mit FISH (MAR-FISH) erlaubt die gleichzeitige Untersuchung der Identität und der Aktivität eines Mikroorganismus innerhalb einer komplexen Gemeinschaft. (OKABE et al., 2004)

# 2.7.2 Typische Nitrifikanten im Belebtschlammverfahren

Für die Abwasserbehandlung ist eine hohe Diversität und Akkumulation von Nitrifikanten wichtig (KIM und IVANOV, 2000). An der Nitrifikation sind die litoautotrophen Ammoniumoxidierer, deren Bezeichnung mit Nitroso- (z.B. Nitrosomonas) beginnt und die litoautotrophen Nitritoxidierer, deren Bezeichnung mit Nitro- (z.B. Nitrobacter) beginnt, beteiligt (GERARDI, 2002). Autotroph bedeutet, dass die Mikroorganismen die Energie für Wachstum und Synthese aus der Oxidierung von anorganischem Stickstoff- und Kohlenstoffbestandteilen beziehen. Diese Bakterienart wächst deutlich langsamer als die zum Kohlenstoffabbau genutzten, heterotrophen Bakterien (CHEREMISINOFF, 1996; KOOPS und POMMERENING-RÖSER, 2001). Nitrifikanten oxidieren für jedes Molekül Kohlendioxid, das sie in ihre Zellen aufnehmen, 30 Moleküle Ammoniumionen bzw. 100 Moleküle Nitritionen. Außer der großen Anzahl an Nitrifikannten können in einem Prozess mit schnell ablaufender Nitrifikation ebenfalls zwei Arten von Protozoen, Epistylis und Vorticella gefunden werden. Es ist jedoch nicht bekannt, ob diese beiden Arten an der Nitrifikation beteiligt sind, oder ob die Nitrifikation lediglich günstige Wachstumsbedingungen für sie bietet. (GERARDI, 2002). Eine Studie von 13 Belebtschlammanlagen hat zudem ergeben, dass die Fauna von nitrifizierenden Anlagen durch freischwimmende Wimpertiere (wie Prorodon und Blepharisma) sowie Schalenamöben (wie Euplypha) charakterisiert werden. In einem SBR (Sequencing Batch Reactor) wurde eine Veränderung der Protozoen von krabbelnden und anhaftenden Wimpertieren zu freischwimmenden Fla-

gellaten bei beginnender Nitrifikation beobachtet. Dies kann jedoch ebenfalls mit dem geringeren pH-Wert (Absinken von 7 zu 5,8) zusammenhängen. (SEVIOUR und NIELSEN, 2010)

Eine direkte Umsetzung von Ammonium und Nitrit zu Stickstoffgas (Anammox) kann durch chemolithoautotrophe Bakterien des Stammes der Planktomyceten erfolgen. Dieses nicht-kultivierbare Bakterium kann in großen Zahlen in Abwasserbehandlungsanlagen mit Stickstoffentfernung und anaeroben Zonen auftreten. Für eine Integration dieses Bakteriums in den Prozess wäre eine partielle Umwandlung von Ammonium zu Nitrit (Substratbereitstellung), mit gleichzeitiger Hemmung der nitritoxidierenden Bakterien notwendig. Bei diesen Bakterien ist lediglich eine Stickstoffentfernung mit einer Teilbelüftung im ersten Schritt, der Oxidation von Ammonium zu Nitrit, nötig, was zu einer Kostenreduzierung führt. Problematisch gestaltet sich jedoch die geringe Wachstumsgeschwindigkeit dieser Bakterien. (DAIMS et al., 2006) Im Folgenden wird detaillierter auf Untersuchungen von ammoniumoxidierenden und nitritoxidierenden Bakterien eingegangen.

### Ammoniumoxidierer

Laut GERARDI (2002) sind für die Oxidierung von Ammoniumionen hauptsächlich Nitrosomonas europaea verantwortlich, jedoch ist die Struktur der Bakterienkulturen in Abwasserbehandlungsanlagen weitaus komplexer (WAGNER und LOY, 2002). In einer industriellen Abwasserbehandlungsanlage sowie einem Sequencing Batch Biofilmreaktor wurde beispielsweise als dominanter Mikroorganismus Nitrosococcus mobilis identifiziert. In einem Fließbettreaktor wurden hingegen Nitrosospira-verwandte Ammoniumoxidierer als dominanter Mikroorganismus ermittelt. (WAGNER et al., 2002) Bei einer Untersuchung von belebtem Schlamm eines MBRs waren hingegen überwiegend Nitrosomonas oligotropha und bei einem SBR Nitrosomonas eutropha/europaea vertreten. (MANSER et al., 2005b)

Auf die Gemeinschaft der Nitrifikanten in einer Abwasserbehandlungsanlage hat unter anderem die Zusammensetzung des Substrats im Reaktor einen Einfluss. Laut AOI et al. (2000) steigt bei Nitrosomonas und Nitrosococcus mobilis die Aktivität in Abwässern mit hohen Ammoniumkonzentrationen (hier: 1,2 kg<sub>NH4-N</sub>/m³\*d). Nitrosospira, Nitrosovibrio und Nitrosolobus weisen eine höhere Aktivität bei geringen Ammoniumkonzentrationen auf (hier: 0,3 kg<sub>NH4-N</sub>/m³\*d). (AOI et al., 2000) Die generelle Aussage, dass Nitrosomonas eine höhere Aktivität in Abwässern mit hohen Ammoniumkonzentrationen zeigen, steht jedoch im Gegensatz zu den Aussagen von Manser et al. (2005a); ihnen zufolge weisen Nitrosomonas oligotropha eine höhere Substrataffinität als Nitrosomonas europaea/eutropha und Nitrosomonas communis auf und haben Urease Aktivität. Urease ist ein Enzym zur Umsetzung von Harnstoff (SHUKLA und VARMA, 2011). Aufgrund niedriger Ammoniumkonzentrationen bietet häusliches Abwasser somit vorteilhaftere Bedingungen für Nitrosomonas oligotropha, als für Nitrosomonas europaea/eutropha und communis. Dies bestätigen Untersuchungen der Bakteriengemeinschaft eines Belebtschlammverfahrens, bei dem ca. 80 % der ammoniumoxidie-

renden Nitrifikanten aus der Abstammungslinie der Nitrosomonas oligotropha stammen. Die restlichen 20 % setzen sich aus der Abstammungslinie der Nitrosomonas communis und Nitrosomonas europaea/eutropha zusammen. (MANSER et al., 2005a) Ammoniumoxidierer aus den Abstammungslinien der Nitrosomonas europaea, Nitrosomonas eutropha, Nitrosococcus mobilis und der Gruppe der Nitrosomonas marina wurden jedoch bei zahlreichen Messungen in Abwasserbehandlungsanlagen am häufigsten ermittelt (WAGNER und LOY, 2002).

Allgemein kann davon ausgegangen werden, dass bei der Nitrifikation in Abwasserbehandlungsanlagen Nitrosomonas und Nitrosococcus mobilis eine wichtigere Rolle als Nitrosospiras, Nitrosolobus und Nitrosovibrio für die Ammoniumoxidierung spielen. Zudem können einige Anlagen von einem Ammoniumoxidierer dominiert werden, wohingegen andere Anlagen eine große Vielzahl von Ammoniumoxidierern aufweisen. (WAGNER et al., 2002)

Zusätzlich ist darauf hinzuweisen, dass Einflussfaktoren wie das Schlammalter, Schwankungen im Zufluss oder die Betriebsdauer bei Pilotanlagen ebenfalls die Zusammensetzung der Ammoniumoxidierer beeinflussen können (MANSER et al., 2005a). Eine Übersicht aller genannten Ammoniumoxidierer ist in Tabelle 2-15 ersichtlich. Fett markierte Ammoniumoxidierer sind die (vermutlich) am häufigsten auftretenden Arten.

#### **Nitritoxidierer**

GERARDI (2002) benennt Nitrobacter agilis als die wichtigste Bakterienart für die Oxidierung von Nitrit zu Nitrat. Jedoch ist auch bei den Nitritoxidierern eine weitaus größere Vielfalt in Abwasserbehandlungsanlagen von Bedeutung (WAGNER et al., 2002). Mit Hilfe von Molekulartechnik konnte festgestellt werden, dass (noch) nicht kultivierbare Nitrospira-ähnliche Bakterien und nicht, wie in einigen Textbüchern beschrieben, Nitrobacter die dominanten Arten bei der Nitritoxidierung sind (GERARDI, 2002; WAGNER und LOY, 2002). Der Grund dafür könnten unterschiedliche Überlebensstrategien sein. Während Nitrobacter relativ schnell wächst und keine besondere Substrataffinität und Sauerstoffaffinität aufweist, sind Nitrospiraähnliche Nitritoxidierer K-Strategen. (WAGNER et al., 2002) Das bedeutet, dass Nitrospiraähnliche Nitritoxidierer eine hohe Substrataffinität für Sauerstoff und Nitrit und eine niedrige maximale Aktivität oder Wachstumsrate aufweisen. Somit haben sie bessere Überlebenschancen unter begrenzter Substratzufuhr in der Abwasserbehandlungsanlage als Nitrobacter. (SEVIOUR und NIELSEN, 2010; WAGNER und LOY, 2002) Da die Nitritkonzentrationen in vielen Abwasserbehandlungsanlagen gering sind, können sich Nitrospira-ähnliche Nitritoxidierer somit zur dominanten Art entwickeln. In Anlagen mit zeitweise hohen Nitritkonzentrationen sollten beide Arten existieren. Laborversuche bestätigten die oben genannte Hypothese und ergaben zudem, dass sich nach einer Stimulierung durch hohe Nitritgehalte die dann dominante Nitrobacterpopulation nicht zurückbildet. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass beim Überschreiten einer bestimmten Zelldichte des Nitrobacters das Wachstum von

Nitrospira-ähnlichen Bakterien gehemmt wird. (WAGNER et al., 2002) Untersuchungen von MANSER et al. (2005a) bestätigen, dass Nitrospira die dominierenden Nitritoxidierer bei niedrigen Nitritkonzentrationen sind. Allerdings konnten Nitrospira erst nach 120 Tagen vollständiger Nitrifikation entdeckt werden. In der ersten Phase waren somit entweder nicht bekannte Nitritoxidierer präsent oder die rRNA Bestandteile waren unterhalb der Bestimmungsgrenze für FISH. (MANSER et al., 2005a) Der Bakterienstamm der Nitrospira stellt zudem die vielseitigste Gruppe unter den bekannten Nitritoxidierer dar (DAIMS et al., 2015).

In Untersuchungen von VAN KESSEL et al. (2015) wurde in einer Bakteriengemeinschaft koexistent Nitrospira zu anammox Bakterien (Brocadia) nachgewiesen. Detailliertere Untersuchungen der Nitrospira-Bakterien ergaben, dass zwei Spezies von Nitrospira Ammonium über Nitrit zu Nitrat oxidieren und somit eine vollständige Nitrifikation erzielen können. (VAN KESSEL et al., 2015) Dies bestätigen Untersuchungen von (DAIMS et al., 2015), bei denen ebenfalls bei Nitrospira eine vollständige Nitrifikation beobachtet wurde.

Bei detaillierten Untersuchungen von KOOPS und POMMERENING-RÖSER (2001) wurden ebenfalls eine Vielzahl von ammoniumoxidierenden und nitritoxidierenden Bakterien in Abwasserbehandlungsanlagen, Oberflächengewässern, Bodenproben, Gesteinsproben, im Meer und in Seen ermittelt. Eine Auswahl der für Abwasserbehandlungsanlagen relevanten Nitrifikanten ist in Tabelle 2-15 ersichtlich.

Tabelle 2-15: Ammonium- und Nitritoxidierer (GERARDI, 2002; KOOPS und POMMERENING-RÖSER, 2001; MANSER et al., 2005a; MANSER et al., 2005b; AOI et al., 2000; WAGNER et al., 2002)

Bakterienart	Genera der Nitrifikanten	Spezies	Urease Aktivität
	Nitrosococcus	Nitrosococcus N. mobilis	
	Nitrosocystis		
	Nitrosolobus		+/-
		N. europaea	-
		N. nitrosa	+
Ammoniumoxidierer		N. eutropha	-
	Nitrosomonas	N. halophila	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> zu NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		N. agilis	
		N. oligotropha <sup>1</sup>	+
		N. communis	-
		N. marina	+
	Nitrosospira		+/-
	Nitrosovibrio		+/-
		N. winogradskyi	
Nitritoxidierer	Nitrobacter	N. hamburgensis	
NO <sub>2</sub> zu NO <sub>3</sub>		N. vulgaris	
	Nitrococcus		
	Nitrospira		
<sup>1</sup> wurde in einem MBR-Syster	m gefunden		

# 2.7.3 Einfluss einer PAK Dosierung auf Nitrifikanten

Da nitrifizierende Bakterien einen positiven Effekt auf die Entfernung von Spurenstoffen wie Ibuprofen, Naproxen, Trimethoprim, Erythromycin, Galaxolide, Tonalide, Ethinylestradiol, Bisphenol A und Nonylphenole haben, ist eine gut funktionierende Nitrifikation nicht nur im Sinne der konventionellen Abwasserreinigung von Wichtigkeit (Luo et al., 2014). Die Elimination von Stickstoff erfolgt mit Hilfe von Nitrifikation und Denitrifikation. Heterotrophe Bakterien, welche die organischen Stoffe abbauen, können nicht nitrifizieren, einige können jedoch denitrifizieren. (GUJER, 2007) Bei einer möglichen Rückführung der PAK in die Biologie bzw. einer Dosierung in die biologische Stufe stellt sich somit unter anderem die Frage nach einer möglichen Hemmung der Nitrifikanten. (FRANK et al., 2015) Nach ÇEÇEN und AKTAŞ (2012) wirkt sich die Dosierung von PAK in ein Belebtschlammverfahren positiv auf die Nitrifikation aus. Zwar ist die Adsorption von Ammonium-Ionen an Aktivkohle zu vernachlässigen, jedoch herrschen durch die Adsorption von Gift- und Hemmstoffen vorteilhaftere Bedingungen für die Nitrifikanten. (ÇEÇEN und AKTAŞ, 2012) Dies bestätigen NG und STENSTROM (1987), die verbesserte Nitrifikationsraten bei Zugabe von PAK durch die Adsorption von toxischen Stof-

fen an die PAK nennen. Nach GRUNDITZ et al. (1998) ist Kupfer für Ammoniumoxidierer, Nickel für Nitritoxidierer und Blei für die Reduktion von Nitrit hemmend. Weitere untersuchte Schwermetalle wie Chrom, Zink und Cadmium zeigten keinen wesentlichen Einfluss auf die Nitrifikanten. Da PAK Schwermetalle adsorbiert, kann diese somit zu einer Verbesserung des Prozesses führen (KADIRVELU et al., 2001).

Um die Verbesserung der Abwasserbehandlung durch Adsorption von Hemmstoffen zu untersuchen, führten NG und STENSTROM (1987) Versuche mit adsorbierbaren und nicht-adsorbierbaren Hemmstoffen bei nitrifizierenden Belebtschlammverfahren durch. Für adsorbierbare Hemmstoffe (Phenole und Aniline) wurden hohe Konzentrationen ausgewählt, um eine Hemmung > 75 % zu erreichen. Nicht-adsorbierbare Hemmstoffe (Cyanide und Ethylalkohol) wurden so dosiert, dass eine 75 %ige Hemmung erreicht wurde (ohne PAK-Dosierung). Der belebte Schlamm wurde aus einem Verfahren entnommen, welchem synthetisches Substrat zugeführt wurde und das mit einem Schlammalter von neun Tagen operierte. Die Auswertung der Versuche ergab, dass die Zugabe einer idealen PAK-Dosierung bei adsorbierbaren Hemmstoffen die Nitrifikation um 75–97 % steigern kann. Bei nicht-adsorbierbaren Hemmstoffen liegt die Steigerung nur bei 3–30 %. (NG und STENSTROM, 1987)

In den Untersuchungen von BÖHLER et al. (2011) (vgl. Kap. 2.3.1) wurde weder in der Nitrifikation noch in der Denitrifikation eine Hemmung beobachtet. Bei anderen Versuchen war die Nitrifikation mit einer höheren PAK Dosierung (18 mg<sub>PAK</sub>/I) sogar schneller als die Nitrifikation ohne PAK. In Untersuchungen mit simultaner PAK-Dosierung (10 mg<sub>PAK</sub>/I) wurde ebenfalls keine Hemmung beobachtet. (FRANK et al., 2015)

Aufgrund widersprüchlicher Aussagen hinsichtlich einer möglichen Hemmung der Nitrifikation durch PAK in der biologischen Stufe bzw. einer möglichen Verbesserung der Nitrifikation beprobten ZWICKENPFLUG et al. (2010) drei Reaktoren in einem Batchversuch. Bei diesem Versuch wurden die Reaktoren (Referenz, 20 mg<sub>PAK</sub>/l, 40 mg<sub>PAK</sub>/l) jeweils mit sechs Litern belebtem Schlamm befüllt und unter denselben Bedingungen die Nitrifikationsleistung gemessen. Die Auswertung der Untersuchung ergab, dass direkt nach der Dosierung der PAK keine wesentlich geringeren Eliminationen in den PAK-Reaktoren festgestellt wurden und die Eliminationsleistungen in den PAK-Reaktoren auch 24 Stunden nach der Dosierung nur geringfügig abgeschwächt waren. Gemäß ZWICKENPFLUG et al. (2010) können die leicht schlechteren Ergebnisse nach 24 Stunden auch auf einen leicht unterschiedlichen Zerfall der Biomasse zurückzuführen sein. Die Dosiermenge schien kaum Einfluss auf die Ergebnisse zu haben. (ZWICKENPFLUG et al., 2010)

# 2.8 Methoden zur Charakterisierung des DOCs

# 2.8.1 Adsorptionsanalyse

Der Summenparameter DOC gibt den Anteil an gelöstem Kohlenstoff im Wasser an, lässt jedoch keine Charakterisierung der organischen Hintergrundmatrix zu. Möglichkeiten, den DOC aufzuschlüsseln, liegen in der Adsorptionsanalyse sowie der LC-OCD (liquid chromatographie – organic carbon detection, Kap. 2.8.2).

Bei der Adsorptionsanalyse handelt es sich um eine Methode zur Auswertung von Adsorptionsisothermen unbekannter Vielstoffgemische, die nur über Summenparameter, wie z. B. den DOC oder den SAK (spektraler Adsorptionskoeffizient) charakterisiert werden können.

Bei der Methode wird der DOC in Fraktionen unterschiedlich guter Adsorbierbarkeit (nicht/schlecht, mäßig, gut adsorbierbar) eingeteilt; dabei kann die Adsorptionsanalyse mit dem von Prof. Worch (TU Dresden) entwickelten Computerprogramm AdsAna (Version 1.5) durchgeführt werden, wobei unter Zuhilfenahme der IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory) eine Anpassungsrechnung stattfindet, mit der der DOC in fiktive Komponenten zerlegt wird. Die Komponenten sind den Fraktionen unterschiedlich guter Adsorbierbarkeit zugeordnet, sodass eine Aussage darüber getroffen werden kann, wie groß z.B. der Anteil der nicht adsorbierbaren DOC-Fraktion ist. Eine detaillierte Beschreibung der Methode findet sich in WORCH (2012).

# 2.8.2 LC-OCD – Differenzierung der organischen Kohlenstofffraktionen

Das Analyseverfahren LC-OCD ermöglicht die qualitative und quantitative Bestimmung der einzelnen Kohlenstofffraktionen des DOCs durch Auftrennung des DOCs der Abwasserprobe mittels Molekülgrößenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography – SEC) in die einzelnen Stoffgruppen (Biopolymere, Huminstoffe, Building Blocks, niedermolekulare Säuren, niedermolekulare Neutralstoffe). In einem nachgeschalteten DOC-Detektor werden die Stoffgruppen identifiziert und quantifiziert.

Das Verfahren nutzt die unterschiedlichen Eigenschaften der organischen gelösten Substanzen, die sich unterschiedlich stark an der stationären Phase der Chromatographiesäule anlagern und unterschiedlich schnell wieder in die mobile Phase und damit den Ablauf der Chromatographiesäule eluieren. Hydrophile Moleküle diffundieren i. A. umso tiefer in die stationäre Phase, je geringer ihre Molmasse ist; entsprechend eluieren sie verzögert zurück in die mobile Phase und den Ablauf der Säule. Für niedermolekulare Fraktionen hingegen haben sich die Molekülstruktur und funktionalen Gruppen als entscheidende Eigenschaften hinsichtlich der Retentionszeit gezeigt (BENSTÖM, 2017; RUHL und JEKEL, 2012).

Durch Auftragung des erhaltenen DOC-Signals gegen die Retentionszeit lassen sich die unterschiedlichen (chromatographierbaren) Stoffgruppen voneinander abgrenzen und können durch Integration der Flächen quantifiziert werden. Hydrophobere Moleküle (HOC) ver-

bleiben auf der stationären Phase und werden somit analytisch nicht erfasst; sie werden über eine Differenzbetrachtung des gesamten DOCs und der bestimmten Stoffgruppen ermittelt. (HUBER et al., 2011; BENSTÖM et al., 2014)

Der chromatographierbare DOC (CDOC) lässt sich in fünf Gruppen aufteilen:

- Biopolymere: sind sehr hochmolekulare Stoffe (100.000 bis 2 Mio g/mol) biogenen Ursprungs (Polysaccharide, Proteine und weitere organische Makromoleküle bzw. Kolloide mikrobiellen Ursprungs). Sie sind hydrophil und nicht UV-aktiv (HABERKAMP, 2009). Sie können mikrobiologisch gut abgebaut werden, während die Adsorbierbarkeit an Aktivkohle aufgrund ihrer hohen molekularen Masse nur gering ist (ZHENG, 2010; BENSTÖM et al., 2014).
- Huminstoffe: Diese Fraktion umfasst hochmolekulare Stoffe mit Molmassen um 1.000 g/mol und besteht aus Fulvinsäuren, Huminsäuren und Huminen. Gemäß KAZNER (2011) sind sie gut an Aktivkohle adsorbierbar. Humin- und Fulvinsäuren sind Abbauprodukte von Mikroorganismen. Huminsäuren entstehen primär in der belebten Bodenzone, während Fluvinsäuren in Boden- und Wasserzone herkommen; somit sind auch bspw. Kläranlagen Quellen von Fulvinsäuren. (BENSTÖM et al., 2014)
- Building Blocks: sind laut HUBER et al. (2010) als Grundeinheiten von Huminstoffen aufzufassen, die entweder bei Neubildung oder Alterung derer entstehen. Sie können daher eine Zwischenstufe der Oxidation von Huminstoffen zu niedermolekularen Säuren darstellen. Die Molmassen dieser mittelmolekularen Fraktion liegen im Bereich von 300 bis 450 g/mol.
- Niedermolekulare Säuren (LMW Organic Acids): Diese Fraktion beinhaltet alle aliphatischen, niedermolekularen organischen Säuren, die aufgrund eines ionenchromatographischen Effektes alle gleichzeitig eluieren. Ein geringer Teil der Huminstoffe wird in dieser Fraktion miterfasst und muss herausgerechnet werden. (HUBER et al., 2010) Die molare Masse der Stoffe liegt bei < 350 g/mol.</li>
- Niedermolekulare Neutralstoffe: niedermolekulare Stoffe, die i.d.R. neutral oder lediglich schwach anionisch sind; dies k\u00f6nnen bspw. Alkohole, Aldehyde, Ketone oder Aminos\u00e4uren sein. (HUBER et al., 2010) Die molare Masse dieser Stoffe liegt ebenfalls bei < 350 g/mol.</li>

Das Analyseverfahren LC-OCD ermöglicht bspw. eine Beschreibung der Entwicklung der DOC-Fraktionen über den Verlauf der unterschiedlichen Stufen der Abwasserreinigung und Aussagen hinsichtlich der Adsorbierbarkeit der unterschiedlichen DOC-Fraktionen an PAK.

# 3 Material und Methoden

# 3.1 Allgemeines

Die Untersuchungen zur simultanen PAK-Dosierung gliederten sich in Vorversuche und halbtechnische Untersuchungen. Innerhalb der Vorversuche wurde die hinsichtlich des Adsorptionsverhaltens des DOCs und seines Abbaus über die biologische Stufe hinweg (Adsorptionsversuche mit Anpassungsrechnung und LC-OCD) optimale PAK-Dosierstelle ermittelt. In den halbtechnischen Untersuchungen wurde die notwendige PAK-Dosierung bestimmt und die Auswirkungen auf die Reinigungsleistung und den belebten Schlamm ermittelt. Des Weiteren wurden die Auswirkungen von PAK auf Pumpenbauteile beobachtet.

# 3.2 Versuchsanlage

Die Versuche im Projekt SimPAK wurden auf der halbtechnischen Versuchskläranlage (HtK) des Landesamts für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV) in Neuss durchgeführt.

Das der HtK zufließende Rohabwasser entstammt dem Ablauf des Sand-/Fettfangs der Großkläranlage Neuss-Süd. Vor Beschickung der Versuchsanlage wurde das Rohabwasser über ein Bogensieb mit einer Spaltweite von 1 mm geführt, um eine weitere Entfrachtung des Rohabwassers von partikulären Stoffen zu erreichen und somit die Feststoffentnahme einer Vorklärung zu simulieren. Im Anschluss gelangte es in einen 2 m³ fassenden Pumpenvorlagebehälter von wo aus es gleichmäßig zwei parallelen Versuchsstraßen (PAK-Straße und Referenzstraße) zugeführt wurde.

Die beiden baugleichen Straßen verfügten über eine vorgeschaltete Denitrifikation, Nitrifikation und Nachklärung, wobei die PAK-Straße zusätzlich über Einrichtungen zur Dosierung von PAK, FM und FHM verfügte (Bild 3-1). Die Volumina der Denitrifikations- und Nitrifikationsbecken betrugen jeweils 3,5 m³, das Volumen der Nachklärbecken jeweils 2,7 m³. Der Zulaufvolumenstrom  $Q_{Zu}$  je Straße wurde kontinuierlich auf 350 l/h eingestellt; der Rücklaufschlammvolumenstrom  $Q_{RS}$  betrug 350 l/h, die interne Rezirkulation  $Q_{RZ}$  700 l/h. Der ÜSS-Abzug erfolgte kontinuierlich mit Schlauchpumpen aus den Denitrifikationsbecken.

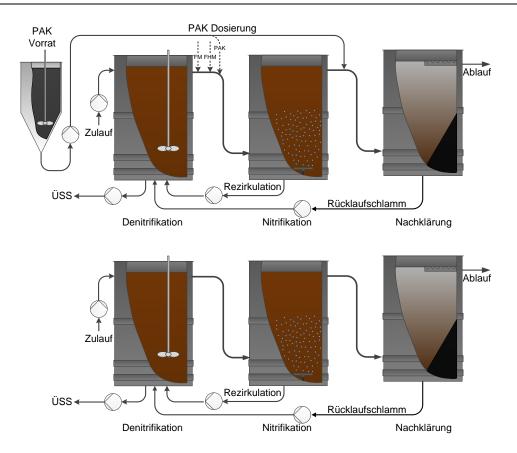


Bild 3-1: Verfahrensfließbild der PAK-Straße (oben) und der Referenzstraße (unten)

# 3.2.1 eingesetzte PAK und PAK-Vorlage

In den Untersuchungen wurde die PAK Norit<sup>®</sup> SAE Super verwendet. Da das zunächst eingesetzte Produkt (SAES<sub>1</sub>) im Projektverlauf auf dem Markt nicht weiter verfügbar war, wurde ab Januar 2017 (Phase III.II, vgl. Tabelle 3-7) das Produkt SAES<sub>2</sub> verwendet. Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über die charakteristischen Eigenschaften der PAK-Produkte.

Tabelle 3-1:	Eigenschaften der PAK-Produkte Norit	<sup>°</sup> SAE Super (SAES <sub>1</sub> und SAES <sub>2</sub> )
--------------	--------------------------------------	---

Parameter	SAES₁	SAES <sub>2</sub>
Jodzahl in mg/g	1.150	min. 950
Methylenblauadsorption in g/100 g	28	k. A.
Innere Oberfläche (B.E.T) in m²/g	1.300	1.050
Korngröße > 150 μm in Gew%	3	3
Korngröße D <sub>50</sub> in μm	15	20

Um einen sicheren Umgang mit der PAK durch minimale Staubemissionen zu gewährleisten, erfolgte der Einsatz der PAK in Form eines bereits auf 50 % Wassergehalt angefeuchteten Produktes. Die Dosierung der PAK erfolgte als Suspension; dabei wurden durch Zugabe von Trinkwasser Konzentrationen zwischen 1,75 g<sub>PAK</sub>/I<sub>Suspension</sub> und 5,25 g<sub>PAK</sub>/I<sub>Suspension</sub> eingestellt. Als Vorlagebehälter für die PAK-Suspension wurde ein runder Behälter mit Trichterboden und einem Fassungsvermögen von 400 Litern installiert. Die Sedimentation der PAK im Vor-

lagebehälter wurde durch ein Rührwerk (Turbo Mixer; Typ FGU 7/228; drehzahlgeregelt mit 4-Blatt Propeller) verhindert. Zur Dosierung der PAK-Suspension in die PAK-Straße wurde eine regelbare Schlauchpumpe (520S/RE von Watson Marlow) installiert.

## 3.2.2 Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel

Zur optionalen Dosierung von FM in Form einer gebrauchsfertigen 40%igen Eisen(III)-Chlorid-Lösung in den Zulauf der Nitrifikation wurden ein Intermediate Bulk Container (IBC) als Vorlagebehälter und eine Schlauchpumpe (520S/RE von Watson Marlow) installiert.

Für die optionale Zudosierung von FHM in den Zulauf der Nitrifikation wurde eine Dosiereinrichtung (Bild 3-2) gebaut, die auch über Feiertage und Wochenenden die automatische Herstellung täglich frischer Gebrauchslösungen (0,034%ig) aus einer 0,34%igen Stammsuspension ermöglichte. Dazu wurden drei parallele Vorlagesysteme errichtet, von denen jedes über einen 10-Liter-Vorlagebehälter für Frischwasser und einen 10-Liter-Vorlagebehälter für FHM mit Rührer verfügte. Durch programmierbare Steckdosenleisten konnten Rührer und Ventile nach einem festgelegten Programm geöffnet und geschlossen werden. Die Stammsuspensionen und das Wasser zur Herstellung der Gebrauchslösungen wurden vor Tagen ohne Anlagenbetreuung in die entsprechenden Vorlagen gefüllt, wobei die Anmischung der einzelnen Gebrauchslösungen erst bei Öffnen der entsprechenden Ventile erfolgte. Zur Förderung der Gebrauchslösungen wurde eine Schlauchpumpe des Typs 520S/RE von Watson Marlow eingesetzt.

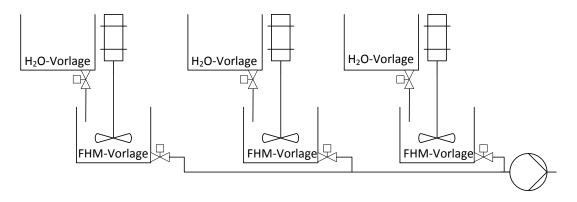


Bild 3-2: FHM-Vorlage und Dosiereinrichtung

# 3.3 Probenahme und Analytik

# 3.3.1 Probenahme, Probenvorbereitung und Probentransport

Die Probenahmen für die Untersuchungen zur Bewertung der optimalen Dosierstelle (Kap. 3.5) erfolgten durch Stichproben aus den Abläufen der Denitrifikation, der Nitrifikation und der Nachklärung.

Zur Analytik der Spurenstoffe (Tabelle 3-2) und der Abwasserstandardparameter (Tabelle 3-3) sowie für die LC-OCD im Versuchsbetrieb wurden zeit- und mengenproportionale 24-Stunden-Mischproben generiert. Dazu wurden drei automatische Probenehmer (ISCO; Typ 3700; gekühltes Schlauchpumpenprobenahmegerät) eingesetzt, die im Zulauf sowie im Ablauf der Referenz- bzw. PAK-Straße Proben entnahmen. Dabei wurde für die Parameter, bei denen Zu- und Ablauf analysiert wurden, die HRT von 27,7 h in der biologischen Stufe durch zeitversetzte Probenahme des Zulaufs und der Abläufe (ca. 24 Stunden) annähernd berücksichtigt.

Zur Vermeidung von mikrobiellem Abbau der Analysesubstanzen oder weiterer Adsorption derer an PAK, die in der Nachklärung ggf. nicht abgeschieden wurde, wurden die Proben zur Spurenstoffelimination, zur DOC- und SAK-Bestimmung sowie zur LC-OCD über 0,45 µm Membranfilter filtriert und in 100 ml HDPE-Kanisterflaschen (DOC- und SAK-Proben sowie LC-OCD-Proben) bzw. Glasflaschen (Spurenstoffproben) abgefüllt. Die LC-OCD-Proben wurden im Anschluss pasteurisiert und entweder zwischenzeitlich bei 4°C gelagert oder unmittelbar zur Analyse versendet.

Die Probenahmen der Schlammproben erfolgten als Stichprobe durch Entnahme aus den Nitrifikationsbecken in PE-Flaschen.

Die Spurenstoff- und Schlammproben wurden für den Transport gekühlt.

## 3.3.2 Untersuchungen der Spurenstoffe

Die Spurenstoffanalytik erfolgte im umweltanalytischen Laboratorium des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen. Es wurden jeweils der gemeinsame Zulauf zu beiden Straßen sowie der Ablauf von PAK-Straße und der Ablauf der Referenzstraße auf die in Tabelle 3-2 dargestellten Parameter analysiert.

Falls eine direkte Weiterverarbeitung der Proben nach Anlieferung nicht möglich war, wurden sie bei -20°C gelagert und spätestens nach 48 Stunden mittels SPE extrahiert.

Die Nachweisgrenze aller betrachteten Spurenstoffe lag bei 0,01 µg/l.

Tabelle 3-2: Parameterumfang der untersuchten Spurenstoffe und Analytik

Stoffgruppe	Parameter	Analysemethode
Pharmaka	Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol, N-Acetyl-Sulfamethoxazol, Clarithromycin, Diazepam	HPLC-MS (vgl. Kap. 3.3.2.1)
Korrosionsschutzmittel	1H-Benzotriazol	
EDC	Bisphenol A, EE2-17aEthinylestradiol, E2-17b-Estradiol, Estron, Nonylphenol, Octylphenol	HPLC-MS (vgl. Kap. 3.3.2.2)

### 3.3.2.1 Pharmaka und Korrosionsschutzmittel

Die Pharmaka Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol, N-Acetyl-Sulfamethoxazol, Clarithromycin, Diazepam und das Korrosionsschutzmittel 1H-Benzotriazol wurden mittels Festphasenextraktion (solid phase extraction – SPE) aus der Abwassermatrix extrahiert und angereichert. Nach Elution der SPE-Kartuschen wurden die Substanzen mit Hilfe der Flüssigchromatographie getrennt und anschließend mit einem Massenspektrometer detektiert und quantifiziert.

Es kamen folgende Geräte zum Einsatz:

- Autotrace SPE Workstation (Thermo Fisher Scientific)
- TurpoVap LV (Biotage)
- LC/MS-System (Orbitrap, Thermo Fisher Scientific) Steuerung und Auswertung mittels Xcalibur Software
- Oasis HLB-SPE-Kartuschen 60 mg, Waters, N-Vinylpyrrolidon-Divinylbenzol-Kopolymer
- HPLC-Trennsäule: Hypersil Gold aQ 150 x 2,1 mm 5 μ (Thermo Fisher Scientific)

Zur Anreicherung der Wirkstoffe auf eine SPE-Kartusche wurde eine Autotrace SPE-Workstation verwendet. Eine Filtration vor Anreicherung zur Vermeidung einer Verblockung des Gerätes war aufgrund der bereits unmittelbar nach Probenahme erfolgten Membranfiltration (0,45 µm Porendurchmesser, siehe Kap. 3.3.1) nicht mehr nötig. Die SPE erfolgte mittels N-Vinylpyrrolidone-Divinylbenzol-Copolymer SPE-Kartuschen (Oasis HLB 60 mg). Die Konditionierung wurde bei einer Fließgeschwindigkeit von 2 ml/min zuerst mittels 5 ml Methanol und dann mit 5 ml MilliQ Wasser durchgeführt. Das anzureichernde Probenvolumen ist vom TOC-Gehalt der Probe abhängig; bis zu einer TOC-Konzentration von 200 mg<sub>C</sub>/l können

100 ml Proben angereichert werden (Anreicherungsfaktor 1:100). Nachdem die Proben bei einem Fluss von 5 ml/min angereichert waren, wurden die SPE-Kartuschen im Stickstoffstrom für 30 min getrocknet. Die Analyten wurden mit einem Fluss von 2 ml/min mit jeweils 2 ml Methanol, 2 ml Methanol mit 5 mM Ammoniumacetat und nochmals 2 ml Methanol wieder eluiert. Das Eluat wurde bei 60°C im Stickstoffstrom zur Trockne eingeengt und anschließend mit 0,5 ml Methanol und 0,5 ml Wasser rekonditioniert.

Als Eluenten bei der chromatographischen Trennung dienten Methanol mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure und Wasser mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure. Das Injektionsvolumen betrug 10 µl. Zur chromatographischen Trennung wurde eine Hypersil Gold aQ Säule (125 x 2,1 µm) verwendet.

Die Quantifizierung erfolgte im HR-SIM Modus, wobei die entsprechenden Massenspuren mit einer Toleranz von 10 mmu aus dem Totalionenstrom extrahiert wurden. Die Identifizierung der Wirkstoffe erfolgte über die parallele Aufnahme der MSMS-Spektren. Die Auswertung erfolgte über die Quantifizierungsmassen. Durch Vergleich der Peakflächen von Standard und Probe sowie unter Berücksichtigung der Verdünnungsfaktoren wurde der Gehalt in der Probe automatisch, mit Hilfe der Software Xcalibur, berechnet.

#### 3.3.2.2 Endokrin wirksame Substanzen

Die Probenvorbereitung und Analytik für die endokrin wirksamen Substanzen (EDC) Bisphenol A, EE2-17aEthinylestradiol, E2-17b-Estradiol, Estron, Nonylphenol und Octylphenol erfolgten weitgehend analog zur in Kap. 3.3.2.1 beschriebenen Methode. Abweichend dazu wurden eingesetzt:

- Anreicherungskartusche: C18 SPE Säule
- HPLC-Trennsäule: Betasil C18 (150 x 2,1 μm)

Als Eluenten wurden Methanol und Wasser verwendet.

## 3.3.3 LC-OCD – Differenzierung der organischen Kohlenstofffraktionen

Die LC-OCD-Untersuchungen wurden durch das DOC-Labor Dr. Huber in Karlsruhe durchgeführt. Es wurden stets korrespondierende Ablaufproben der Referenz- und der PAK-Straße analysiert.

Die zu analysierenden Abwasserproben wurden mit einem Phosphatpuffer (mobile Phase) versetzt und (erneut) zur Entfernung von ggf. noch enthaltenen Partikeln über einen Membranfilter (0,45 µm) filtriert. Die vorbereitete Probe wurde anschließend auf die Chromatographiesäule gegeben, die mit einem Ionenaustauscherharz auf Basis von Polymethacrylat (schwacher Kationenaustauscher) als stationäre Phase gefüllt war.

Nach Verlassen der Chromatographiesäule wurde der innerhalb der einzelnen Fraktionen (Biopolymere, Huminstoffe, Building Blocks, niedermolekulare Säuren, niedermolekulare Neutralstoffe (vgl. Kap. 2.8)) enthaltene Kohlenstoff in einem UV-Reaktor oxidiert. Als Trä-

gergas wurde Stickstoff eingesetzt. Nach Entfeuchtung des Trägergases erfolgte die Quantifizierung des enthaltenen CO<sub>2</sub> durch einen Infrarotdetektor zur Bestimmung des DOC-Gehalts. Durch Auftragung des DOC-Signals gegen die (Retentions-)Zeit wurde der DOC in die Einzelfraktionen zerlegt, sodass diese durch Integration der Flächen quantifiziert werden konnten. (BENSTÖM et al., 2014; HUBER et al., 2011; BENSTÖM et al., 2014)

Da hydrophobere Moleküle (HOC) auf der stationären Phase verbleiben und somit analytisch nicht erfasst werden (vgl. Kap. 2.8.2) wurden sie über eine Differenzbetrachtung des gesamten DOCs und der bestimmten Stoffgruppen ermittelt.

## 3.3.4 Untersuchungen der Standardparameter

Die Messungen von Sauerstoff, Temperatur und pH-Wert erfolgten mittels eines Hach-Lange Handmessgerätes (HQ40D) mit zwei Sonden (Sauerstoffmessung: Standard LDO Sensor LDO10103, pH-Wert und Temperatur: Standard Gel Elektrode PHC10103) in den Nitrifikationsbecken in einem Abstand vom Beckenrand von ca. 30 cm und in 40 cm Wassertiefe.

Die Analytik der Standardparameter erfolgte durch Küvettentests der Firma Hach Lange (CSB-, Stickstoff- und Phosphorparameter) bzw. nach DIN-Verfahren (AFS und Säurekapazität) auf der HtK Neuss sowie nach DIN-Verfahren im umweltanalytischen Laboratorium des ISA der RWTH Aachen (DOC, SAK<sub>254</sub>, BSB<sub>5</sub>). Tabelle 3-3 zeigt die Stelle der Beprobung sowie die Analysemethoden für die einzelnen Parameter.

Tabelle 3-3: Analytik der Standardparameter

Doromotor	Probenahme		Dr. Lange Test		Analysemethode/
Parameter	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	genormtes Testverfahren
CSB <sub>hom</sub>	Х	X	LCK 114	LCK 314	-
CSB <sub>fil</sub>	Х	Х	LCK 114	LCK 314	-
N <sub>ges</sub>	Х	Х	LCK 338	LCK 238	-
NH <sub>4</sub> -N	Х	Х	LCK 302 LCK 303	LCK 304	-
NO <sub>2</sub> -N	-	Х	-	LCK 341	-
NO <sub>3</sub> -N	-	Х	-	LCK 339	-
P <sub>ges</sub>	Х	Х	LCK 350	LCK 349	-
oPO <sub>4</sub> -P	Х	Х	LCK 350	LCK 349	-
AFS	Х	Х	-	-	DIN EN 872:2005-04
Säurekapazität	Х	Х	-	-	DIN 38409-7:2005-12
DOC	Х	Х	-	-	DIN EN 1484:1997-08
SAK <sub>254</sub>	Х	Х	-	-	DIN 38404-3:2005-07
BSB <sub>5</sub>	Х		-	-	DIN EN 1899-1:1998-05

# 3.3.5 Untersuchungen des belebten Schlammes

# 3.3.5.1 Schlammvolumen, Trockenrückstand und Glühverlust

Die Bestimmung der Absetzbarkeit der belebten Schlämme durch Ermittlung des Schlammvolumens (SV) und des Schlammvolumenindex (ISV) erfolgte für beide Straßen gemäß DIN EN 14702-1:2006-06. Der Trockenrückstand wurde nach DIN EN 12880:2001-02 bestimmt. Zusätzlich waren in den Denitrifikationsbecken beider Straßen Hach-Lange Sonden zur TS-Messung installiert. Es handelt sich hier um einen SC 100 Verstärker mit zwei SOLITAX SC Sonden.

## 3.3.5.2 Mikroskopische Bilder und Fluoreszenz in situ Hybridisierung

# Mikroskopische Bilder

Die Erstellung der hellfeldmikroskopischen Bilder erfolgte im umweltanalytischen Laboratorium des ISA der RWTH Aachen innerhalb von max. 24 h nach Probenahme. Zur Ermittlung der Veränderung der Biozönose sowie der Entwicklung der Einbindung der PAK in den belebten Schlamm wurden zunächst zwei Schlammproben aus der PAK-Straße vorab der PAK-Dosierung betrachtet; im Zeitraum der PAK-Dosierung wurden 17 weitere Proben aus der PAK-Straße analysiert, gegen Projektende zusätzlich drei Proben der Referenzstraße.

Zur Bestimmung der Protozoen und Metazoen wurden jeweils drei Präparate (mit je einem Tropfen: 100 µl) untersucht. Als Grundlage für die Bestimmung der Protozoen und Metazoen diente der Informationsbericht (Heft 1/99) "*Das mikroskopische Bild bei der biologischen Abwasserreinigung*" des Bayerischen Landesamts für Wasser (siehe BLFW (1999)). Die Identifizierung der Fadenbildner erfolgte mit Hilfe des Bestimmungsschlüssels von EIKELBOOM und VAN BUIJSEN (1983). Des Weiteren wurde die Einteilung in Fädigkeitsstufen nach KUNST et al. (2000) vorgenommen.

Für die Analysen der hellfeldmikroskopischen Bilder wurde ein Lichtmikroskop mit 100-, 400- und 1.000-fachen Vergrößerungen (gegebenenfalls mit Phasenkontrast) genutzt. Zunächst erfolgte eine Untersuchung des Lebendpräparats, um die Flockenmorphologie und das Auftreten fadenförmiger Bakterien, Protozoen und Metazoen zu beurteilen. Zur weiteren Bestimmung der Mikroorganismen wurden ebenfalls eine Gramfärbung sowie eine Neisser-Färbung betrachtet. Für die Ermittlung der Fädigkeit wurden die Lebendpräparate und die Gramfärbung (100-fache Vergrößerung) mit den Abbildungen von KUNST et al. (2000) verglichen und mit dem Programm "Image pro Plus" Fotos von den Mikroorganismen aufgenommen. Die Fotoaufnahmen dienen der Vermessung der Flocken und Fadenbildner. Die bei der Auswertung erkannten Mikroorganismen wurden gezählt und protokolliert und aus den Ergebnissen von drei Präparaten der Mittelwert gebildet. Des Weiteren erfolgte die Beurteilung der Flockenmorphologie (locker oder fest, rund oder unregelmäßig, kompakt oder diffus).

Zur Bewertung der Ergebnisse wurde die BSB<sub>5</sub>-Schlammbelastung ermittelt. Da der BSB<sub>5</sub> kein im Projekt standardmäßig zu untersuchender Parameter war, wurde der Parameter lediglich an vier Versuchstagen im Zulauf ermittelt. Durch Verhältnisbildung CSB/BSB<sub>5</sub> konnte im weiteren Verlauf der vorliegende BSB<sub>5</sub> abgeschätzt werden.

## Fluoreszenz in situ Hybridisierung

Die Analyse der Ammonium- und Nitritoxidierer in den Proben erfolgte mit Hilfe von Fluoreszenz in situ Hybridisierung im Umweltanalytischen Laboratorium des ISA der RWTH Aachen. Die Untersuchungen wurden stets mit parallel entnommenen Proben beider Straßen (insgesamt zehn Proben je Straße) durchgeführt. Nach Anlieferung an das Labor wurden die Proben zunächst konserviert.

Bei dem Verfahren werden die Proben entsprechend der allgemeinen Beschreibung in Kap. 2.7.1 mit Hilfe von Gensonden von Vermicon Nitri-VIT sichtbar gemacht. Im Anschluss an die Hybridisierung erfolgt eine visuelle Auswertung der fluoreszenzmarkierten Nitrifikanten mit dem Mikroskop Olympus BX60 mit Auflichtfluoreszenzeinrichtung und der Vorschaltlampe Olympus U-RFL-T. Bei der Auswertung werden mit dem Programm "Image pro Plus" willkürlich 25 Fotos von rot-fluoreszierenden und 25 Fotos von grün-fluoreszierenden Mikroorganismen aufgenommen. Diese Fotos werden anhand von Beispielbildern von Vermicon in Kategorien von 0 (keine nitrifizierenden Bakterien) bis 5 (sehr viele nitrifizierende Bakterien) eingeteilt. Nach Errechnung des Durchschnitts wird dieser durch die Anzahl der Aufnahmen dividiert, um den VIT-Wert zu ermitteln.

Eine detaillierte Auswertung erfolgte mit dem Bildauswertungsprogramm "Image pro". Dabei werden die leuchtenden Bildbereiche von dem Programm ausgezählt und prozentual auf die Größe der Flocke bezogen berechnet. Aus den einzelnen Werten der Bilder wird dann der Mittelwert ermittelt.

In Tabelle 3-4 sind die Bezeichnungen der entnommenen Proben des belebten Schlammes mit den Daten der Probenahmen angegeben und jeweils kenntlich gemacht, welche Analytik (mikroskopisches Bild und/oder Fluoreszenz in situ Hybridisierung) durchgeführt wurde.

Tabelle 3-4: Entnommene Proben zur Erstellung mikroskopischer Bilder und die Fluoreszenz in situ Hybridisierung

			D l .		Analytik				
Phase	Datum Stichprobe	entnomme	ene Probe	Mikrosk	op. Bild	Nitri	VIT		
		Referenz- straße	PAK- Straße	Referenz- straße	PAK- Straße	Referenz- straße	PAK- Straße		
	15.12.2015	-	1P	-	Х	-	-		
0	16.12.2015	2R	2P	-	Х	Х	Х		
	05.02.2016	3R	3P	-	Х	Х	Х		
I	10.02.2016	-	4P	-	Х	-	-		
	10.03.2016	-	5P	-	Х	-	-		
	17.03.2016	6R	6P	-	Х	Х	Х		
	04.05.2016	7R	7P	-	Х	Х	Х		
.,	12.05.2016	-	8P	-	Х	-	-		
II	01.06.2016	-	9P	-	Х	-	-		
	08.06.2016	10R	10P	-	Х	Х	Х		
	10.08.2016	11R	11P	-	Х	Х	Х		
	17.08.2016	-	12P	-	Х	-	-		
III.I	31.08.2016	-	13P	-	Х	-	-		
	07.09.2016	14R	14P	-	Х	Х	Х		
111.111	17.05.2017	15R	15P	Х	Х	Х	Х		
111.111	23.05.2017	-	16P	-	Х	-	-		
	20.06.2017	17R	17P	Х	Х	Х	Х		
III.IV	29.06.2017	18R	18P	Х	Х	Х	Х		
	11.07.2017	-	19P	-	Х	-	-		

# 3.4 Nachweis von PAK durch Schwarzgradbestimmung

Zur Abschätzung des PAK-Gehalts im Ablauf der Versuchsanlage wurde das Verfahren der Schwarzgradbestimmung nach METZGER (2010a) angewandt (vgl. Kap.2.5.3).

Zusätzlich zu den für das Verfahren üblicherweise eingesetzten Membranfiltern wurde der Schwarzgrad anhand von Glasfaserfiltern ermittelt. Die Druckfiltration zur Erzeugung belegter Filter erfolgte im Edelstahldruckfiltrationsgerät mit 200 ml Aufgussraum (Firma Sartorius). Alle Filter wurden durch Filtration von 100 ml Aqua Dest bzw. Abwasser erzeugt.

Für beide Filtertypen wurden zunächst Skalen mit definierten PAK-Konzentrationen zwischen 0 und 0,5 mg<sub>PAK</sub>/Filter erstellt. Da der optische Einfluss kläranlagenbürtiger AFS nicht zu vernachlässigen ist (vgl. Kap. 2.5.3), wurden Skalen mit Aqua Dest sowie Abwasser der Referenzstraße mit einem AFS<sub>KA</sub> (AFS ohne PAK) von 5,1 mg<sub>AFS</sub>/I und 7,0 mg<sub>AFS</sub>/I hergestellt. So konnte die gemäß des vorliegenden AFS besser passende Skala zum Abgleich des Schwarzgrades herangezogen werden. Zur PAK-Belegung der Filter für die Skalen wurde eine PAK-Suspension (0,5 g<sub>PAK</sub>/I<sub>Aqua Dest</sub>) angerührt, die den zu filtrierenden Wässern in den entsprechenden Mengen zudotiert wurde. Bild 3-3 zeigt beispielhaft eine Skala zur Schwarzgradbestimmung.

Zur der Herstellung der "realen" mit PAK belegten Filter wurden die Ablaufproben der Nachklärung der PAK-Straße zunächst unmittelbar filtriert. Im weiteren Projektverlauf wurden die Proben mittels eines Dispergiergeräts (T 25 digital ULTRA-TURRAX®) vorab der Filtration homogenisiert, um in anderen AFS eingebundene PAK herauszulösen.

Der Abgleich der realen Filtern mit denen der Skala erfolgte durch zwei Personen. Lag der Schwarzgrad zwischen zwei Filtern der Skala, wurde der Mittelwert zwischen den beiden angrenzenden Filtern genommen.

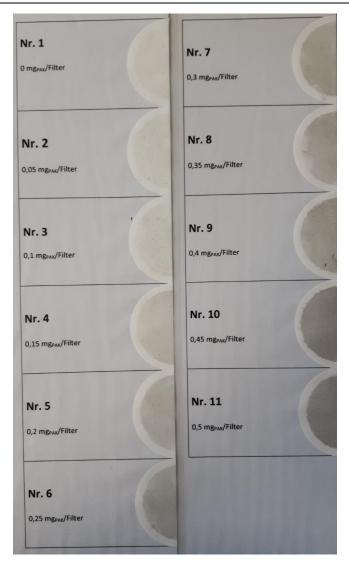


Bild 3-3: Beispielskala zur Schwarzgradbestimmung mit Membranfiltern (hergestellt mit Abwasser der Referenzstraße bei einem AFS (ohne PAK) von 5,1 mg<sub>AFS</sub>/l, künstlich mit PAK versetzt)

# 3.5 Bewertung der optimalen Dosierstelle

Die Beurteilung des Einflusses der Dosierstelle auf die Adsorption und die Festsetzung der optimalen Stelle erfolgte u.a. anhand der Adsorptionsanalyse gemäß SONTHEIMER et al. (1988). Dabei wird das Adsorptionsverhalten des DOCs der Abwässer genauer beschrieben, wozu die Definition fiktiver Komponenten erfolgt, deren Konzentrationsverteilung aus experimentellen DOC-Isothermendaten mathematisch erfasst wird (vgl. Kap. 2.8.1).

Mit dem Abwasser der Abläufe der Denitrifikationszone, Nitrifikationszone und Nachklärung wurden DOC-Isothermendaten aufgenommen. Zur Absicherung der Ergebnisse erfolgten die Untersuchungen für alle Abwässer zweimal. Mit dem Abwasser des Zulaufs zum Belebungsbecken wurden aufgrund der hohen organischen Hintergrundmatrix keine Untersuchungen durchgeführt.

Die PAK-Konzentrationen zur Erstellung der Isothermen sind in Tabelle 3-5 aufgeführt.

Tabelle 3-5: Probenahmestellen und PAK-Dosierung für die Adsorptionsanalysen

Probenahmestelle	PAK-Dosierung für Isothermendaten in mg <sub>PAK</sub> /I
Ablauf Denitrifikation	
Ablauf Nitrifikation	<b>0</b> , 5, <b>10</b> , <b>20</b> , <b>30</b> , <b>40</b> , <b>50</b> , 100, 200
Ablauf Nachklärung	

Unter Zugrundelegung des Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)-Modells wurde für die ermittelten DOC-Isothermen der drei Abwässer mittels Anpassungsrechnung der DOC in eine Anzahl fiktiver Komponenten zerlegt, die das vorliegende Wasser anhand der Adsorptionsaffinität näher charakterisieren. Die Summe der fiktiven Komponenten ergibt wiederum den gesamten DOC. Für die Anpassungsrechnung wurde die Software AdsAna (Version 1.5) von Prof. Worch (TU Dresden) verwendet.

Des Weiteren wurden für die in Tabelle 3-5 fettgedruckten Dosierstufen LC-OCD-Analysen des verbleibenden DOCs nach erfolgter Adsorption durchgeführt, um Auswirkungen der Dosierstelle auf die Größenverteilung der DOC-Fraktionen zu ermitteln. Die Analytik erfolgte analog zum in Kap. 3.3.3 beschriebenen Vorgehen.

#### 3.5.1 Vorbereitung und Durchführung der Adsorptionsversuche

Für die Adsorptionsversuche wurden der späteren PAK-Straße an zwei Probenahmetagen (31.08.2015 und 07.09.2015) Stichproben (jeweils 2 Liter) der drei Abläufe (Tabelle 3-5) entnommen.

Um die vorab der Adsorptionsversuche notwendige Membranfiltration zu erleichtern, wurden die Proben zunächst über Glasfaserfilter (MN 85/70, ø 150 mm) vakuumfiltriert. Dazu wurde ein Büchner-Trichter verwendet, der auf einen Wittschen Topf aufgesetzt wurde, in dem ein 2.000 ml Becherglas zum Auffangen des Filtrats positioniert wurde. Die eingesetzten Glasfaserfilter wurden vor der Filtration mit vollentsalztem Wasser gespült und wieder getrocknet.

Die Membranfiltration wurde mit 0,45 µm Membranfiltern (Whatman<sup>®</sup> RC 55, ø 47 mm) als Druckfiltration im Edelstahldruckfiltrationsgerät mit 200 ml Aufgussraum (Firma Sartorius) durchgeführt. Aus den drei filtrierten Abwasserproben wurden jeweils elf Einzelproben mit einem Volumen von 80 ml in 100 ml PE-Flaschen abgefüllt.

Da die Adsorptionsversuche nicht unmittelbar stattfinden konnten, wurden die Proben im Anschluss an die Abfüllung im Wasserbad über einen Zeitraum von 25 Minuten bei 72–75°C pasteurisiert. Die Flaschen blieben während der Pasteurisierung verschlossen um Kontaminationen und Verdunstung zu vermeiden. Anhand einer geöffneten Referenzprobe wurde die Temperatur der Proben durch ein Thermometer überwacht. Anschließend wurden die Proben bis zur Durchführung der Adsorptionsversuche bei 4°C dunkel gelagert.

Für die Durchführung der Adsorptionsversuche wurde aufgrund der besseren Dosierbarkeit eine PAK-Suspension hergestellt. Dazu wurden 20 g PAK im Trockenschrank bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Im Anschluss wurden 10 g abgewogen, in eine 2.000 ml Schott-Glasflasche gefüllt und anschließend mit 1.000 ml destilliertem Wasser vermischt. Die entstandene Suspension wurde zur vollständigen Durchmischung 24 h im Überkopfschüttler (Typ RA 20 der Firma Gebhardt) auf Stufe 8 in einem temperierten Raum bei 20°C durchmischt. Im Anschluss wurde die Suspension in ein 2.000 ml Becherglas umgefüllt und mit Hilfe eines Magnetrührers (IKAMAG RCT) und eines hantelförmigen Rührfischs auf einem Drittel der Maximalgeschwindigkeit kontinuierlich gerührt. Die Suspension wurde den 80 ml-Proben entsprechend der vorgesehenen PAK-Konzentration zwischen 5 und 200 mg/l (vgl. Tabelle 3-6) mit Eppendorf-Pipetten zudosiert.

Tabelle 3-6: PAK-Konzentrationen für Isothermen-Stützpunkte

Probenansatz	PAK-Konzentration im Probenansatz in mg/l	zudosierte PAK-Menge in mg	zudosierte Menge an PAK-Suspension in ml
Referenzprobe	0	0,0	0,00
1	5	0,4	0,04
2	10	0,8	0,08
3	20	1,6	0,16
4	30	2,4	0,24
5	40	3,2	0,32
6	50	4,0	0,40
7	100	8,0	0,80
8	200	16,0	1,60

Die Probenansätze wurden zur Einstellung der Gleichgewichtskonzentration für 24 h horizontal in einer Schüttelmaschine (LS 20 der Firma Gebhardt) eingespannt und bei 150 Bewegungen pro Minute geschüttelt. Im Anschluss wurden sie, wie oben beschrieben, membranfiltriert. Von den filtrierten Proben wurden unmittelbar Temperatur und elektrische Leitfähigkeit (WTW LF 530) und der pH-Wert (WTW pH 521) erfasst. Die Proben wurden erneut in PE-Flaschen abgefüllt, wie oben beschrieben pasteurisiert und gekühlt bei 4°C bis zur DOC-Messung gelagert bzw. noch am selben Tag analysiert (SAK<sub>254</sub>).

#### 3.5.2 Durchführung der Adsorptionsanalyse mit AdsAna

Für die Adsorptionsanalyse mit dem Computerprogramm AdsAna wurden der analysierte DOC und SAK<sub>254</sub> der Abwasserproben (vgl. Kapitel 4.1, Tabelle 4-1) sowie die entsprechend zudosierten PAK-Konzentrationen im Probenansatz (Tabelle 3-6) eingegeben. Des Weiteren erfolgte die Festlegung von drei adsorbierbaren Komponenten. Für die Komponenten wurden nach HOBBY (1995) Freundlich-Konstanten (K-Werte) Werte von 0, 15, 40 und 70 ge-

wählt. Der Nullwert (K = 0) wird dabei nicht mitgezählt; diese Komponente enthält alle Substanzen, die nicht adsorbierbar sind. Höhere K-Werte gehen mit einer besseren Adsorbierbarkeit einher. Der Freundlich-Exponent n wurde für jeden K-Wert auf 0,25 festgesetzt (WORCH, 2010). Durch die Eingabe des mit dem DOC-Wert korrespondierenden SAK<sub>254</sub> wurde der häufig stärker fehlerbehaftete DOC-Wert korrigiert.

Nach Erstellung der Ausgleichsfunktion durch AdsAna wurde der ermittelte Anpassungsfehler durch gezielte Veränderung der K-Werte gemäß HOBBY (1995) verringert. Beginnend bei dem K-Wert von 70 wurde dieser schrittweise verändert, bis sich der Anpassungsfehler nicht mehr verringerte. Im Anschluss wurde der K-Wert von 40 und zum Schluss der K-Wert von 15 variiert. So wurde für fünf der sechs Ausgangsproben verfahren; für die Probe "Ablauf NK PAK-Straße" der PN 1 konnte keine Adsorptionsanalyse durchgeführt werden, da aufgrund nicht schlüssiger Analyseergebnisse zwei DOC-Werte nicht verwendet werden konnten und somit zu wenige Stützstellen für die Auswertung vorlagen.

Aus den erzeugten K-Wert-Datensätzen wurden zur Herstellung einer Vergleichbarkeit der Proben untereinander gemäß DREWES (1997) Mittelwerte gebildet. Mit den ermittelten Mittelwerten wurde die Adsorptionsanalyse erneut durchgeführt, ohne dass eine Anpassung der K-Werte erfolgte.

# 3.6 Einrichtung und Betrieb des Teststands zur Ermittlung von Abrasionserscheinungen durch PAK

Die Ermittlung von Abrasionserscheinungen durch PAK erfolgte anhand einer Vorher-Nachher-Betrachtung einer Kanalradpumpe. Eine Integration der Pumpe in die SimPAK-Versuchsanlage war aufgrund der Anlagenkonfiguration nicht möglich, sodass ein separater Versuchsstand mit einer trocken aufgestellten Kanalradpumpe (einstufige Kreiselpumpe, Drehzahl: 1.450 U/min, Förderstrom: 1–5 m³/h, Laufrad: offenes Einkanalrad, Werkstoff W1 (alle Gussteile aus EN-GJL-250)) und einem Standard-IBC als Vorlage für eine zu zirkulierende PAK-Suspension (Hergestellt mit Leitungswasser) auf der HtK Neuss errichtet wurde. Im Unterschied zum realen Betrieb des simultanen Einsatzes von PAK im Belebungsbecken lag daher kein belebter Schlamm im System vor. Zur Ermittlung des absolut zirkulierten Volumenstroms wurde die Kanalradpumpe mit einem Betriebsstundenzähler gekoppelt.

Die Kanalradpumpe zirkulierte über einen Zeitraum von 10.000 Stunden kontinuierlich einen Volumenstrom von 2,2 m³/h; dies entspricht einer absoluten Fördermenge von 22.000 m³ PAK-Suspension.

Um unvermeidbare Verdunstungseffekte auszugleichen wurde der IBC regelmäßig mit Leitungswasser aufgefüllt, sodass sich eine konstante Konzentration von 0,5  $g_{PAK}/I$  (abgeschätzte Gleichgewichtskonzentration bei 30  $mg_{PAK}/I_{Zu}$ ) einstellte. Zudem erfolgte monatlich der

Austausch der PAK-Suspension, da ein weiteres Aufmahlen der PAK durch die dauerhafte mechanische Beanspruchung nicht auszuschließen ist.

Vor Beginn des Versuchs erfolgte die Erfassung des Ist-Zustandes des Laufrades der Kanalradpumpe. Dazu wurde die Pumpe zerlegt und das Laufrad bzw. die Laufradschaufel vermessen sowie fotografiert. Zur Vermessung wurden auf der Laufradschaufel zunächst Messstellen angezeichnet (10 mm, 30 mm, 50 mm, 70 mm, 90 mm, 110 mm und 130 mm (siehe
Bild 3-4). Zudem wurde eine Kopie der Laufradschaufel mit den angezeichneten Messstellen
erstellt, sodass eine Schablone zum Wiederfinden der Messstellen nach Versuchsende vorlag.



Bild 3-4: Kennzeichnung der Messstellen an der Laufradschaufel

Im Anschluss wurde die Dicke der Laufradschaufel an den definierten Stellen mit Hilfe einer Bügelmessschraube festgestellt. In Bild 3-5 sind exemplarisch die Messungen an zwei Messstellen dargestellt.





Bild 3-5: Vermessung der Laufradschaufel an den Messstellen "10 mm" (links) und "130 mm" (rechts) vor Versuchsbeginn

Im Anschluss an den dauerhaften Betrieb der Kanalradpumpe erfolgt die erneute Zerlegung und Zustandsermittlung der Pumpe (gemäß der Erstbetrachtung), um Aussagen hinsichtlich der Zustandsveränderung des Laufrades im Vergleich zum Ausgangszustand treffen zu können. Da das Laufrad einige Verkrustungen und stellenweise Rost aufwies, wurde es vor der erneuten Vermessung mit Zitronensäure gereinigt.

## 3.7 Halbtechnische Untersuchungen

Zur Erfassung des Ist-Zustandes der beiden Straßen vorab der PAK-Dosierung wurden zwischen dem 15.12.2015 und dem 24.01.2016 zunächst Abwasseranalysen (gemäß den Parametern in Tabelle 3-3) und gezielte Schlammanalysen durchgeführt.

Die Untersuchungen zur simultanen PAK-Dosierung erfolgten im Zeitraum zwischen dem 25.01.2016 und dem 19.07.2017 bei Einsatz von 10, 20 und 30 mg<sub>PAK</sub>/l<sub>zu</sub>. Da die Auswirkungen einer Erhöhung der PAK-Dosierung auf den PAK-Abtrieb ermittelt werden sollten, wurden zunächst keine Fäll- und Flockungshilfsmittel zudosiert. Ab dem 20.10.2016 wurde mit der Zudosierung von Fällmittel (Eisen(III)-chlorid-Lösung) in die PAK-Straße begonnen; die Konzentration wurde anhand von Vorversuchen (vgl. Kap. 3.8) ermittelt. Ab dem 19.04.2017 wurden, ebenfalls nach Vorversuchen (vgl. Kap.3.9), zusätzlich FHM in die PAK-Straße dosiert. Die PAK-Dosierung erfolgte auf Basis der Ergebnisse zur Ermittlung der optimalen Dosierstelle (vgl. Kap. 4.1) bis zum 31.05.2017 in den Ablauf der Nitrifikation. Abschließend erfolgte die Verlegung der PAK-Dosierung in den Zulauf der Nitrifikation um die Auswirkungen auch im praktischen Betrieb ermitteln zu können. Die Versuchszeiträume mit ihren Randbedingungen sind in Tabelle 3-7 dargestellt. In der Referenzstraße erfolgte in allen Untersuchungszeiträumen keine Dosierung von Chemikalien.

Tabelle 3-7: Untersuchungszeiträume und dosierte Mengen (PAK-Straße)

	C	dosierte Menge	en			
Phase	PAK in mg <sub>PAK</sub> /l <sub>Zu</sub>	Eisen(III)- chlorid in mg <sub>Fe</sub> /I <sub>Zu</sub>	Polymer- dosierung in mg <sub>FHM</sub> /I <sub>Zu</sub>	Zeitraum	PAK- Dosierung in	
0	-	-	-	15.12.2015–25.01.2016		
I	10	-	-	25.01.2016–15.04.2016		
II	20	-	-	15.04.2016-06.07.2016		
III.I	30 06.07		06.07.2016–20.10.2016			
	30	4,5**	-	20.10.2016-04.11.2016		
	30	6**	-	04.11.2016–15.11.2016	Ablauf Nitri	
.  *	30	4,5	-	17.11.2016–15.12.2016		
	30	6	-	15.12.2016-02.03.2017		
	30	4,5	-	06.03.2017–19.04.2017		
III.III	30	4,5	0,4	19.04.2017–31.05.2017		
III.IV	30	4,5	0,4	31.05.2017–19.07.2017	Zulauf Nitri	

<sup>\*</sup>begrenzter Untersuchungsumfang (keine Spurenstoffanalytik, keine Schlammanalytik)

## 3.8 Vorversuche zur Fällmitteldosierung

Mit dem Ziel einer Verringerung des PAK-Abtriebs wurde die Dosierung von Fällmittel (FM) in Form einer 40%igen Eisen(III)-Chlorid-Lösung entschieden.

Zur Ermittlung der wirksamsten FM-Dosierkonzentration wurden zwischen dem 26.09.2016 und dem 12.10.2016 Vorversuche durchgeführt. Dazu wurde die 40%ige Eisen(III)-Chlorid-Lösung auf Basis entionisierten Wassers 100fach verdünnt. Pro Versuchsdurchgang wurde der Nitrifikation der PAK-Straße jeweils eine Probe entnommen, die in 1-Liter-Chargen aufgeteilt wurde. Da die in der Nitrifikation vorliegende PAK infolge der Rezirkulation bereits hauptsächlich im Schlamm gebunden vorliegt, wurde – aufgrund der PAK-Dosierstelle im Ablauf der Nitrifikation – in einer Versuchseinstellung ebenfalls untersucht, wie sich die Dosierung zusätzlicher PAK (15 mg<sub>PAK</sub>/l), die also ungebunden vorliegt, auf den Schwarzgrad bei paralleler Eisendosierung auswirkt. Die verdünnte Ausgangslösung wurde den einzelnen 1-Liter-Chargen mittels Eppendorf-Pipetten zudosiert. Die eingestellten Konzentrationen lagen zwischen 0 und 10,5 mg<sub>Fe</sub>/I (Tabelle 3-8). Je Konzentration erfolgten zwei Ansätze, um ein ausreichendes Probenvolumen für Analytik und Filtration zu generieren. Nach 10-minütigem Rühren im Becherglas wurden die einzelnen Proben in Imhoff-Trichter umgefüllt. Nach einer einstündigen Sedimentationsdauer wurde der Überstand mittels einer Schlauchpumpe abgezogen. In den ersten orientierenden Untersuchungen erfolgten die Bestimmung der AFS im Überstand sowie die Filtration von 100 ml Überstand über Membranfilter (Schwarzgradbestimmung); im weiteren Verlauf wurde zudem der PO<sub>4</sub>-P-Gehalt bestimmt. Bei der Erstellung

<sup>\*\*</sup> nur Schwarzgradbestimmung

der Filter zur Schwarzgradbestimmung wurden jeweils eine homogenisierte (hom.) und eine nicht homogenisierte Probe (org.) filtriert.

Tabelle 3-8: FM-Dosierung innerhalb der Vorversuche

		FM-Konzentration in mg <sub>Fe</sub> /I									
	0,0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5			
Ausgangslösung in ml <sub>FM</sub> /l	-	0,0076	0,0152	0,0228	0,0304	0,0380	0,0456	0,0532			
zu dosierende Menge verdünnter Ausgangslösung in ml <sub>FM</sub> /I	-	0,76	1,52	2,28	3,04	3,80	4,56	5,32			

In Tabelle 3-9 sind die Randbedingungen der einzelnen Versuchsdurchgänge dargestellt.

Tabelle 3-9: Versuchsdurchgänge der Vorversuche zur FM-Dosierung

Versuchsdurchgang	Datum	Dosierungen in mg <sub>Fe</sub> /I	zusätzliche PAK- Dosierung
1a	26.09.2016	0-6	-
1b	29.09.2016	0, 7,5–10,5	-
1c	30.09.2016	4,5–10,5	-
2a	12.10.2016	0–6	-
2b	12.10.2016	0–6	15 mg <sub>PAK</sub> /l

## 3.9 Vorversuche zur Flockungshilfsmitteldosierung

Zur Ermittlung der Auswirkungen des Einsatzes von FHM auf die PAK-Abscheidung und der geeigneten FHM-Konzentrationen wurden zwischen dem 14.02.2017 und dem 21.02.2017 Vorversuche durchgeführt. Dabei erfolgte der Einsatz von drei anionischen und vier kationischen FHM (Tabelle 3-10) der Firma BASF. Alle FHM waren auf Basis von Polyacrylamid und lagen als Pulver vor.

Tabelle 3-10: Eingesetzte FHM in Versuchsreihe 1

Produkt	Ladung	pH-Wert		
Zetag® 4120				
Zetag® 4145	anionisch	6–8		
Zetag® 4105				
Zetag® 8110				
Zetag® 8125	kationisch	25.45		
Zetag® 8127	Kalionisch	3,5–4,5		
Zetag® 8140				

Die Herstellung der FHM-Lösungen erfolgte auf Basis von Leitungswasser. Dazu wurde jeweils ein Gramm des pulverförmigen Polymers in einem Liter Leitungswasser unter gleichmäßigem Rühren ( $t \ge 60$  min) aufgelöst (1,0  $g_{FHM}/I$ ). Im Anschluss erfolgte die Verdünnung der Lösung mit Leitungswasser auf eine Konzentration von 0,1  $g_{FHM}/I$  sowie ein erneutes Rühren (t = 10 min) zur Homogenisierung der Lösung.

Für die Untersuchungen wurden der Nitrifikation der PAK-Straße, die in diesem Zeitraum unter Dosierung von 6,0 mg<sub>Fe</sub>/I<sub>Zu</sub> betrieben wurde, Schöpfproben entnommen. Zur späteren Ermittlung des ISV erfolgte die TR-Bestimmung der Probe. Je Versuchsansatz wurden vier 2-Liter-Bechergläser mit je einem Liter Probe befüllt und das FHM in Konzentrationen von 0, 1, 3 und 5 mg<sub>FHM</sub>/I<sub>Zu</sub> (Versuchsreihe 1) zupipettiert. Das Einrühren der FHM-Lösungen erfolgte mittels eines Reihenrührgerätes (Firma Lovibond) mit vier Rührplätzen unter schnellem Rühren (100 U/min) für eine Minute. Um die entstehenden Flocken nicht zu zerstören, wurde die Rührgeschwindigkeit nach einer Minute auf 40 U/min reduziert. Nach zwei Minuten des langsamen Rührens wurden die Mischer entfernt und die Versuchsansätze in Standzylinder umgeschüttet. Das sich einstellende Schlammvolumen wurde über den Zeitraum des Absetzens (nach 3, 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Minuten) dokumentiert, um bspw. sehr schnelles Absetzen zu erfassen. Nach 30 Minuten wurden etwa 200 ml des Überstands mittels 50 ml-Pipetten abgesaugt. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Trübung (Dreifachbestimmung) mit dem Trübungsmessgerät Turb 355 IR/T der Firma WTW und des pH-Wertes sowie der Temperatur (Typ 340i der Firma WTW). Zudem wurden 100 ml Probe über Glasfaserfilter zur vergleichenden Betrachtung des Schwarzgrades filtriert.

In Versuchsreihe 2 wurden die drei am besten geeigneten FHM (Zetag 4145, Zetag 8125 und Zetag 8140) in Dosierungen von 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2 und 1,4 mg<sub>FHM</sub>/ $I_{Zu}$  eingesetzt. Das Vorgehen war dabei analog zu dem der ersten Versuchsreihe, wobei die acht Ansätze je FHM aufgrund der begrenzten Anzahl an Rührplätzen in zwei Durchgängen (0 bis 0,6 mg<sub>FHM</sub>/ $I_{Zu}$  und 0,8 bis 1,4 mg<sub>FHM</sub>/ $I_{Zu}$ ) untersucht werden mussten.

# 4 Ergebnisse und Bewertung

# 4.1 Bewertung der optimalen Dosierstelle

Die Ergebnisse der zur Bewertung der optimalen Dosierstelle durchgeführten Schüttelversuche sind in Tabelle 4-1 dargestellt. Ausreißer (rot dargestellt) wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Tabelle 4-1: Rohdaten der Schüttelversuche

		DOC	Δ DOC	DOC- Elimination	PAK- Dosis	DOC- Beladung	SAK <sub>254</sub>	Δ SAK <sub>254</sub>	SAK <sub>254</sub> - Elimination	SAK <sub>254</sub> - Beladung	SAK/DOC	pH-Wert	Leit- fähigkeit	Temp.
		[mg/l]	[mg/l]	[-]	[mg/l]	[mg/g]	[1/m]	[1/m]	[-]	[(1/m)/(mg/l)]	[(1/m)/(mg/l)]	[-]	[µS/cm]	°C
		11,7	[g,.]		0	[9/9]	28,910	[.,]	LJ	[( ', ' ', ', ', ', ', ', ', ', ', ', ', '	2,471	8,15	1.025	21,4
		13,9	n.a.	n.a.	5	n.a.	24,660	4,250	0,15	0,85	n.a.	8,19	938	19,6
	Φ	11,2	0,5	0,04	10	50,00	22,980	5,930	0,21	0,59	2,052	8,36	968	16,9
	Ablauf NK PAK-Straße	10,4	1,3	0,11	20	65,00	19,860	9,050	0,31	0,45	1,910	8,22	940	16,1
	auf -Sti	9,37	2,33	0,20	30	77,67	16,930	11,980	0,41	0,40	1,807	8,29	944	16,3
	A A K	9,21	2,49	0,21	40	62,25	15,900	13,010	0,45	0,33	1,726	8,23	975	17,4
		7,91	3,79	0,32	50	75,80	13,030	15,880	0,55	0,32	1,647	8,23	949	16,6
		6,05	5,65	0,48	100	56,50	8,110	20,800	0,72	0,21	1,340	8,17	937	16,2
		17,7	n.a.	n.a.	200	n.a.	5,200	23,710	0,82	0,12	n.a.	8,18	938	16,2
		17,9			0		44,320				2,476	8,01	1.136	22,2
		13,7	4,2	0,23	5	840,00	24,580	19,740	0,45	3,95	1,794	8,16	1.052	17,8
	Ablauf Deni/ Zulauf Nitri PAK-Straße	11,8	6,1	0,34	10	610,00	22,240	22,080	0,50	2,21	1,885	8,24	1.062	18,9
-	Ablauf Deni/ Zulauf Nitri PAK-Straße	11,1	6,8	0,38	20	340,00	19,770	24,550	0,55	1,23	1,781	8,22	1.017	16,7
A N	auf Iauf K-S	9,88	8,02	0,45	30	267,33	16,530	27,790	0,63	0,93	1,673	8,26	1.056	18,9
	Abi Zul	9,44	8,46	0,47	40	211,50	14,810	29,510	0,67	0,74	1,569	8,17	1.083	19,2
	` "	8,42	9,48	0,53	50	189,60	12,700	31,620	0,71	0,63	1,508	8,26	1.092	20,9
		6,65	11,25	0,63	100	112,50	7,800	36,520	0,82	0,37	1,173	8,2	997	15,1
		5,13	12,77	0,71	200	63,85	4,500	39,820	0,90	0,20	0,877	8,27	972	14,3
		12,2 10,7	1,5	0,12	5	300,00	26,860 24,520	2,340	0,09	0,47	2,202 2,292	7,9 8,25	1.014 986	21,5 18,9
		10,7	n.a.	0,12 n.a.	10	n.a.	23,380	3,480	0,09	0,47	2,292 n.a.	8,31	945	18,4
	Ablauf Nitri/ Zulauf NK PAK-Straße	9,89	2,31	0,19	20	115,50	19,200	7,660	0,13	0,38	1,941	8,23	972	17,8
	Ablauf Nitri Zulauf NK PAK-Straße	9,31	2,89	0,19	30	96,33	16,270	10,590	0,29	0,35	1,748	8,28	969	18,3
	olau ula K-S	9,15	3,05	0,25	40	76,25	14,130	12,730	0,39	0,32	1,544	8,27	943	16,3
	A A A	7,51	4,69	0,38	50	93,80	12,320	14,540	0,54	0,29	1,640	8,25	926	16,5
		5,68	6,52	0,53	100	65,20	7,600	19,260	0,72	0,19	1,338	8,22	948	17,5
		4,30	7,9	0,65	200	39,50	4,900	21,960	0,82	0,11	1,140	8,23	886	13,8
		12,3	-,-	2,22	0	00,00	28,610			2,11	2,326	8,2	1.063	22,7
		11,3	1	0,08	5	200,00	24,020	4,590	0,16	0,92	2,126	8,29	993	20,4
	پ پ	10,7	1,6	0,13	10	160,00	22,360	6,250	0,22	0,63	2,090	8,3	981	20,3
	Ablauf NK PAK-Straße	10,7	1,6	0,13	20	80,00	21,490	7,120	0,25	0,36	2,008	8,34	1.012	21,6
	auf -St	9,99	2,31	0,19	30	77,00	19,310	9,300	0,33	0,31	1,933	8,36	988	20
	A A P	9,25	3,05	0,25	40	76,25	16,700	11,910	0,42	0,30	1,805	8,33	1.018	21,2
	` ₾	8,53	3,77	0,31	50	75,40	14,570	14,040	0,49	0,28	1,708	8,33	995	20,9
		6,45	5,85	0,48	100	58,50	9,100	19,510	0,68	0,20	1,411	8,26	1.005	21,6
		4,91	7,39	0,60	200	36,95	5,800	22,810	0,80	0,11	1,181	8,32	941	18,5
		21,1			0		68,470				3,245	8,05	1.157	22,8
		12,4	8,7	0,41	5	1.740,00	24,220	44,250	0,65	8,85	1,953	8,28	1.108	21,6
	eni/ itri ße	12,0	9,1	0,43	10	910,00	22,950	45,520	0,66	4,55	1,913	8,31	1.075	19,9
PN 2	Ablauf Deni/ Zulauf Nitri PAK-Straße	11,9	9,2	0,44	20	460,00	22,450	46,020	0,67	2,30	1,887	8,28	1.099	21,3
4	auf Iau K-S	11,2	9,9	0,47	30	330,00	19,980	48,490	0,71	1,62	1,784	8,23	1.067	19,4
	Abl Zu PA	10,6	10,5	0,50	40	262,50	17,790	50,680	0,74	1,27	1,678	8,17	1.092	21
	, –	10,2 7,70	10,9 13,4	0,52 0,64	50 100	218,00 134,00	16,220 10,050	52,250 58,420	0,76 0,85	1,05 0,58	1,590 1,305	8,16 8,17	1.032 1.019	17,6 17,4
		77,5	n.a.	0,64 n.a.	200	n.a.	5,700	62,770	0,83	0,38	0,074	8,12	1.065	20,2
		12,8	II.a.	II.a.	0	II.a.	29,930	02,770	0,92	0,31	2,338	8,03	1.058	22,8
		11,6	1,2	0,09	5	240,00	24,570	5,360	0,18	1,07	2,336	8,2	1.034	21,3
		11,8	1,2	0,09	10	100,00	23,350	6,580	0,18	0,66	1,979	8,17	978	18,1
	Ablauf Nitri/ Zulauf NK PAK-Straße	11,4	1,4	0,11	20	70,00	20,240	9,690	0,32	0,48	1,775	8,18	1.024	20,8
	Str	10,6	2,2	0,17	30	73,33	19,990	9,940	0,33	0,33	1,886	8,12	1.012	20,1
	blar Zula	9,53	3,27	0,26	40	81,75	18,000	11,930	0,40	0,30	1,889	8,16	1.008	19,3
	A 24	8,76	4,04	0,32	50	80,80	15,540	14,390	0,48	0,29	1,774	8,15	1.015	20,6
		6,55	6,25	0,49	100	62,50	9,400	20,530	0,69	0,21	1,435	8,1	1.009	19,8
		79,0	n.a.	n.a.	200	n.a.	5,900	24,030	0,80	0,12	0,075	8,14	1.006	20,6
-														

# 4.1.1 Adsorptionsanalyse – Anpassungsrechnung mit dem Computerprogramm AdsAna

Die Minimierung des Anpassungsfehlers durch gezielte Veränderung der K-Werte (vgl. Kap. 3.5.2) führte zu den optimalen K-Werten (Tabelle 4-2), die die Adsorptionsaffinität des DOCs in den einzelnen Abwasserproben beschreiben. Die Mittelwerte aus diesen einzelnen, opti-

malen K-Werten, die als Eingangswerte für eine erneute und vergleichende Adsorptionsanalyse eingesetzt wurden, sind in Tabelle 4-2 (rechts) dargestellt.

Tabelle 4-2: Bestimmung der mittleren K-Werte für die vergleichende Adsorptionsanalyse

	PN 1					
Ablauf Denitri- fikation K-Wert	Ablauf Nitri- fikation K-Wert	Ablauf Nach- klärung K-Wert	Ablauf Denitri- fikation K-Wert	Ablauf Nitri- fikation K-Wert	Ablauf Nach- klärung K-Wert	Mittelwert K-Wert
0	0	n.a.	0	0	0	0,0
23	41	n.a.	40	14	14	26,4
121	45	n.a.	163	53	40	84,4
1.003	96	n.a.	2.000	313	82	698,8

Die Ergebnisse der mit den Mittelwerten der K-Werte erneut durchgeführten Adsorptionsanalyse ohne Anpassung der K-Werte sind für PN 1 und PN 2 in Tabelle 4-3 bzw. Tabelle 4-4 dargestellt.

Tabelle 4-3: Ergebnisse der Adsorptionsanalyse mit gemittelten K-Werten (PN1)

		PN 1							
		Ablauf Denitrifikation		Ablauf Nitrifikation		Ablauf Nachklärung			
K	n	c <sub>0</sub> in % c <sub>0</sub> in mg/l		c <sub>0</sub> in %	c <sub>0</sub> in mg/l	c <sub>0</sub> in %	c <sub>0</sub> in mg/l		
0	0,25	27,5	5,16	37,1	4,56	n.a.	n.a.		
26	0,25	4,53	0,85	9,95	1,22	n.a.	n.a.		
84	0,25	20,97	3,94	49,37	6,07	n.a.	n.a.		
699	0,25	47	8,82	3,57	0,44	n.a.	n.a.		
-	-	-	Σ 18,77	-	Σ 12,29	-	n.a.		

Tabelle 4-4: Ergebnisse der Adsorptionsanalyse mit gemittelten K-Werten (PN2)

		PN 2							
		Ablauf Denitrifikation		Ablauf Ni	trifikation	Ablauf Nachklärung			
K	n	c <sub>0</sub> in % c <sub>0</sub> in mg/l		c <sub>0</sub> in %	c <sub>0</sub> in mg/l	c <sub>0</sub> in %	c <sub>0</sub> in mg/l		
0	0,25	37,97	8,13	0	0	31,26	4		
26	0,25	0,03	0,01	62,64	8,43	31,25	4		
84	0,25	12,18	2,61	24,75	3,33	25,79	3,3		
699	0,25	49,82	10,67	12,61	1,7	11,69	1,5		
-	-	-	Σ 21,42	-	Σ 13,46	-	Σ 12,8		

Zur Bewertung der Ergebnisse werden die Konzentrationen  $(c_0)$  für die Werte K=0 und K=26 sowie die Werte K=84 und K=699 jeweils gemeinsam betrachtet. Es wird deutlich, dass für beide Probenahmen zwischen dem Ablauf der Denitrifikation und dem Ablauf der

Nitrifikation keine nennenswerte Abnahme der Konzentrationen innerhalb dieses Bereiches stattgefunden hat. Bei PN 1 liegt die Summe der  $c_0$ -Konzentration bei ca. 6 mg/l (Ablauf Denitrifikation) bzw. bei ca. 5,8 mg/l (Ablauf Nitrifikation). Es tritt zwischen dem Ablauf der Denitrifikation und dem Ablauf der Nitrifikation eine leichte Verschiebung der DOC-Fraktionen zur besseren Adsorbierbarkeit (von K = 0 in Richtung K = 26) auf, die sich jedoch stärker bei der PN 2 zeigt; hier verschiebt sich der nicht adsorbierbare Anteil des DOCs zwischen dem Ablauf der Denitrifikation und dem Ablauf der Nitrifikation in den Bereich der etwas besseren Adsorbierbarkeit von K = 26 vollständig. Auch bei PN 2 ist die Summe der  $c_0$ -Konzentrationen für K = 0 und K = 26 mit 8,1 mg/l im Ablauf der Denitrifikation und 8,4 mg/l im Ablauf der Nitrifikation ähnlich.

Die Ergebnisse zeigen, dass im Ablauf der Denitrifikation etwa 80 % des DOCs (PN 1) bzw. 62 % des DOCs (PN 2) als gut (K = 84) bis sehr gut (K = 699) adsorbierbar vorliegen. Etwa die Hälfte des Gesamt-DOCs liegt für beide PN als sehr gut adsorbierbare Fraktion vor. Diese Fraktion wird bis zum Ablauf der Nitrifikation in vergleichsweise hohem Maße eliminiert. Es findet eine leichte Verschiebung der  $c_0$ -Konzentrationen von K = 699 in Richtung K = 84 zwischen dem Ablauf der Denitrifikation und dem Ablauf der Nitrifikation statt. Im Ablauf der Nitrifikation ist daher eine geringere konkurrierende Adsorption zwischen Spurenstoffen und anderem DOC zu erwarten.

# 4.1.2 Bestimmung der Auswirkungen der Dosierstelle auf die Größenverteilung der DOC-Fraktionen durch LC-OCD

In Bild 4-1 sind die Konzentrationen des DOCs im filtrierten Rohabwasser und die Gleichgewichtskonzentrationen innerhalb der mit PAK behandelten Abwasserproben für die Abwässer der drei unterschiedlichen Entnahmestellen der PN 1 dargestellt. Dabei sind die Konzentrationen der einzelnen Fraktionen innerhalb der Säulenabschnitte dargestellt. Es wird (mit Ausnahme einiger Ausreißer bei der Fraktion der niedermolekularen Neutralstoffe) deutlich, dass die Reduktion des Gesamt-DOCs bei steigenden PAK-Konzentrationen tendenziell in einer Abnahme aller DOC-Fraktionen, jedoch in unterschiedlichem Maße, begründet liegt. Während zwischen dem Ablauf der Denitrifikation und dem Ablauf der Nitrifikation eine Reduktion des DOCs stattfindet, kann festgehalten werden, dass die Nachklärung, zumindest bei dieser PN, keinen Einfluss mehr auf den organischen Stoffbestand hat.

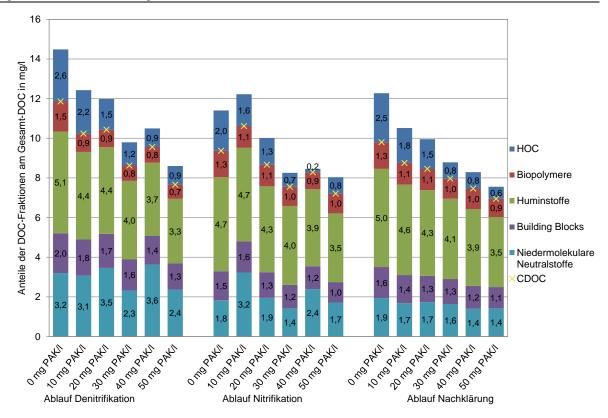


Bild 4-1: Anteile der DOC-Fraktionen in den Abläufen der Denitrifikation, Nitrifikation und Nachklärung und Entwicklung der Anteile bei PAK-Dosierung – absolute Werte (PN 1)

In Bild 4-2 sind die prozentualen Anteile der DOC-Fraktionen in den Abwasserproben der PN 1 übereinander dargestellt. Es wird deutlich, dass mit zunehmender PAK-Konzentration der prozentuale Anteil der HOC in allen Abwässern geringer wird; dies ist mit der Tatsache zu erklären, dass gerade hydrophobe Moleküle gut an Aktivkohle adsorbieren. Die Betrachtung der Verteilung der Fraktionen der beiden Abwässer "Ablauf Denitrifikation" und "Ablauf Nitrifikation" bei 0 mg<sub>PAK</sub>/l zeigt einen geringeren prozentualen Anteil an niedermolekularen Neutralstoffen im Abwasser des Ablaufs der Nitrifikation (16 % gegenüber 22 %), während der Anteil der Huminstoffe am Gesamt-DOC mit 42 % im "Ablauf Nitrifikation" gegenüber 35 % im "Ablauf Denitrifikation" höher ist. Bei den anderen Fraktionen zeigte sich bei PN 1 kein wesentlicher Unterschied hinsichtlich des prozentualen Anteils am Gesamt-DOC. Dies gilt auch für den Vergleich des "Ablaufs Nitrifikation" mit dem "Ablauf Nachklärung" mit Ausnahme eines höheren Anteils der HOC im Ablauf der Nachklärung (20 %) im Vergleich zum Ablauf der Nitrifikation (18 %), wobei die Unterschiede im Bereich der analytischen Messungenauigkeit liegen und daher nicht überzubewerten sind.

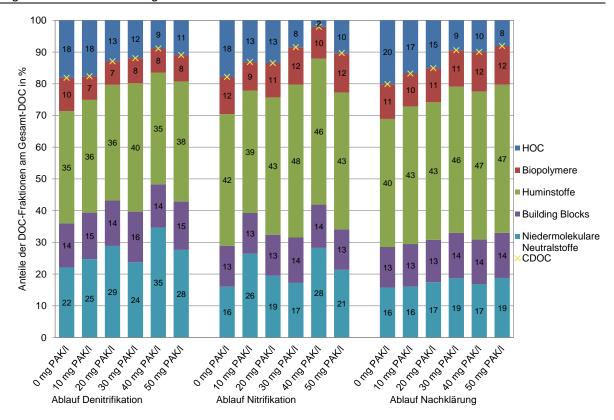


Bild 4-2: Anteile der DOC-Fraktionen in den Abläufen der Denitrifikation, Nitrifikation und Nachklärung und Entwicklung der Anteile bei PAK-Dosierung – prozentuale Werte (PN 1)

In Bild 4-3 sind entsprechend für die PN 2 die Konzentrationen des DOCs im filtrierten Rohabwasser bzw. die Gleichgewichtskonzentrationen innerhalb der mit PAK behandelten Abwasserproben dargestellt. Im Unterschied zur PN 1 war im Abwasser der PN 2 die Fraktion der niedermolekularen Säuren vorhanden.

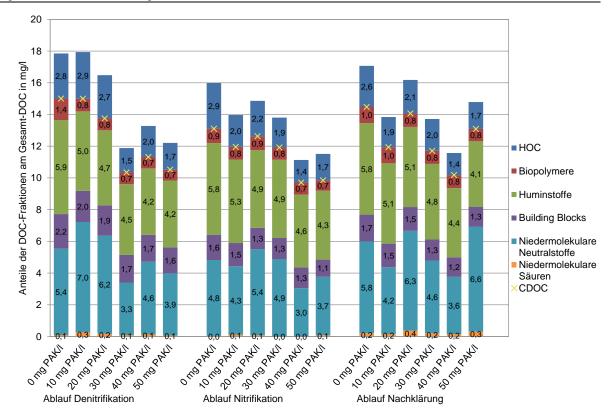


Bild 4-3: Anteile der DOC-Fraktionen in den Abläufen der Denitrifikation, Nitrifikation und Nachklärung und Entwicklung der Anteile bei PAK-Dosierung – absolute Werte (PN 2)

Die Anteile der DOC-Fraktionen in den Abwasserproben der PN 2 sind in Bild 4-4 dargestellt. Auch hier wird die prozentuale Abnahme der HOC bei steigender PAK-Konzentration deutlich.

Die Betrachtung der Verteilung der Fraktionen der beiden Abwässer "Ablauf Denitrifikation" und "Ablauf Nitrifikation" bei 0 mg<sub>PAK</sub>/I zeigt auch bei dieser PN einen etwas höheren prozentualen Anteil von 36 % an Huminstoffen im "Ablauf Nitrifikation" gegenüber 33 % im "Ablauf Denitrifikation", wobei die Anteil der Biopolymere und der Building Blocks im "Ablauf Nitrifikation" etwas geringer waren. Im Vergleich zum "Ablauf Nitrifikation" war der Anteil der niedermolekularen Neutralstoffe im "Ablauf Nachklärung" mit 34 % etwas höher als im "Ablauf Nitrifikation" mit 30 %, wohingegen der Anteil der HOC mit 15 % geringer war als im "Ablauf Nitrifikation" (18 %).

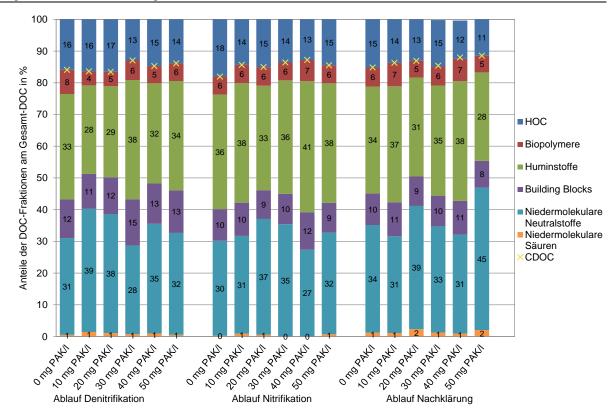


Bild 4-4: Anteile der DOC-Fraktionen in den Abläufen der Denitrifikation, Nitrifikation und Nachklärung und Entwicklung der Anteile bei PAK-Dosierung – prozentuale Werte (PN 2)

Aus der Betrachtung der Ergebnisse der LC-OCD ergibt sich kein einheitliches Bild. Für beide Probenahmen waren jedoch im Ablauf der Nitrifikation ein höherer prozentualer Anteil an Huminstoffen und niedrigere Anteile an niedermolekularen Neutralstoffen und Building Blocks im Verhältnis zum Ablauf der Denitrifikation zu verzeichnen. Die geringere DOC-Konzentration im Ablauf der Nitrifikation gegenüber dem Ablauf der Denitrifikation spricht für günstigere Verhältnisse im Ablauf der Nitrifikation hinsichtlich der konkurrierenden Adsorption von Spurenstoffen mit anderem DOC.

# 4.1.3 Zusammenfassende Bewertung der Untersuchungen zur optimalen Dosierstelle von PAK

Die Ergebnisse der Adsorptionsanalyse durch Anpassungsrechnung mit dem Computerprogramm AdsAna sowie der LC-OCD-Analytik zeigen, dass im Ablauf der Nitrifikation eine geringere konkurrierende Adsorption zwischen Spurenstoffen und anderem DOC zu erwarten ist. Dabei zeigten die LC-OCD-Ergebnisse jedoch kein einheitliches Bild hinsichtlich der Reduktion des DOCs durch die Reduktion einzelner DOC-Fraktionen.

Um eine Belegung von Adsorptionskapazitäten mit sehr gut adsorbierbaren, jedoch gleichzeitig gut biologisch abbaubaren Substanzen (vgl. Kap. 4.1.1) zu vermeiden, sollte die PAK-Dosierung in den Ablaufbereich der Nitrifikation erfolgen. Dabei ist anzumerken, dass die Ergebnisse auf Basis von Schüttelversuchen generiert wurden, sodass andere Effekte, wie

bspw. die Einbindung der PAK in den belebten Schlamm im Hinblick auf den PAK-Abtrieb, unbeachtet blieben. In der Praxis ist daher stets die gesamte Verfahrenskonfiguration zu beachten.

## 4.2 Halbtechnische Untersuchungen

Die Auswirkungen der PAK-Dosierung auf den Prozess der Abwasserreinigung werden durch Gegenüberstellung der Ergebnisse für die Referenzstraße (Betrieb ohne PAK-Dosierung und ohne Einsatz von FM und FHM (vgl. Kap. 3.3)) und die PAK-Straße (Dosierung von 10 bis 30 mg<sub>PAK</sub>/I sowie phasenweise FM und FHM in die biologische Stufe) ermittelt. Die PAK-Dosierung erfolgte zwischen dem 25.01.2016 und dem 31.05.2017 in den Ablauf der Nitrifikation; ab dem 31.05.2017 wurde die Dosierstelle zu Vergleichszwecken in den Zulauf der Nitrifikation verlegt (vgl. Kap. 3.3).

Bei der Darstellung der Ergebnisse des Ist-Zustandes vorab der PAK-Dosierung (Einfahrphase) werden zur einheitlichen Bezeichnung beide Straßen im Projektverlauf durchgehend als PAK-Straße bzw. Referenzstraße bezeichnet, auch wenn zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen noch keine PAK dosiert wurde.

4.2.1 Betriebseinstellungen und Begleitparameter über alle Versuchsphasen In Tabelle 4-5 sind die mittleren Zulaufvolumenströme zu beiden Straßen sowie die gemittelten Messwerte für Temperatur, pH-Wert und O<sub>2</sub>-Gehalt in den unterschiedlichen Versuchszeiträumen dargestellt. Aufgrund der Anlagenkonfiguration (vgl. Kap. 3.2) war der Zulaufvolumenstrom in beiden Straßen nahezu identisch und lag in allen Versuchsphasen zwischen 348 und 357 l/h je Straße; die maximale Standardabweichung in den Versuchsphasen lag bei 9,7 l/h (Phase III.I, Zulauf PAK-Straße). Der voreingestellte Zulaufvolumentrom bedingte, dass die Anlage keinen hydraulischen Spitzen ausgesetzt wurde.

Da aufgrund der Behältergeometrie der Versuchsanlage bei geringem Lufteintrag auch in der Nitrifikation ein Rührwerk zur Vermeidung der Sedimentation des belebten Schlammes notwendig ist, dies aber nicht zur Verfügung stand, wurde der Sedimentation durch einen vergleichsweise hohen Lufteintrag entgegengewirkt; der Sauerstoffgehalt in den Nitrifikationsbecken war daher in beiden Straßen mit Mittelwerten zwischen 5,07 und 9,24 mg<sub>O2</sub>/l dauerhaft hoch.

Tabelle 4-5: mittlere Zulaufvolumenströme zu beiden Straßen sowie Temperatur, pH-Wert und O<sub>2</sub>-Gehalte in den Nitrifikationsbecken

Phase Dosierung in PAK-Straße	Dosierung in	Zulauf in l/h			Temperatur in °C		pH-Wert		O₂-Gehalt in mg/l	
	Refe- renz- straße	PAK- Straße	Refe- renz- straße	PAK- Straße	Refe- renz- straße	PAK- Straße	Refe- renz- straße	PAK- Straße		
0	0 mg <sub>PAK</sub> /l	353	354	12,41	12,46	7,58	7,61	8,71	8,58	
I	10 mg <sub>PAK</sub> /l	353	353	11,96	11,95	7,70	7,72	7,45	9,24	
II	20 mg <sub>PAK</sub> /l	352	357	18,01	18,14	7,42	7,34	6,44	7,81	
III.I	30 mg <sub>PAK</sub> /l	352	353	21,07	21,23	7,25	7,24	5,07	6,52	
III.II	30 mg <sub>PAK</sub> /I + FM	348	349	12,44	12,51	7,39	7,38	7,59	8,87	
III.III	30 mg <sub>PAK</sub> /I + FM + FHM	352	350	18,94	18,84	7,56	7,45	7,23	7,54	
III.IV	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	352	351	18,96	19,06	7,56	7,54	6,16	7,33	

#### Trockensubstanzgehalt und Glühverlust

Tabelle 4-6 zeigt die analytisch bestimmten mittleren Trockensubstanzgehalte (TS-Gehalte) sowie die Glühverluste (GV) der TS in den Belebungsbecken beider Straßen über die einzelnen Versuchsphasen. In den Phasen der PAK-Dosierung ohne Dosierung von FM unterschieden sich die GV in der Referenz- und der PAK-Straße kaum; ab der Dosierung von FM in die PAK-Straße waren die GV des belebten Schlammes dort im Mittel um 3,3–5,5 %-Punkte geringer als im Schlamm der Referenzstraße.

Tabelle 4-6: Mittlere TS-Gehalte und GV in den Belebungsbecken beider Straßen

Di	Phase Dosierung in PAK-Straße	TS-Konzen	tration in g/I	GV in %		
Phase		Referenzstraße	PAK-Straße	Referenzstraße	PAK-Straße	
0	0 mg <sub>PAK</sub> /l	4,8	4,5	72,7	73,2	
I	10 mg <sub>PAK</sub> /l	4,1	3,7	72,8	72,0	
II	20 mg <sub>PAK</sub> /l	3,5	3,6	68,7	69,6	
III.I	30 mg <sub>PAK</sub> /l	3,6	3,5	66,1	67,5	
III.II	30 mg <sub>PAK</sub> /I + FM	3,8	4,0	72,0	68,7	
111.111	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	4,2	4,9	70,9	66,1	
III.IV	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	4,7	4,6	71,6	66,1	

### 4.2.2 Schlammproduktion und Absetzeigenschaften

### 4.2.2.1 Überschussschlammabzug und Schlammalter

In Tabelle 4-7 sind der mittlere ÜSS-Abzug über die einzelnen Versuchsphasen und das Schlammalter ab PAK-Dosierung dargestellt. Da über die unterschiedlichen Versuchsphasen eine Erhöhung des Schlammalters angestrebt wurde, das zu Beginn der Versuche mit 9,1 d niedrig war, wurde im weiteren Verlauf weniger ÜSS (Volumen) abgezogen. Daher kann eine Zunahme des ÜSS-Anfalls durch eine Erhöhung der PAK-Dosierung nicht direkt abgelesen werden. Auch der Vergleich des ÜSS-Abzugs beider Straßen zeigt keinen durchgängig höheren ÜSS-Anfall in der PAK-Straße, was auf Unterschiede in den TS-Gehalten beider Straßen zurückzuführen ist (vgl. Tabelle 4-6). Rechnerisch führt eine PAK-Dosierung von 10 bis 30 mg<sub>PAK</sub>/I zu einer allein aus der PAK resultierenden ÜSS-Zunahme (kg<sub>TS</sub>) von 3,5 bis 10,5 %.

Tabelle 4-7: ÜSS-Abzug und Schlammalter

	Decierung		Referenzs	traße	PAK-Straße			
	Dosierung in PAK-	ÜSS-Abzug		Schlammalter	ÜSS-/	Abzug	Schlammalter	
	Straise	l/d	kg <sub>TS</sub> /d	t <sub>TS</sub> in d	I/d	kg <sub>TS</sub> /d	t <sub>TS</sub> in d	
I	10 mg <sub>PAK</sub> /l	770,2	3,2	9,1	739,7	2,7	9,1	
П	20 mg <sub>PAK</sub> /l	662,4	2,4	11,3	741,6	2,7	9,3	
111.1	30 mg <sub>PAK</sub> /l	639,9	2,3	10,8	705,6	2,5	9,6	
III.II	30 mg <sub>PAK</sub> /I + FM	641,6	2,5	10,7	618,4	2,5	10,9	
111.111	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	576,0	2,4	11,6	576,0	2,8	12,0	
III.IV	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	576,0	2,7	11,9	576,0	2,7	12,0	

#### 4.2.2.2 Schlammvolumenindex

Der Verlauf des Schlammvolumenindex (ISV) für den belebten Schlamm der Referenzstraße und der PAK-Straße ist in Bild 4-5 (primäre y-Achse) dargestellt. Auf der sekundären y-Achse ist ergänzend die Temperatur (Mittelwert der Temperaturen in den beiden Nitrifikationsbecken) aufgetragen; dabei ist die umgekehrte Reihenfolge (Werte absteigend) zu beachten. Tabelle 4-8 zeigt die Mittelwerte und Standardabweichungen des ISV für die einzelnen Versuchsphasen.

Der ermittelte ISV lag in beiden Straßen überwiegend in einem Bereich unter 120 ml/ $g_{TS}$ , sodass die Absetzeigenschaften des belebten Schlammes als in der Regel sehr gut bezeichnet werden können (vgl. Kap. 2.4.3). Zu Beginn von Phase II traten in der Referenzstraße vermehrt Werte > 120 ml/ $g_{TS}$  auf, nachdem der ISV in der vorherigen Phase I in beiden Straßen

bereits angestiegen war. Der ISV in der PAK-Straße erreichte dabei nicht so hohe Werte wie in der Referenzstraße. Mit zunehmender Abwassertemperatur verringerte sich der ISV deutlich in beiden Straßen (Phase II und III.I). Generell ist eine gute Korrelation zwischen den Parametern ISV und Temperatur (mit Ausnahme von Phase III.III, in der in der Referenzstraße mit einem ISV über 150 ml/ $g_{TS}$  Blähschlamm auftrat) zu erkennen.

Abgesehen von der Einfahrphase (Phase 0) lag der Mittelwert des ISV des belebten Schlammes der PAK-Straße grundsätzlich unter dem der Referenzstraße. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erkenntnissen von bspw. MATTHEWS (1978), STREICHER et al. (2016), MARGOT et al. (2013), VOGEL et al. (2014), FRANK et al. (2015) und ZWICKENPFLUG et al. (2010), die ebenfalls verbesserte Absetzeigenschaften des belebten Schlammes bei Dosierung von PAK feststellen konnten (vgl. Kap. 2.4.3). Die größten Unterschiede (bessere Absetzeigenschaften in der PAK-Straße) zwischen beiden Straßen werden ab Phase III.II deutlich, in der mit der FM-Dosierung und, ab Phase III.III, auch mit der FHM-Dosierung in die PAK-Straße begonnen wurde. Diese Beobachtungen decken sich mit den Erkenntnissen von FRANK et al. (2015) und ZWICKENPFLUG et al. (2010).

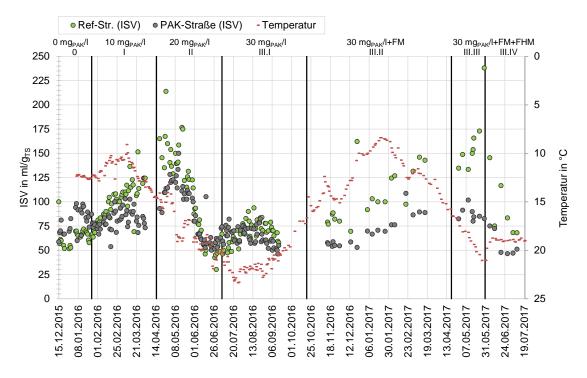


Bild 4-5: ISV in Referenz- und PAK-Straße sowie Temperatur über alle Versuchsphasen

Ein Vergleich der Mittelwerte des ISV beider Straßen über die einzelnen Versuchsphasen (Tabelle 4-8) verdeutlicht noch einmal die guten und gegenüber der Referenzstraße verbesserten Absetzeigenschaften des Schlammes der PAK-Straße. Zudem waren die Standardabweichungen der Mittelwerte in der PAK-Straße grundsätzlich geringer als die der Referenzstraße, was für vergleichsweise konstantere Absetzeigenschaften spricht.

Tabelle 4-8: Mittelwerte sowie Standardabweichungen des ISV in der Referenz- und der PAK-Straße über die einzelnen Versuchsphasen

Decierung		ISV in ml/g <sub>TS</sub>							
Phase	Dosierung in PAK-	Referer	nzstraße	PAK-S	Straße				
	Straße	Mittelwert	Stabw	Mittelwert	Stabw				
0	0 mg <sub>PAK</sub> /l	65	12	80	12				
I	10 mg <sub>PAK</sub> /l	103	17	82	10				
II	20 mg <sub>PAK</sub> /l	99	48	89	28				
III.I	30 mg <sub>PAK</sub> /l	67	15	64	9				
111.11	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM	106	26	70	16				
III.III	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	162	34	87	7				
III.IV	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	93	32	57	13				

## 4.2.3 Abfiltrierbare Stoffe und Schwarzgrad

#### 4.2.3.1 Abfiltrierbare Stoffe

In Bild 4-6 ist der Verlauf der AFS-Gehalte im Zulauf und im Ablauf der Referenz- und PAK-Straße über den gesamten Versuchszeitraum dargestellt. Tabelle 4-9 zeigt ergänzend die Mittelwerte und Standardabweichungen der Konzentrationen sowie die Eliminationen.

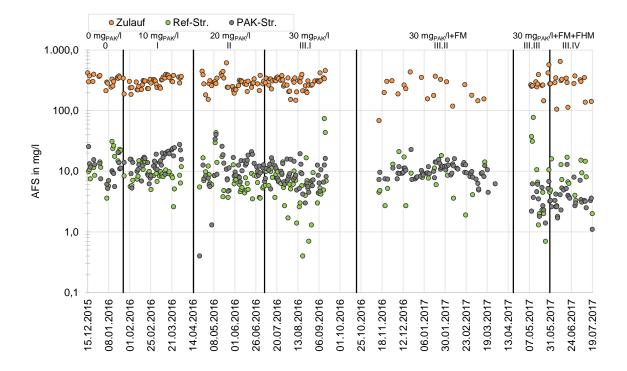


Bild 4-6: Konzentrationen der AFS im Zu- und Ablauf beider Straßen über alle Versuchsphasen

Die AFS-Konzentrationen im Zulauf betrugen über den gesamten Versuchszeitraum im Mittel 293 mg<sub>AFS</sub>/l. In der Phase ohne PAK-Dosierung lag der AFS-Gehalt in der Referenzstraße mit im Mittel 15,4 mg<sub>AFS</sub>/l noch über dem der PAK-Straße (11,6 mg<sub>AFS</sub>/l). Dies könnte in der zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossenen Einfahrphase der Referenzstraße begründet liegen. Mit Beginn der PAK-Dosierung in den Ablauf der Nitrifikation (Phase I) stieg der AFS-Gehalt im Ablauf der PAK-Straße an (14,9 mg<sub>AFS</sub>/I) und lag über dem der Referenzstraße (9,5 mg<sub>AFS</sub>/I). Dies lässt sich durch einen teilweisen Abtrieb der PAK (eingebunden in den belebten Schlamm sowie frei vorliegend) und die Adsorption gelöster Restorganik und feindisperser Partikel an die PAK erklären. Mit zunehmender PAK-Dosierung sank der AFS-Gehalt im Ablauf der PAK-Straße auf im Mittel 9,3 mg<sub>AFS</sub>/I (Phase III.I) und glich sich dem der Referenzstraße (8,6 mg<sub>AFS</sub>/I) an. Dabei waren die Standardabweichungen der AFS-Gehalte im Ablauf der PAK-Straße geringer als in der Referenzstraße. Die Dosierung von FM in die PAK-Straße bewirkte keine Verringerung des AFS-Gehalts; mit der zusätzlichen Dosierung von FHM konnte der AFS-Gehalt deutlich, auf im Mittel < 4 mg<sub>AFS</sub>/l, reduziert werden. Nach Verlegung der PAK-Dosierstelle in den Zulauf der Nitrifikation (Phase III.IV) blieb der AFS-Gehalt auf gleichem Niveau.

Tabelle 4-9: AFS-Konzentrationen und Eliminationen

			AFS	-Konzent	tration in	mg/l		AFS-Elimination in %	
	Dosierung in	_	_		Abl	auf		Referenz-	PAK-
Phase	PAK-Straße	Zul	auf		renz- aße	PAK-S	Straße	straße	Straße
		Mittel- wert	Stabw	Mittel- wert	Stabw	Mittel- wert	Stabw	Mittel wert	Mittel wert
0	0 mg <sub>PAK</sub> /l	327,8	54,7	15,4	7,9	11,6	5,2	95,4	96,5
ı	10 mg <sub>PAK</sub> /l	298,1	54,4	9,5	3,3	14,9	5,5	96,7	94,9
II	20 mg <sub>PAK</sub> /l	290,0	91,5	8,8	7,1	12,3	7,4	96,9	95,7
III.I	30 mg <sub>PAK</sub> /l	296,6	64,0	8,6	11,4	9,3	3,9	96,9	96,8
III.II	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM	249,3	89,9	9,2	5,9	10,4	2,9	96,0	95,1
III.III	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	302,3	105,3	14,7	22,1	3,9	1,8	93,7	98,7
III.IV	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	292,7	127,5	7,9	5,3	4,0	2,3	97,0	98,6

## 4.2.3.2 Schwarzgrad

Bild 4-7 zeigt einen Vergleich zwischen zwei Filtern zur Schwarzgradbestimmung, die aus derselben Ablaufprobe, aufgeteilt in zwei 100 ml-Chargen, generiert wurden. Der Filter rechts zeigt das Ergebnis nach Filtration der Probe und Trocknung des Filters; der Filter links das Ergebnis nach Homogenisieren und Filtrieren der Probe und Trocknung des Filters. Es ist ersichtlich, dass durch die PAK-Einbindung in den belebten Schlamm (zu erkennen in den grö-

ßeren Flocken auf dem rechten Filter) eine gleichmäßige Verteilung der PAK auf dem Filter ohne Homogenisieren nicht grundsätzlich möglich ist, insbesondere bei Schlammabtrieb und wenn der Nachklärung keine Filtration nachgeschaltet ist.

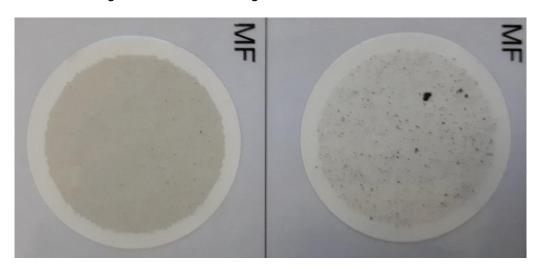


Bild 4-7: Vergleich zweier Filter zur Schwarzgradbestimmung: Ablaufprobe filtriert (rechts), korrespondierende Probe homogenisiert und filtriert (links)

Bei der Bewertung des PAK-Gehalts im KA-Ablauf der PAK-Straße müssen im Wesentlichen zwei Aspekte beachtet werden: zu einen kann die in den belebten Schlamm eingebundene PAK durch über die Nachklärung abtreibenden Schlamm in den KA-Ablauf gelangen; zum anderen kann, insbesondere durch die Wahl der Dosierstelle weit hinten im System (Ablauf Nitrifikation in den Phasen 0 bis III.III), (noch) nicht in den belebten Schlamm eingebundene PAK über die Nachklärung in den KA-Ablauf gelangen.

In Bild 4-8 werden die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung (nach Filtration homogenisierter Proben) den AFS-Gehalten und dem ISV der PAK-Straße gegenübergestellt. Dabei befindet sich der Schwarzgrad auf der sekundären y-Achse. Aufgrund der Abstufungen der für die Schwarzgradbestimmung generierten Referenzskalen liegen die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung auf 0,0 mg<sub>PAK</sub>/l, 0,25 mg<sub>PAK</sub>/l oder einem Vielfachen davon. Die Ergebnisse sind als subjektiv zu bewerten, was in dem Verfahren begründet liegt (MALMS et al., 2018).

Es ist erkennbar, dass höhere AFS-Spitzen im KA-Ablauf nicht grundsätzlich mit durch die Schwarzgradbestimmung erkennbaren höheren PAK-Gehalten im KA-Ablauf einhergehen.

In den Phasen ohne Dosierung von FM und FHM lag der Schwarzgrad in einem hohen Bereich (im Mittel 1,0 mg<sub>PAK</sub>/l bei Dosierung von 10 mg<sub>PAK</sub>/l, vgl. Tabelle 4-10). Um die Auswirkungen auf die Absetzbarkeit des belebten Schlammes durch höhere PAK-Dosierungen (und damit die Auswirkungen auf die Abtrennbarkeit der PAK) zu testen, wurden auch die Phasen mit höheren PAK-Dosierungen zunächst ohne Dosierung von FM und FHM durchgeführt. Es zeigte sich, dass der Schwarzgrad mit im Mittel 0,64 mg<sub>PAK</sub>/l bei Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/l

geringer war. In dieser Phase lag auch ein vergleichsweise geringerer ISV vor, der jedoch nicht vollständig auf die PAK-Dosierung zurückgeführt werden kann, da auch in der Referenzstraße ein geringerer ISV vorlag als in den Phasen zuvor (vgl. Tabelle 4-8). Der Versuch einer Korrelation zwischen dem ISV und dem Schwarzgrad ergibt kein einheitliches Bild, da ein geringerer ISV nicht zwangsweise mit einem geringeren Schwarzgrad einherging. Dies spricht dafür, dass ein Abtrieb noch nicht in den belebten Schlamm eingebundener PAK merklich zum Schwarzgrad beitrug.

Die Dosierung von FM führte zu einer Verringerung des Schwarzgrades auf im Mittel  $0.6~\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{I}$ , was jedoch weiterhin als hoch zu bewerten ist. Erst mit der Dosierung von FHM konnte der PAK-Abtrieb auf im Mittel  $0.3~\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{I}$  verringert werden. An einigen Versuchstagen war bereits in dieser Phase keine PAK mehr im Ablauf erkennbar. Ab Phase III.IV, innerhalb derer die PAK-Dosierung in den Zulauf der Nitrifikation erfolgte, wurde der PAK-Abtrieb auf im Mittel  $< 0.2~\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{I}$  gesenkt. Dennoch traten auch in dieser Phase an vereinzelten Tagen Werte von bis zu  $1~\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{I}$ . im Ablauf auf.

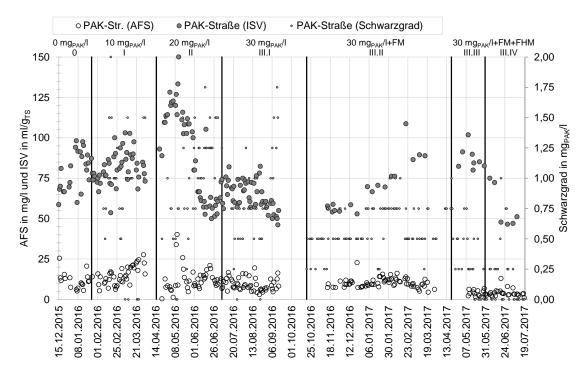


Bild 4-8: Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung im Abgleich zu AFS und ISV (PAK-Straße)

Tabelle 4-10: Schwarzgrad im Ablauf der PAK-Straße (Mittelwerte und Standardabweichungen)

Phase	Dosierung in PAK-	Schwarzgrad in mg <sub>PAK</sub> /I						
Tilasc	Straße	Mittelwerte	Stabw					
I	10 mg <sub>PAK</sub> /l	1,04	0,36					
II	20 mg <sub>PAK</sub> /l	1,07	0,36					
III.I	30 mg <sub>PAK</sub> /l	0,64	0,32					
III.II	30 mg <sub>PAK</sub> /I + FM	0,59	0,19					
111.111	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	0,31	0,25					
III.IV	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	0,17	0,27					

### 4.2.4 Säurekapazität und Nährstoffe

#### 4.2.4.1 Säurekapazität

Die für die Beurteilung des Prozesses der Nitrifikation wichtige Säurekapazität ist in Bild 4-9 dargestellt. Alle Werte liegen im Zulauf und im Ablauf beider Straßen stets über dem Mindestwert von 2 mmol/l (vgl. Kap. 2.7).

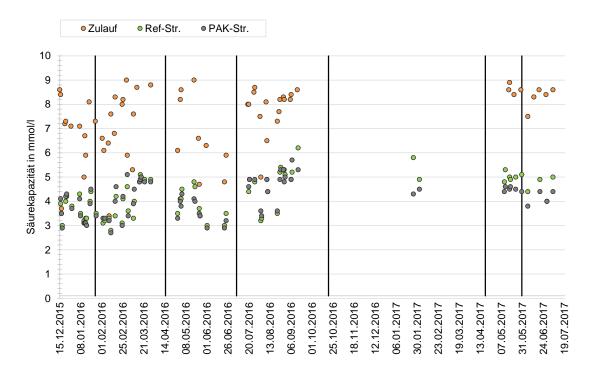


Bild 4-9: Säurekapazität im Zu- und Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße

#### 4.2.4.2 Stickstoff

In Tabelle 4-11 sind die Zu- und Ablaufkonzentrationen für Ammonium-Stickstoff (NH<sub>4</sub>-N) sowie die Eliminationen beider Straßen als Mediane aller Werte dargestellt.

Die NH<sub>4</sub>-N-Ablaufkonzentrationen lagen meist unter 0,5 mg<sub>NH4-N</sub>/I, wobei die Werte in der Referenzstraße in allen Phasen (auch in der Einfahrphase ohne PAK-Dosierung) etwas unter denen der PAK-Straße lagen. Die Unterschiede sind jedoch größtenteils als vernachlässigbar gering zu bezeichnen. Die Eliminationen (Mediane) lagen in beiden Straßen (mit Ausnahme von Phase I) bei über 99 %.

Tabelle 4-11: Konzentrationen von Ammonium-Stickstoff (NH<sub>4</sub>-N) im Zu- und Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße sowie Eliminationen, Mediane

		NH <sub>4</sub> ·	-N-Konzentration	in mg/l	NH <sub>4</sub> -N-Elimination in %		
Phase	Dosierung in PAK-Straße		Abl	auf	Referenz-	PAK-	
FAN-Straise	1 AIX-Ottaise	Zulauf	Referenz- straße	PAK-Straße	straße	Straße	
0	0 mg <sub>PAK</sub> /l	47,30	0,23	0,30	99,31	99,37	
1	10 mg <sub>PAK</sub> /l	41,95	0,41	0,48	98,82	98,22	
II	20 mg <sub>PAK</sub> /l	36,70	0,07	0,13	99,68	99,50	
III.I	30 mg <sub>PAK</sub> /l	37,70	0,09	0,10	99,80	99,76	
III.II	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM	44,15	0,10	0,33	99,71	99,14	
III.III	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	47,10	0,07	0,14	99,86	99,70	
III.IV	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	45,50	0,11	0,13	99,77	99,71	

In Ergänzung zu Tabelle 4-11 sind in Bild 4-10 die Ablaufkonzentrationen beider Straßen als Boxplot-Diagramme dargestellt. Die Boxen erstrecken sich vom 1. bis zum 3. Quartil; die Antennen reichen bis zum Minimum und Maximum der Werte und zeigen somit auch Ausreißer der Ablaufkonzentrationen an. Gegen Ende der Phase 0 waren an einzelnen Tagen Ablaufwerte über 1 mg<sub>NH4-N</sub>/I aufgetreten, die sich in Phase I in beiden Straßen häuften. Mögliche Erklärungen für die höheren Ablaufkonzentrationen sind die im Vergleich zu den anderen Phasen niedrigen Temperaturen im Zeitraum Januar bis März 2016 (durchschnittlich < 12 °C in Phase I, vgl. Tabelle 4-5). In Phase II.II (Dezember bis März 2017, durchschnittliche Abwassertemperatur ähnlich zu Phase I < 13 °C) traten ebenfalls vergleichsweise häufiger Konzentrationen über 1 mg<sub>NH4-N</sub>/I auf. Die Ausreißer in Phase II sind auf einen Gebläseausfall für 12 Stunden am 09.05.2016 in beiden Straßen zurückzuführen.

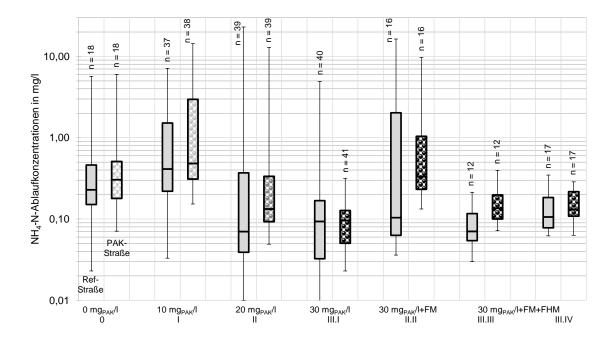


Bild 4-10: NH<sub>4</sub>-N-Ablaufkonzentrationen in Referenz- und PAK-Straße, Boxplot-Diagramme

In Bild 4-11 sind die Ablaufkonzentrationen für Nitritstickstoff (NO<sub>2</sub>-N) dargestellt. Die Ablaufwerte waren in allen Phasen (auch in der Einfahrphase ohne PAK-Dosierung) in der Referenzstraße etwas geringer als in der PAK-Straße.

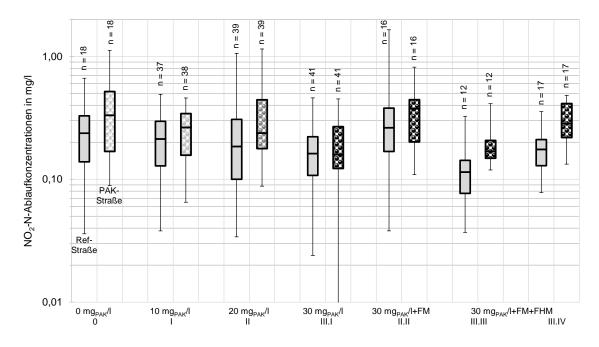


Bild 4-11: NO<sub>2</sub>-N-Ablaufkonzentrationen in Referenz- und PAK-Straße, Boxplot-Diagramme

Insgesamt kann in beiden Straßen von einer weitgehenden Nitrifikation gesprochen werden, wobei die Nitrifikation in der Referenzstraße (geringere Ablaufwerte für NH<sub>4</sub>-N und NO<sub>2</sub>-N) weitgehender war als in der PAK-Straße.

Die Ablaufkonzentrationen für Nitratstickstoff (NO<sub>3</sub>-N) sind in Bild 4-12 dargestellt. Durch den hohen Lufteintrag in die Nitrifikation ist nicht auszuschließen, dass einer weitergehenden NO<sub>3</sub>-N-Reduktion eine Sauerstoffverschleppung in die Denitrifikation entgegenstand. Ab Phase II lagen die Werte in der PAK-Straße etwas über denen der Referenzstraße; die Denitrifikation fiel in der PAK-Straße damit etwas geringer aus als in der Referenzstraße.

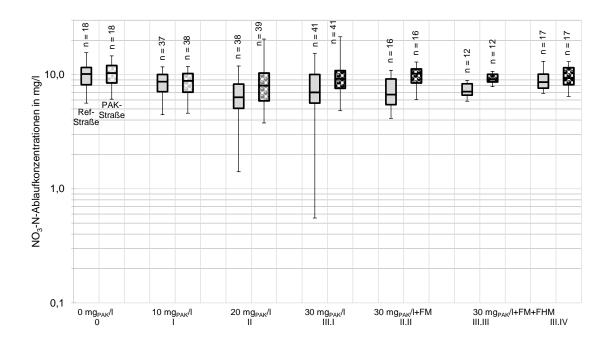


Bild 4-12: NO<sub>3</sub>-N-Ablaufkonzentrationen in Referenz- und PAK-Straße, Boxplot-Diagramme

In Tabelle 4-12 sind die Mediane der Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie der Eliminationen für den Gesamtstickstoff ( $N_{ges}$ ) über die unterschiedlichen Versuchsphasen dargestellt. Insgesamt lag die Elimination von  $N_{ges}$  in der PAK-Straße zwar leicht unter der der Referenzstraße, sodass in der Referenzstraße geringere Ablaufwerte erreicht wurden; eine Steigerung der Dosierung von 10 auf 30 mg<sub>PAK</sub>/I führte jedoch nicht zu einer weiteren Reduzierung der Elimination.

Tabelle 4-12: Konzentrationen von Gesamt-Stickstoff (N<sub>ges</sub>) im Zu- und Ablauf der Referenzund der PAK-Straße sowie Eliminationen, Mediane

		$N_{ge}$	<sub>s</sub> -Konzentration ir	ı mg/l	N <sub>ges</sub> -Elimination in %		
Phase	Phase Dosierung in PAK-Straße		Abl	auf	Referenz-	PAK-	
r AN-Straise	Zulauf	Referenz- straße	PAK-Straße	straße	Straße		
0	0 mg <sub>PAK</sub> /l	69,80	13,05	12,20	79,40	80,12	
1	10 mg <sub>PAK</sub> /l	59,95	12,60	13,05	79,53	77,57	
II	20 mg <sub>PAK</sub> /l	47,20	9,26	10,40	81,35	77,69	
III.I	30 mg <sub>PAK</sub> /l	57,10	11,30	11,80	79,09	79,25	
III.II	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM	44,15	13,85	15,60	76,76	75,78	
III.III	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	74,00	10,00	11,60	85,56	83,78	
III.IV	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	62,10	11,30	11,10	81,48	83,11	

Bild 4-13 zeigt die Ablaufwerte für N<sub>ges</sub> als Boxplots.

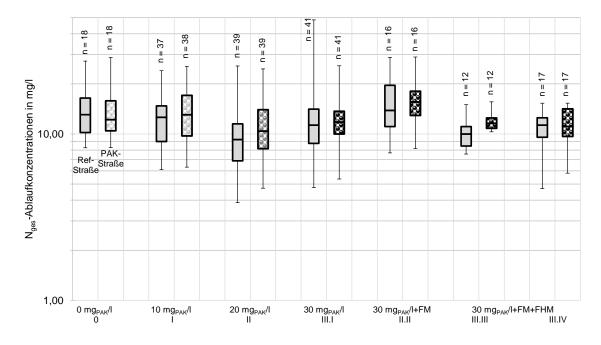


Bild 4-13: N<sub>ges</sub>-Ablaufkonzentrationen in Referenz- und PAK-Straße, Boxplot-Diagramme

#### 4.2.4.3 Phosphor

In Bild 4-14 sind die  $P_{ges}$  sowie die  $oPO_4$ -P-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Referenz- und PAK-Straße dargestellt. In den Versuchen wurde keine gezielte Phosphorelimination betrieben; die Phosphorelimination lief daher ungeregelt ab.

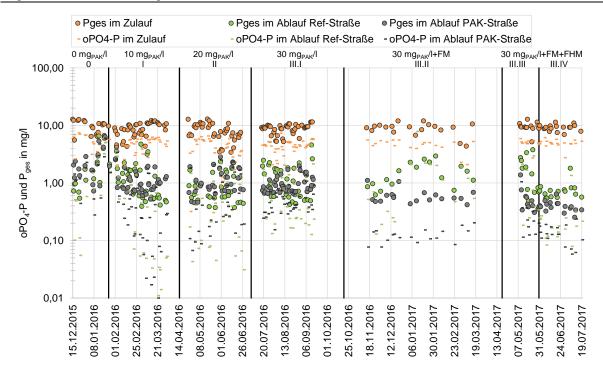


Bild 4-14: oPO<sub>4</sub>-P- und P<sub>ges</sub>-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße

In Bild 4-15 sind die Eliminationen in % für P<sub>ges</sub> in der Referenz- und der PAK-Straße in Form von Boxplots dargestellt. Dabei spannen sich die Boxen vom 1. bis zum 3. Quartil auf und erfassen somit 50 % der Werte. Die Mediane sind als Querstrich dargestellt. Die Antennen außerhalb der Boxen spannen sich nach oben bis zum Maximum und nach unten bis zum Minimum der Ergebnisse auf. In Ergänzung zu den Eliminationen sind die Mittelwerte der Ablaufkonzentrationen in mg<sub>Pges</sub>/I und mg<sub>oPO4-P</sub>/I dargestellt. In den Phasen 0 bis III.I lagen die Ablaufwerte für P<sub>ges</sub> in beiden Straßen auf ähnlichem Niveau. Ab der Dosierung von FM in Phase III.II und im weiteren Verlauf FM und FHM (Phase III.III und III.IV) konnten die Ablaufwerte für P<sub>ges</sub> und oPO<sub>4</sub>-P durch eine weitere Reduktion von oPO<sub>4</sub>-P in der PAK-Straße verbessert werden; zudem traten dort keine größeren Schwankungen der P<sub>ges</sub>-Elimination auf. In den Phasen ab Fällmitteldosierung lagen die jeweiligen Mittelwerte der Eliminationen in der PAK-Straße zwischen 94 und 96 % (Referenzstraße 78 bis 92 %).

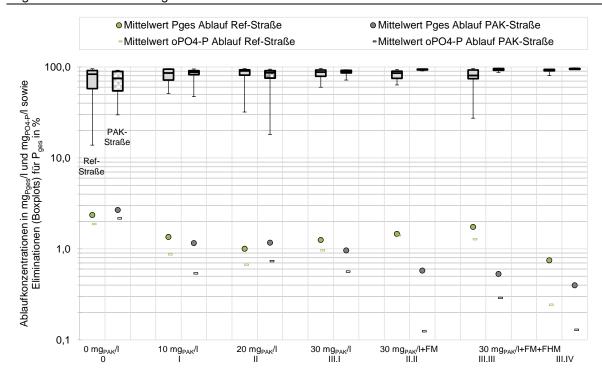


Bild 4-15: P<sub>ges</sub>- und oPO<sub>4</sub>-P-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße sowie Eliminationen (Boxplots)

## 4.2.5 Organische Verbindungen

#### 4.2.5.1 CSB

Die mittleren Zulaufkonzentrationen für die CSB-Fraktionen CSB<sub>hom</sub>, CSB<sub>filt</sub> und CSB<sub>part</sub> in den unterschiedlichen Versuchszeiträumen sind in Tabelle 4-13 dargestellt. Im Mittel lagen die Konzentrationen der einzelnen Fraktionen und ihre Standardabweichungen in den jeweiligen Versuchsphasen auf einem ähnlichen Niveau.

Tabelle 4-13: CSB-Konzentrationen im Zulauf (Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen der CSB-Fraktionen)

Dhoos	Dosierung in PAK-	CSB <sub>hom</sub> i	n mg <sub>CSB</sub> /l	CSB <sub>filt</sub> ir	n mg <sub>CSB</sub> /I	CSB <sub>part</sub> in mg <sub>CSB</sub> /I		
Phase	Straße	MW	MW Stabw		Stabw	MW	Stabw	
0	0 mg <sub>PAK</sub> /l	711,5	192,0	294,6	114,8	416,8	137,1	
I	10 mg <sub>PAK</sub> /l	661,0	147,5	266,1	98,2	394,9	78,4	
II	20 mg <sub>PAK</sub> /l	619,2	175,9	254,9	120,5	364,3	108,3	
III.I	30 mg <sub>PAK</sub> /l	626,1	147,5	242,3	122,0	383,8	99,3	
III.II	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM	601,8	160,1	260,4	84,3	341,5	87,9	
111.111	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	751,4	91,7	339,1	113,7	412,3	101,4	
III.IV	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	693,8	121,7	290,5	65,9	403,3	115,1	

In Bild 4-16 sind die mittleren CSB-Konzentrationen im Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße in den unterschiedlichen Versuchszeiträumen als gestapelte Säulen abgebildet. Des Weiteren sind die mittleren Eliminationen für die Fraktionen CSB<sub>filt</sub> und CSB<sub>part</sub> sowie den Gesamt-CSB (CSB<sub>hom</sub>) als Kreuze dargestellt. Abgesehen von Phase I (10 mg<sub>PAK</sub>/I) konnte die CSB-Elimination in der PAK-Straße im Versuchsverlauf unter Einsatz von PAK und FHM gegenüber der Referenzstraße verbessert werden.

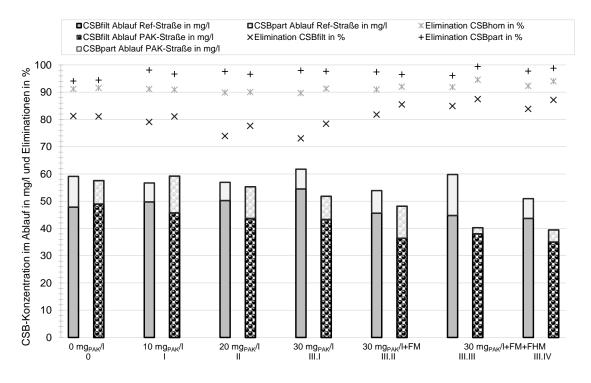


Bild 4-16: CSB-Konzentrationen im Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße und erreichte Eliminationen für CSB<sub>filt</sub>, CSB<sub>part</sub> und den CSB<sub>hom</sub>

Die in den unterschiedlichen Versuchszeiträumen mittlere absolute zusätzliche Entnahme der CSB-Fraktionen in der PAK-Straße gegenüber der Referenzstraße ist in Tabelle 4-14 dargestellt. In den Phasen zunehmender PAK-Dosierung (0 bis III.I) konnte eine steigende Reduktion des CSB<sub>filt</sub> mit zunehmender PAK-Dosierung beobachtet werden; der CSB<sub>part</sub> hingegen konnte in der Referenzstraße stärker reduziert werden. Ab Einsatz von FHM in der PAK-Straße (Phase III.III bis III.IV) konnte auch dort eine gegenüber der Referenzstraße zusätzliche Entnahme von CSB<sub>part</sub> festgestellt werden.

Tabelle 4-14: Zusätzliche Entnahme der CSB-Konzentrationen in der PAK-Straße

Phase	Dosierung in PAK-	CSB <sub>hom</sub> i	n mg <sub>CSB</sub> /l	CSB <sub>filt</sub> in	n mg <sub>CSB</sub> /l	CSB <sub>part</sub> in	n mg <sub>CSB</sub> /l
Filase	Straße	MW	Stabw	MW	Stabw	MW	Stabw
0	0 mg <sub>PAK</sub> /l	1,6	7,7	-1,2	3,0	2,7	7,3
I	10 mg <sub>PAK</sub> /l	-2,7	8,0	4,0	2,9	-6,7	6,6
II	20 mg <sub>PAK</sub> /l	1,6	8,5	5,2	9,1	-3,6	12,3
III.I	30 mg <sub>PAK</sub> /l	10,2	21,0	11,2	11,4	-1,1	10,2
III.II	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM	5,7	7,8	9,2	2,9	-3,5	6,4
111.111	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	19,5	21,7	6,7	4,6	12,8	21,8
III.IV	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	11,5	7,6	8,5	6,2	3,0	6,7

#### 4.2.5.2 DOC und SAK

Die Mittelwerte und Standardabweichungen der DOC-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Referenz- bzw. PAK-Straße über die einzelnen Versuchsphasen sind in Tabelle 2-1 dargestellt. Des Weiteren sind die Eliminationen beider Straßen angegeben. Die DOC-Elimination der PAK-Straße lag in der Einfahrphase (Phase 0) mit 76 % etwas unter der der Referenzstraße und konnte ab Dosierung von 10 mg<sub>PAK</sub>/I (Phase I) um 5 %-Punkte auf 81 % (gegenüber 79 % in der Referenzstraße) gesteigert werden. Bei einer Dosierung von 20 mg<sub>PAK</sub>/I (Phase II) lag die Elimination in der PAK-Straße mit 82 % um 4 %-Punkte über der der Referenzstraße (78 %); in Phase III.I (30 mg<sub>PAK</sub>/I-Dosierung) lag sie im selben Maße über der der Referenzstraße. In Phase III.II, in der zusätzlich FM in die PAK-Straße dosiert wurde, betrug der Unterschied der Elimination in der PAK-Straße +6 %. In den folgenden Phase III.III und III.IV wurde weiterhin eine höhere Elimination in der PAK-Straße als in der Referenzstraße erreicht; jedoch lag die Elimination in der Referenzstraße mit im Mittel 83 bzw. 84 % höher als in den Phasen zuvor und der Unterschied zwischen beiden Straßen betrug lediglich 2 bzw. 3 %-Punkte.

Tabelle 4-15: mittlere DOC-Konzentrationen und Eliminationen

			DOC	C-Konzen	tration in	mg/l		DOC-Elimination in %	
	Dosierung in				Abl	auf		Referenz-	PAK-
Phase	PAK-Straße	Zul	auf		renz- aße	PAK-S	Straße	straße	Straße
		Mittel- wert	Stabw	Mittel- wert	Stabw	Mittel- wert	Stabw	Mittel wert	Mittel wert
0	0 mg <sub>PAK</sub> /l	81,0	25,9	17,0	4,5	18,0	3,5	77	76
I	10 mg <sub>PAK</sub> /l	94,4	32,0	18,8	3,8	16,8	4,2	79	81
II	20 mg <sub>PAK</sub> /l	80,2	26,0	15,9	3,9	13,3	3,3	78	82
III.I	30 mg <sub>PAK</sub> /l	81,3	30,7	14,8	3,4	11,9	2,5	80	84
III.II	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM	95,0	32,4	18,1	8,5	12,7	3,3	80	86
III.III	30 mg <sub>PAK</sub> /I + FM + FHM	83,4	36,6	13,0	1,3	11,5	2,2	83	85
III.IV	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	82,8	25,2	12,3	1,2	10,3	0,9	84	87

In Tabelle 4-16 sind die die Mittelwerte und Standardabweichungen des SAK<sub>254</sub> im Zulauf und im Ablauf der Referenz- und PAK-Straße sowie die Eliminationen in den beiden Straßen dargestellt. Mit zunehmender PAK-Dosierung konnte die prozentuale Elimination in der PAK-Straße gegenüber der Referenzstraße gesteigert werden (+7 %-Punkte in Phase I auf +12 %-Punkte in Phase III.I). In den Phasen mit FM- bzw. FHM-Dosierung lag die Elimination um 15 bis 17 %-Punkte höher als in der Referenzstraße.

Tabelle 4-16: Mittelwerte des SAK<sub>254</sub> und Eliminationen

					SAK <sub>254</sub> -Elimination in %				
	Dosierung in				Abl	auf		Referenz-	PAK-
Phase	PAK-Straße	Zul	auf		renz- aße	PAK-S	Straße	straße	Straße
		Mittel- wert	Stabw	Mittel- wert	Stabw	Mittel- wert	Stabw	Mittel wert	Mittel wert
0	0 mg <sub>PAK</sub> /l	61,1	11,3	27,0	2,6	28,0	2,9	55	53
I	10 mg <sub>PAK</sub> /l	56,8	18,0	26,4	6,0	23,7	8,4	52	59
II	20 mg <sub>PAK</sub> /l	54,3	8,7	28,5	4,7	23,6	3,7	47	56
III.I	30 mg <sub>PAK</sub> /l	67,2	19,4	37,3	16,7	28,7	15,2	45	57
III.II	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM	65,7	18,0	28,5	4,9	18,8	3,5	55	70
III.III	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	60,1	15,1	29,4	2,5	19,9	1,9	47	64
III.IV	30 mg <sub>PAK</sub> /l + FM + FHM	60,5	8,1	29,2	2,7	19,2	2,0	52	68

In Bild 4-17 sind die gegenüber der Referenzstraße zusätzlichen absoluten Verringerung des DOC in mg<sub>DOC</sub>/I und des SAK in m<sup>-1</sup> in der PAK-Straße dargestellt.

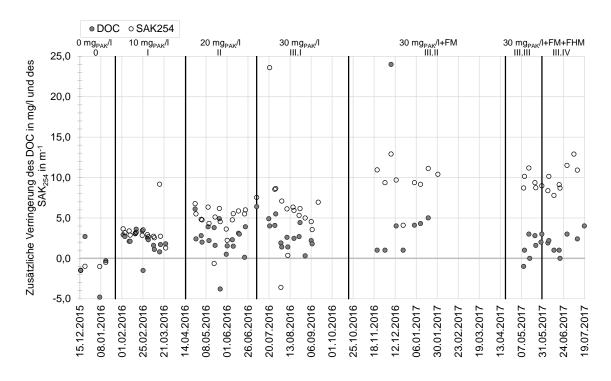


Bild 4-17: zusätzliche DOC- und SAK-Verringerung in der PAK-Straße

#### 4.2.5.3 LC-OCD – Differenzierung der organischen Kohlenstofffraktionen

In Tabelle 4-17 ist die Zusammensetzung des DOC im Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße für die gemäß 3.3.3 analysierten Proben des Ablaufs der Referenz- und der PAK-Straße dargestellt. In Ergänzung dazu sind die Daten graphisch in Bild 4-18 als Mittelwerte von jeweils zwei Probenahmen in den Phasen I bis III.I und als Einzelmesswerte einer Probenahme in Phase III.IV aufbereitet.

In Phase I (Dosierung von 10 mg<sub>PAK</sub>/I in PAK-Straße) ist der Einfluss der PAK auf die DOC-Fraktionen sehr gering und teilweise gegenläufig. Des Weiteren sind die Unterschiede in den einzelnen Fraktionen größtenteils statistisch nicht signifikant. In den in Phase II (Dosierung von 20 mg<sub>PAK</sub>/I in PAK-Straße) genommenen Ablaufproben der PAK-Straße lag die hydrophobe Fraktion (HOC) in beiden Fällen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 μg/I; die gute Adsorbierbarkeit an Aktivkohle dieser Fraktion war auch bereits in den Voruntersuchungen (vgl. Kap. 4.1.2) aufgefallen. Die Verringerung der HOC führt im Vergleich zur Referenzstraße zu einer relativen Zunahme der Fraktionen Huminstoffe und Building Blocks (in dieser Phase auch absolut, in den anderen Phasen war der absolute Wert in der PAK-Straße für die Huminstoffe jedoch durchgehend und für die Building Blocks meistens geringer). In der Ablaufprobe der PAK-Straße vom 08.06.2016 wurden in geringen Konzentrationen niedermolekulare Säuren nachgewiesen. Die Proben beider Straßen vom 22.06.2016 können als weit-

gehend abgebaut angesehen werden. In den in Phase III.I genommenen Ablaufproben (Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/I in PAK-Straße) konnte ein geringerer DOC in der PAK-Straße primär durch die geringeren Gehalte an Biopolymeren, Huminstoffen und Building Blocks erreicht werden. In Phase III.IV (Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/I in PAK-Straße + FM + FHM) wurde in der PAK-Straße eine gegenüber der Referenzstraße viel höhere DOC-Entnahme erreicht; mit Ausnahme der niedermolekularen Säuren (in Spuren in der Ablaufprobe der PAK-Straße nachweisbar, in der Referenzstraße nicht vorhanden) wurden alle Fraktionen des chromatographierbaren DOCs (CDOC) in der PAK-Straße in größerem Maße eliminiert als in der Referenzstraße. Die Fraktion der HOC lag in dieser Phase im Ablauf keiner der beiden Straßen vor.

Tabelle 4-17: Anteile der DOC-Fraktionen in den Abläufen der Referenz- und der PAK-Straße, Messwerte in mg/l und %

	1						CDOC		
Dosierung/ Phase	Straße / Proben- bezeichnung	Einheit	DOC	НОС	Biopolymere	Huminstoffe	Building Blocks	Nieder- molekulare Neutralstoffe	Nieder- molekulare Säuren
	D. ( 40.00.40	mg/l	15,03	2,17	2,64	5,02	2,03	3,18	-
	Ref 10.03.16	%	100,00	14,45	17,53	33,40	13,48	21,13	-
	DAK 40.02.40	mg/l	14,59	1,87	2,44	4,85	2,15	3,29	-
10 mg <sub>PAK</sub> /I I	PAK 10.03.16	%	100,00	12,83	16,68	33,20	14,75	22,54	-
0 mg	Dat 40 02 40	mg/l	15,95	1,65	3,38	5,72	2,11	3,09	-
_	Ref 16.03.16	%	100,00	10,36	21,20	35,84	13,22	19,38	-
	PAK 16.03.16	mg/l	16,38	1,96	3,53	5,67	2,11	3,11	-
	PAK 10.03.10	%	100,00	11,94	21,55	34,62	12,89	19,01	1
	Ref 08.06.16	mg/l	13,25	2,68	1,22	3,55	1,41	4,39	-
	Kei 06.06.16	%	100,00	20,21	9,23	26,80	10,61	33,13	-
_	PAK 08.06.16	mg/l	12,46	ı	1,53	4,90	2,00	3,90	0,13
20 mg <sub>PAK</sub> /I	FAR 00.00.10	%	100,00	-	12,26	39,31	16,07	31,31	1,04
20 m	Ref 22.06.16	mg/l	5,21	0,66	1,05	1,82	0,74	0,95	-
	Rei 22.06.16	%	100,00	12,58	20,13	34,92	14,14	18,23	-
	PAK 22.06.16	mg/l	5,87	ı	1,09	2,55	0,95	1,28	-
	FAR 22.00.10	%	100,00	1	18,51	43,43	16,19	21,87	-
	Ref 24.08.16	mg/l	11,88	1,33	1,81	4,73	2,08	1,92	0,02
	Rei 24.06.16	%	100,00	11,15	15,25	39,81	17,47	16,14	0,16
_	PAK 24.08.16	mg/l	10,97	1,30	1,49	4,27	1,88	1,96	0,06
30 mg <sub>PAK</sub> /I III.I	FAR 24.00.10	%	100,00	11,83	13,57	38,97	17,16	17,88	0,57
30 m	Ref 31.08.16	mg/l	12,55	1,26	2,24	4,70	2,15	2,16	0,05
,,	Kei 31.06.10	%	100,00	10,02	17,85	37,43	17,13	17,17	0,39
	PAK 31.08.16	mg/l	12,26	1,45	1,61	4,06	1,91	3,15	0,08
	FAR 31.00.10	%	100,00	11,84	13,11	33,11	15,56	25,73	0,67
	Ref 29.06.17	mg/l	17,21	-	2,74	6,95	3,21	4,31	-
30 mg <sub>PAK</sub> /I III.IV	1.61 29.00.17	%	100,00	-	15,90	40,41	18,67	25,03	-
30 m III.	PAK 29.06.17	mg/l	12,99	-	1,91	5,60	2,49	2,89	0,10
	1 AR 23.00.11	%	100,00	-	14,73	43,12	19,20	22,22	0,73

Gegenüber den Ergebnissen der DOC-Standardanalytik (vgl. Tabelle 4-15) waren die Unterschiede in den wenigen hier herangezogenen Ablaufproben zwischen beiden Straßen geringer. Erst ab einer Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/I konnte hier ein geringerer DOC im Ablauf der PAK-Straße erkannt werden. Der größere Unterschied in den Ablaufkonzentrationen, der in Phase III.IV ermittelt wurde, könnte in der Verlegung der PAK-Dosierstelle in den Zulauf der Nitrifikation und dem Einsatz von FM und FHM, bzw. einer Kombination aus den geänderten Randbedingungen, begründet liegen. Insgesamt lassen die Ergebnisse keine spezifische Fraktion erkennen, die gezielt durch den Einsatz von PAK verringert wird.

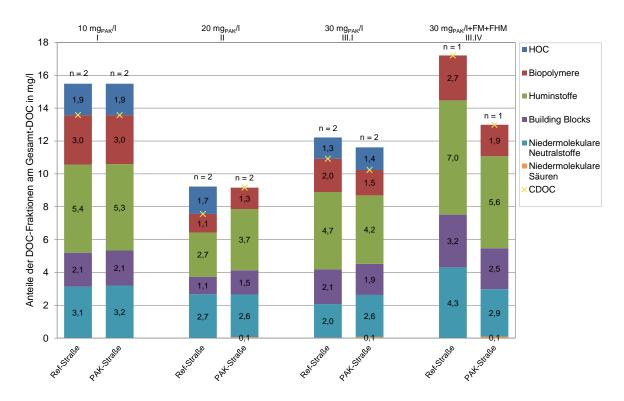


Bild 4-18: Anteile der DOC-Fraktionen in den Abläufen der Referenz- und der PAK-Straße

# 4.2.6 Hellfeldmikroskopische Bilder und Fluoreszenz-In-Situ-Hybridisierung (FISH)

#### 4.2.6.1 Mikroskopische Bilder

Die Bewertung der Auswirkungen der PAK-Dosierung auf den belebten Schlamm erfolgte u.a. anhand der gemäß Kap. 3.3.5.2 erstellten mikroskopischen Bilder. Dabei wurden die Farbentwicklung des belebten Schlammes und die Flockenmorphologie und Fädigkeit betrachtet. Des Weiteren erfolgte die Identifizierung fadenförmiger Mikroorganismen sowie anderer Bakterien, Protozoen und Metazoen.

## Farbentwicklung des belebten Schlammes

In Tabelle 4-18 ist die Farbentwicklung des belebten Schlammes über alle Proben der PAK-Straße dargestellt. Sie weist eine deutliche Tendenz auf, dunkler zu werden, je höher die PAK-Dosierung ist. Alle mikroskopischen Bilder der Referenzstraße (15R, 17R und 18R, im Folgenden nicht dargestellt) wiesen eine hellbraune Färbung auf.

	(	)		1	0			2	0			3	0		3	0		30	
Farbe des Schlammes	mg <sub>i</sub>	<sub>&gt;AK</sub> /I )		mg <sub>i</sub>	<sub>PAK</sub> /I			mg <sub>i</sub>	<sub>PAK</sub> /I			_	<sub>PAK</sub> /I		mg <sub>i</sub>	.III		ng <sub>PAK</sub> III.IV	
	1P	2P	3P	4P	5P	6P	7P	8P	9P	10P	11P	12P	13P	14P	15P	16P	17P	18P	19P
Hellbraun	Х	Х																	
Dunkelbraun			Х	Х	Х	Х		Х											
Schwarzbraun							Х		Х	Х	Χ	Χ	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х

Die Tendenz der mit zunehmender PAK-Dosierung dunkleren Färbung des belebten Schlammes sowie die Einbindung der PAK in den belebten Schlamm sind in den mikroskopischen Aufnahmen ersichtlich. Die in den Aufnahmen angegebenen Skalierungen sind bei allen Aufnahmen 100 µm.





Bild 4-19: Mikroskopische Bilder von 2P (0 mg<sub>PAK</sub>/I)



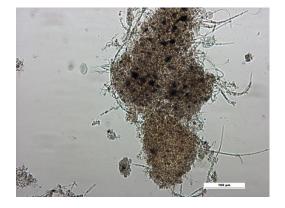
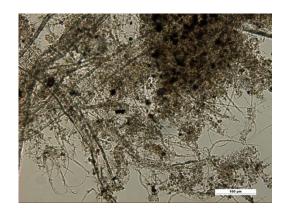


Bild 4-20: Mikroskop. Bilder von 3P (links) und 5P (rechts) (Phase I, 10 mg<sub>PAK</sub>/I)



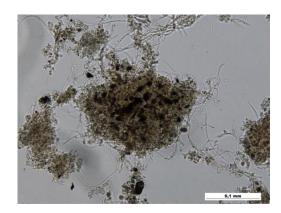


Bild 4-21: Mikroskop. Bilder von 7P (links) und 8P (rechts) (Phase II, 20 mg<sub>PAK</sub>/I)



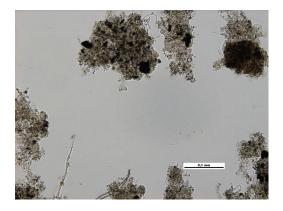


Bild 4-22: Mikroskop. Bilder von 12P (links) und 14P (rechts) (Phase III.I, 30 mg<sub>PAK</sub>/I)



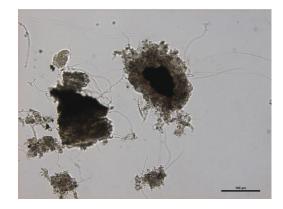
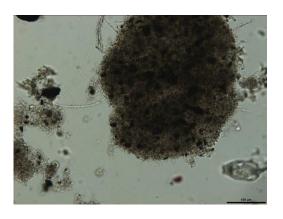


Bild 4-23: Mikroskop. Bilder von 15P (Phase III.III, 30 mg<sub>PAK</sub>/I+FM+FHM)



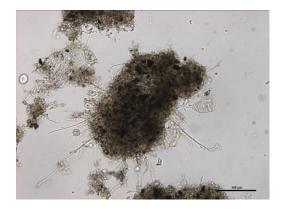


Bild 4-24: Mikroskop. Bilder von 17P (links) und 18P (rechts) (Phase III.IV, 30 mg<sub>PAK</sub>/I+FM+FHM)

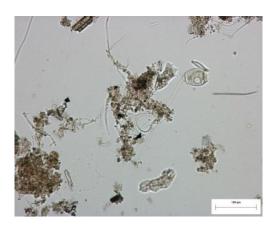
#### Flockenmorphologie und Fädigkeit

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Flockenmorphologie und Fädigkeit sind in Tabelle 4-19 dargestellt. In den meisten Proben variiert die Flockengröße stark. In den Proben 11P bis 13P (alle aus der PAK-Straße) variiert sie zwischen 40 und 250 µm.

In den Schlammproben der Phasen 0, I und der ersten Hälfte der Phase II variierte die Festigkeit der Flocken zwischen fest und locker. Im weiteren Verlauf der Phasen II bis III.IV mit einer PAK-Dosierung von 20 bis 30 mg<sub>PAK</sub>/I lagen feste Schlammflocken vor. Die Flockengestalt war in der Regel unregelmäßig; mit Ausnahmen der Proben 1P bis 4P und 12P bis 13P, in denen runde bzw. überwiegend runde Flocken vorlagen. Während die Struktur der Flocken zu Versuchsbeginn (Phase 0) kompakt war, war sie in der 2. Hälfte der Phase I und in Phase II diffus; ab Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/I in Phase III.I ergab sich für die Proben der PAK-Straße meist eine kompakte Flockenstruktur (Ausnahme Phase III.III), wobei die Proben der Referenzstraße (17R und 18R) eine diffuse Struktur aufwiesen.

Die Fädigkeit des belebten Schlammes der PAK-Straße lag in der Regel zwischen 3 und 4; teilweise wuchsen die Fadenbildner aus den Flocken heraus und führten zu einer Überbrückung. Bei den Proben 8P (PAK-Straße), 15R und 17R (Referenzstraße) wurde eine Häufigkeit der Fadenbildner von 5 in Zusammenhang mit einem ISV von ≥ 150 ml/g<sub>TS</sub> ermittelt. Die geringste Fädigkeit (max. 2) wurde gegen Ende der Versuche (30 mg<sub>PAK</sub>/I+FM+FHM, Phase III.IV) in der PAK-Straße ermittelt und befand sich dort auf einem konstant niedrigen Niveau.

In Bild 4-25 sind beispielhaft zwei Fotos mit mittlerer Fädigkeit (Stufe 3) und leichter/ohne Überbrückung dargestellt. Bei den Proben in Bild 4-26 (Häufigkeit Fadenbildner 4 bzw. 5) hingegen wachsen die Fadenbildner aus den Flocken heraus und führen zu einer Überbrückung.



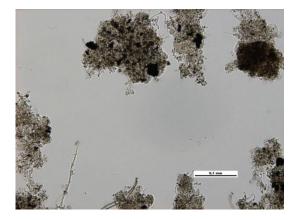
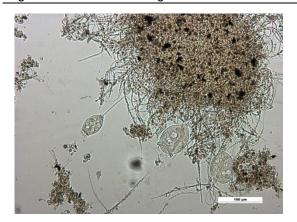


Foto von 4P (links): Fädigkeit 3 mit leichter Überbrückung (Phase I, 10 mg<sub>PAK</sub>/I) und 14P (rechts): Fädigkeit 3 ohne Überbrückung (Phase III.I, 30 mg<sub>PAK</sub>/I), Skalierung 100 μm



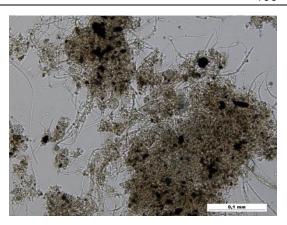


Bild 4-26: Foto von 5P (links): Fädigkeit 4 mit Überbrückung (Phase I, 10 mg<sub>PAK</sub>/I) und 8P (rechts): Fädigkeit 5 mit Überbrückung (Phase II, 20 mg<sub>PAK</sub>/I), Skalierung 100 μm

Tabelle 4-19: Flockenmorphologie und Fädigkeit

	_	SV <sub>30</sub>			Flocken	morphologi	e	F	adenbildner
Phase	Pro be	in ml/l	ISV in ml/g <sub>TS</sub>	Festig- keit	Gestalt	Struktur	Flocken- größe	Häu fig- keit <sup>1</sup>	Auswirkung auf Flocken- struktur
0 ma/l	1P	380	66	fest					
mg <sub>PAK</sub> /l 0	2P	400	91		rund	kompakt		3	leichte Über-
	3P	320	82	locker	Turiu	Kompaki		3	brückung
10	4P	310	86						
mg <sub>PAK</sub> /l l	5P	290	83				variiert	4	Überbrückung
	6P	380	95	fest			stark	3	leichte Über-
	7P	600	146			diffus		4	brückung
20	8P	630	150	locker	unregel- mäßig	uiiius			Überbrückung
mg <sub>PAK</sub> /l ll	9P	320	107		_			5	leichte Über- brückung
	10P	270	82						
	11P	200	61				40–150 μm		
30	12P	190	56		rund		40–250 μm		wenig bis gar nicht
mg <sub>PAK</sub> /I III.I	13P	210	60		überwie- gend rund	kompakt	50–200 μm	3	HIGHT
	14P	200	50						
30	15R	840	240	fest				5	stark
mg <sub>PAK</sub> /I	15P	520	116			diffus		4	Überbrückung
111.111	16P	470	100			dillus		4	leicht
	17R	880	183		unregel- mäßig		variiert stark	5	Überbrückung
20	17P	230	50			kompakt		2	
mg <sub>PAK</sub> /l	30	570	119			diffus		3–4	wenig bis gar
III.IV	18P	150	35			kompokt		0–1	nicht
	19P	220	51			kompakt		1	

<sup>1</sup> Angaben zur Häufigkeit der Fadenbildner erfolgt nach Kunst et al. (2000) auf einer Skala von 1–7 (1: wenig; 7: sehr häufig)

Insgesamt wies der belebte Schlamm der ersten Proben (1P bis 4P) eher gute morphologische Eigenschaften auf (runde Gestalt, kompakte Struktur, Fädigkeit 3) und war gut sedimentierbar. In den folgenden Proben (5P bis 10P) war eine Verschlechterung der Morphologie zu erkennen (Anstieg Häufigkeit Fadenbildner, unregelmäßige Gestalt, diffuse Struktur)

(siehe Bild 4-26 und Tabelle 4-19). Dies weist auf ein sich verschlechterndes Absetzverhalten des Schlammes hin und geht mit den höheren ISV in den Proben 7P und 8P einher. Die Verschlechterung der Morphologie ist aufgrund der ebenfalls erhöhten Werte des ISV in der Referenzstraße (vgl. Bild 4-5, 1. Hälfte Phase II) nicht auf die PAK-Dosierung zurückzuführen. Eine deutliche Verbesserung zeichnete sich für die Proben mit einer PAK-Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/I (Phase III.I) ab. Da die Anzahl der Fadenbildner abnahm, die Flocken eher klein und kompakt waren (40–250 μm) und keine Überbrückung auftrat, waren die Flocken gut sedimentierbar. Auch die Morphologie verbesserte sich, da die Fadenbildner geringere Auswirkungen (keine Überbrückung) auf die Flocken hatten. Ab Dosierung von Fäll- und Flockungshilfsmitteln in Phase III.III und III.IV war, abgesehen von der ersten Probe nach Umstellung der Anlage (15P), eine zunehmende Verbesserung der Flockenmorphologie und Reduktion der Häufigkeit der Fadenbildner zu erkennen. Die in diesem Zeitraum erhöhten Werte für den ISV in der Referenzstraße gehen mit einer erhöhten Anzahl von Fadenbildnern einher.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die beste Flockenmorphologie in den Schlammproben bei einer PAK-Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/I zu erkennen war (Phase III.I und Phase III.IV) und sich die Fäll- und Flockungshilfsmitteldosierung positiv auf die Flockenmorphologie und Fädigkeit ausgewirkt hat.

## <u>Identifizierung von fadenförmigen Mikroorganismen sowie anderer Bakterien und</u> Einzeller

In den Proben des belebten Schlammes wurden verschiedene Arten fadenförmiger Mikroorganismen gefunden. Die Häufigkeiten der einzelnen Fadenbildner sind auf einer Skala von 1–7 (1: wenig, 7: sehr viele) in Tabelle 4-20 (Phasen 0 bis II) und Tabelle 4-21 (Phasen III.I bis III.IV) dargestellt. Ergänzend sind weitere Randbedingungen, wie die Temperatur, die BSB<sub>5</sub>-Schlammbelastung und die Nährstoffverhältnisse im Zulauf zu den Belebungsbecken angegeben. Des Weiteren ist die Anzahl der freien Bakterien, der Zoogloea und der Spirochäten dargestellt.

Die BSB $_5$ -Schlammbelastung war in allen Phasen  $<<0.2~kg_{BSB5}/(kg_{TS}^*d)$  und damit niedrig. Die Nährstoffverhältnisse im Zulauf zu den Belebungsbecken waren mit  $N_{ges}/BSB_5 \ge 0.05$  und  $P_{ges}/BSB_5 \ge 0.01$  in allen Phasen ideal (vgl. Kap. 2.6.2). Die niedrige Schlammbelastung spiegelt sich in den nachgewiesenen Fadenbildnern wider, bei denen es sich hauptsächlich um Niedriglastbakterien handelte. In den Phasen 0 bis II traten am häufigsten Nocardioforme Actinomyceten (Bild 4-27, rechts) mit einer Häufigkeit von bis zu 4 in Phase II (9P und 10P) auf; im weiteren Versuchsverlauf (ab der zweiten Hälfte von Phase III.I) wurden sie nicht mehr nachgewiesen. Typ 021N (Bild 4-27, links) lag in den meisten Proben vor; der Organismus trat am häufigsten zu Beginn der Untersuchungen mit einer Häufigkeit von 2–3 auf und war ab Phase III.I mit deutlich geringerer Häufigkeit vertreten; mögliche Gründe für das Auf-

treten können bspw. in der Anwesenheit leicht abbaubarer Substrate oder in Ammoniumstößen begründet liegen (vgl. Tabelle 2-7).



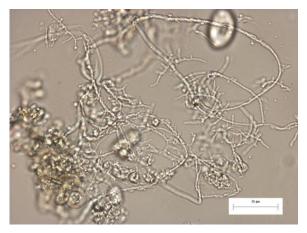


Bild 4-27: Typ 021N (links) und Nocardioforme Actinomyceten (rechts) aus P1 (16.12.15): Skalierung 25 μm

M. parvicella trat, phasenweise als dominanter Fadenorganismus, in Proben mit einer PAK-Dosierung von 0 bis 20 mg<sub>PAK</sub>/I (Phasen 0 bis II) und bei Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/I in Phase III.III auf. In Phase III.IV trat der Organismus ausschließlich in der Referenzstraße auf; bei wärmeren Temperaturen > 21°C (Phase III.I) wurde der Organismus nicht gefunden; die bevorzugten Temperaturen liegen deutlich niedriger, bei < 15 °C (vgl. Tabelle 2-7). In allen Proben, in denen der Organismus mit einer Häufigkeit von mind. 3-4 (7P, 8P, 15R, 17R) ermittelt wurde, trat auch ein erhöhter ISV bzw. Schwimmschlamm auf. Dabei lassen die niedrigeren Werte des ISV in der PAK-Straße (vgl. Bild 4-5, 1. Hälfte Phase II) darauf schließen, dass die PAK durch bspw. Beschweren der Schlammflocken einer weiteren Verschlechterung des ISVs vorbeugen konnte. Typ 1851 wurde ausschließlich in den Phasen I bis III.I nachgewiesen; die stärkere Präsenz hatte der Organismus in den Proben mit 30 mg<sub>PAK</sub>/I, bevor er in Phase III.III (30 mg<sub>PAK</sub>/l+FM+FHM) nicht mehr nachgewiesen wurde. Der Typ 1851 ist im kommunalen Abwasserbereich weit verbreitet und selten indexrelevant. Typ 1701 trat ausschließlich in den Phasen 0, III.III und III.IV und mit einer geringen Häufigkeit (i.d.R. 1) auf. Er gilt als sehr selten in kommunalen Kläranlagen und wächst vornehmlich bei hohen Schlammbelastungen (vgl. Tabelle 2-7). Typ 0092 wurde ausschließlich in den Phasen II und III.III identifiziert und gilt, wie Typ 1851, als wenig indexrelevant. Typ 0041, ebenfalls wenig indexrelevant, wurde nur in Phase III.IV, in dieser Phase jedoch in beiden Straßen, gefunden. H. hydrossis, Nostocoida limicola und Thiotrix waren nur wenige und nur in Proben mit 30 mg<sub>PAK</sub>/l aufzufinden.

Insgesamt scheint die Entwicklung der Fadenbildner durch die PAK-Dosierung weniger beeinflusst als vielmehr durch andere Umstände, wie bspw. Temperatur und Schlammbelastung. Das Auftreten von Fadenbildnern kann jedoch unter PAK-Dosierung und ggf. Dosierung von FM und FHM besser abgefangen werden, sodass Schwimmschlamm seltener oder weniger stark auftritt.

Tabelle 4-20: identifizierte fädige Organismen und andere Bakterien und Einzeller, Phasen 0 bis II

					Р	hase u	nd Prob	е			
		-	g <sub>PAK</sub> /I		10 m	g <sub>PAK</sub> /I				g <sub>PAK</sub> /I	
		1P	2P	3P	4P	5P	6P	7P	8P	9P	10P
	ISV in ml/ $g_{TS}$	66	91	82	86	83	95	146	150	107	82
bei r	Abwassertempe- ratur in °C	n.a.	n.a.	11,9	11,2	10,2	11,4	15,3	18,8	18,6	19,5
nger	pH-Wert	n.a.	n.a.	7,7	7,8	7,8	7,7	7,6	7,5	7,2	7,1
ingu enal	O <sub>2</sub> -Gehalt in mg/l	n.a.	n.a.	8,8	9,2	9,8	9,5	7,8	5,1	8,4	8,3
Randbedingungen bei Probenahme	B <sub>TS</sub> in kg <sub>BSB5</sub> /(kg <sub>TS</sub> *d) <sup>3</sup>	0,	06		0,	07			0,	07	
88	$N_{ges\_Zu}/BSB_{5\_Zu}$	0,	28		0,	27			0,	24	
	P <sub>ges_Zu</sub> /BSB <sub>5_Zu</sub>	0,	04		0,	04			0,	04	
	Typ 1701	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
-ر	M. parvicella	2	2	1–2	1–2	3	2–3	3–4	4	2–3	-
Mikroorganismen <sup>1</sup>	Nocardioforme Actinomyceten	2–3	2–3	1	0–1	2–3	2	2	1	4	4
orga	Typ 021N	2–3	2–3	2	2	2	1–2	1–2	1–2	1–2	1
likro	Typ 1851	-	-	2	2	1	1–2	1–2	1–2	2	2
≥	Тур 0092	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1–2
	Anderer Ev. 021 N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1–2
re ien, er <sup>2</sup>	freie Zellen	+	+	+	+	0	0	+	+	+	+
andere Bakterien, Einzeller <sup>2</sup>	Zoogloea	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
E Ba	Spirochäten	+	+	+	+	0	0	-	0	+	++

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bewertung erfolgt auf einer Skala von 1–7 (1: wenig; 7: sehr häufig)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> ++: einige, +einzelne, o: wenige, -: keine

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Berechnung auf Basis eines CSB/BSB<sub>5</sub>-Verhältnisses von 2,96

Tabelle 4-21: identifizierte fädige Organismen und andere Bakterien und Einzeller, Phasen III.I bis III.IV

						Pi	1256 11	nd Prol	he				
			30 m	g <sub>PAK</sub> /I			) mg <sub>PAI</sub>			3(	) mg <sub>PA</sub>	<sub>v</sub> /I	
				I.I		5	III.III	Ķ/ i		3.	III.IV	K/ i	
		11P	12P	13P	14P	15R	15P	16P	17R	17P	18R	18P	19P
	ISV in ml/g <sub>TS</sub>	61	56	60	50	240	116	100	183	50	119	35	51
bei	Abwassertem- peratur in °C	22,0	21,9	21,5	21,1	19,5	19,3	20,5	18,9	18,9	18,9	19,0	19,0
igen	pH-Wert	7,3	7,2	7,2	7,2	7,3	7,5	7,6	7,4	7,6	7,5	7,4	7,5
dbedingunger Probenahme	O <sub>2</sub> -Gehalt in mg/l	5,8	5,1	5,4	6,3	7,1	7,5	8,0	5,9	7,0	6,2	7,3	7,3
Randbedingungen bei Probenahme	$B_{TS}$ in $kg_{BSB5}/(kg_{TS}*d)^3$		0,	07		0,08	0,	06			0,06		
	$N_{ges\_Zu}/BSB_{5\_Zu}$		0,	26			0,30				0,30		
	P <sub>ges_Zu</sub> /BSB <sub>5_Zu</sub>		0,	04			0,04				0,04		
	Typ 1701	-	-	-	-	1	1	1	1–2	0–1	-	0–1	-
	M. parvicella	-	-	-	-	3-4	2–3	2	3–4	-	1	-	-
	Nocardioforme Actinomyceten	1	0–1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Typ 021N	1	1	0–1	0–1	-	-	1–2	1	1–2	1–2	0–1	0–1
	Typ 1851	2–3	2–3	2	2–3	-	-	-	-	-	-	-	-
nen¹	Тур 0961	-	-	-	-	1–2	2	-	-	-	-	-	-
anisn	Тур 0092	-	-	-	-	2–3	3	3–4	-	-	-	-	-
Mikroorganismen <sup>1</sup>	Тур 0041	-	-	-	-	-	-	-	0–1	0–1	2–3	-	1
Mikro	H. hydrossis	-	-	1	0–1	1	0–1	0–1	-	-	-	-	-
	Ev. H. hydrossis	1	1	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
	Thiotrix spp	-	-	-	0–1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ev. Thiotrix spp.	-	0–1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Nostocoida limicola	-	-	0–1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
e en, er²	freie Zellen	+	+	+	+	+	+	+	+	++	++	+	+
andere Bakterien, Einzeller <sup>2</sup>	Zoogloea	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-
Bał Ein	Spirochäten	++	++	++	+	+	+	++	++	++	++	+	+

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Bewertung erfolgt auf einer Skala von 1–7 (1: wenig; 7: sehr häufig)

Zoogloea traten lediglich einzelne in 9P (Phase II) sowie in allen Proben aus Phase III.I und in 16P (Phase III.III) auf. Einzelne freie Zellen lagen in allen Proben (außer 5P und 6P) bzw.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> ++: einige, +: einzelne, o: wenige, -: keine

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Berechnung auf Basis eines CSB/BSB<sub>5</sub>-Verhältnisses von 2,96

einige freie Zellen in 17P und 18R vor. In der ersten Hälfte der Versuche (Phase 0 bis II) lagen nur wenige bis einzelne Spirochäten vor, in der zweiten Hälfte (Phase III.I bis III.IV) einzelne bis einige. Die Anzahl der freien Bakterien, der Zoogloea und der Spirochäten war in Referenz- und PAK-Straße bzw. Phase 0 (ohne PAK-Dosierung) und Phase I (10 mg<sub>PAK</sub>/I) ähnlich.

Die meist geringe Anzahl der freien Zellen deutet nicht auf besondere Ereignisse, wie bspw. einen Zerfall der Flocken, hin. Das Auftreten von Zoogloea ab der 2. Hälfte von Phase II könnte durch den jahreszeitbedingten Temperaturwechsel mit erstmals höheren mittleren Temperaturen um 19 °C bedingt sein (vgl. Kap. 2.6.2), wobei sie im weiteren Verlauf trotz anhaltender Temperaturen ab Phase III.III (30mg<sub>PAK</sub>/I+FM+FHM) nur noch in einer Probe der PAK-Straße (16P) nachgewiesen werden konnten. Bei den ermittelten Spirochäten könnten aufgrund der Abwesenheit von Spirillen Leptospiren vorgelegen haben, die keinen besonderen Anzeigewert haben (vgl. Kap. 2.6.2).

Die Entwicklung des Auftretens von freien Zellen, Zoogloea und Spirochäten über den Versuchsverlauf zeigt keinen Zusammenhang zu einer PAK-Dosierung.

#### Protozoen und Metazoen im belebten Schlamm und weitere Merkmale

In Tabelle 4-22 sind die Ergebnisse der hellfeldmikroskopischen Untersuchungen des belebten Schlammes im Hinblick auf die enthaltenen Protozoen und Metazoen dargestellt. Die Bewertung der Anzahl der Mikroorganismen erfolgt nach Einteilung in drei Häufigkeitsstufen: + (fallweise: 1–5 Organismen pro Gattung und Präparat), ++ (einige: 5–10 Organismen pro Gattung und Präparat) und +++ (viele: > 10 Organismen pro Gattung und Präparat). Des Weiteren wurden der Geruch, das SV<sub>30</sub> und der ISV vermerkt.

Vorticella convallaria und Epistylis spp. traten am häufigsten und in allen Proben, unabhängig von der PAK-Dosierung, auf. Vorticella microstoma trat nahezu durchgängig fallweise auf und verstärkt (viele) in den Phasen I und III.IV. Andere festsitzende Protozoen, wie Carchesium spp., Zoothamnium spp., Opercularia spp. und Tokophrya spp. traten in einzelnen Proben, meist lediglich fallweise, auf.

Bei den freischwimmenden Protozoen war ein Großteil (Trochilia minuta, Schalenamöben, Nacktamöben, Amphileptiden), meist in hoher Anzahl, in allen Proben vertreten. Dauerzellen waren in allen Proben (mit Ausnahme von 9P) fallweise vertreten. Schwärmerzellen waren in etwa der Hälfte der Proben fallweise vertreten. Weitere freischwimmende Protozoen, wie bspw. andere Ciliaten und Euglypha spp., traten in einzelnen Proben fallweise auf. Die Weidegänger Aspidisca lynceus und Aspidisca cicada traten nahezu in allen Proben und in wechselnden Häufigkeitsstufen auf.

Unter den Metazoen traten hauptsächlich Rotatoria, weitere Rädertiere und Nemartoden auf. Fallweise wurde das Bakterium Beggiatoa nachgewiesen.

Nach GERARDI (2002) und SEVIOUR und NIELSEN (2010) treten Vorticella, Epistylis und Schalenamöben in nitrifizierenden Anlagen auf (siehe Kapitel 2.7.2). Somit können diese Protozoen als Indikator für eine funktionierende Nitrifikation betrachtet werden. Die in den Proben vorhandenen Nacktamöben sowie die in vielen Proben vorhandenen Dauerzellen und Schwärmerzellen weisen nach BLFW (1999) vermutlich auf eine stabile Denitrifikation hin.

Nachfolgend wird die Entwicklung der Gemeinschaft der Mikroorganismen in den Proben näher betrachtet. Diese kann beispielsweise Auskunft über die Lebensbedingungen bzw. über Veränderungen der Lebensbedingungen in der Anlage geben. Eine Entwicklung von Amöben zu Flagellaten zu freischwimmenden Wimpertieren zu Weidegängern zu festsitzenden Wimpertieren deutet bspw. auf eine Verbesserung der Lebensbedingungen hin und ist somit erstrebenswert.

Bei Dosierung von 10 mg<sub>PAK</sub>/I (Phase I) sind V. convallaria, V. microstoma und Epistylis spp. die dominanten festsitzenden Protozoen. Es ist eine deutliche Zunahme von V. microstoma gegenüber (1P und 2P) zu erkennen. Da V. convallaria jedoch weiterhin vertreten ist, ist dies nicht als Indikator für einen Sauerstoffmangel zu bewerten (siehe Kap. 2.6.2 Wimpertiere (Ziliaten)). In 3P und 4P treten erstmals in geringer Zahl Sauginfusorien auf, welche neben einer niedrigen BSB<sub>5</sub>-Schlammbelastung (B<sub>TS</sub> << 0,2 kg<sub>BSB5</sub>/(kg<sub>TS</sub>\*d)) eine große Prozessstabilität signalisieren. Zudem verringerte sich in diesen beiden Proben die Anzahl der freischwimmenden Mikroorganismen, wohingegen die Anzahl der Weidegänger zunahm. Dies deutet auf eine Verbesserung der Lebensbedingungen hin. In 5P waren keine Sauginfusorien nachweisbar. Zudem nahm die Anzahl der Metazoen leicht ab. Auffällig ist, dass in der letzten Probe dieser PAK-Dosierung 6P keine Metazoen mehr vorhanden waren. Das Ausbleiben ist als schlechter Indikator zu bewerten, da diese eine hohe Prozessstabilität signalisieren und die Abwasserbehandlung positiv beeinflussen. Des Weiteren änderte sich bereits ab 4P (bis 6P) der Geruch des Schlammes zu faulig, was ebenfalls auf eine Störung der Biologie hinweist. Ein Grund für diese Entwicklungen könnte bspw. in einer Verschlechterung des Rohwassers liegen.

In den Proben bei PAK-Dosierung von 20 mg<sub>PAK</sub>/I (Phase II) nahmen die festsitzenden Protozoen zu und es traten in den ersten Proben (7P und 8P) erneut Sauginfusorien auf. Die freischwimmenden Protozoen und Weidegänger wiesen keine auffälligen Veränderungen auf und es traten erneut Metazoen auf, was auf eine Verbesserung der Lebensbedingungen hinweist. In 9P und 10P war, im Vergleich zu 8P, eine Zunahme der freischwimmenden Protozoen sowie eine Abnahme der Weidegänger zu erkennen. Dies deutet auf eine Verschlechterung der Lebensbedingungen hin. Zudem fiel in 10P eine signifikant hohe Anzahl von kleinen Nacktamöben auf, welche auf eine zu hohe Beladung, Toxizität oder eine schlechte Reinigungsleistung bzw. eine Störung hinweisen können. Die vermutete Toxizität wird durch die Betrachtung der Nitrifikanten in Kapitel 4.2.6.2 bestätigt. Im Widerspruch zu der oben

genannten, sehr hohen Anzahl von kleinen Nacktamöben (Störung), traten in Probe 10P vermehrt Rädertiere auf, welche eine große Prozessstabilität signalisieren. Die Änderungen der Lebensbedingungen sowie die Störungen in dieser Phase sind vermutlich durch äußere Einflussfaktoren und nicht die PAK bedingt, da die Referenzstraße ebenfalls erhöhte ISV-Werte in diesem Zeitraum aufwies (vgl. Bild 4-5).

Zu Beginn der Erhöhung der PAK-Dosierung auf 30 mg<sub>PAK</sub>/I (Phase III.I) (11P) waren keine wesentlichen Veränderungen hinsichtlich der Anzahl und Art der festsitzenden und freischwimmenden Protozoen zu erkennen, allerdings traten erneut Sauginfusorien auf und die Anzahl der Weidegänger nahm leicht zu, was verbesserte und stabile Betriebsverhältnisse signalisiert. Auffällig war in dieser Probe und in 12P die sehr hohe Anzahl an Rädertieren, obwohl keine Zunahme des Schlammalters erfolgt war. 12P wies im Hinblick auf die festsitzenden und freischwimmenden Protozoen keine Änderungen auf. Die Anzahl der Rädertiere reduzierte sich im weiteren Verlauf (13P und 14P). Der Befund von Rädertierleichen in 13P weist auf toxische Bestandteile im Abwasser hin (vgl. Kap. 2.6.2).

Ab Phase III.III (30 mg<sub>PAK</sub>/I+FM+FHM) traten in beiden Straßen regelmäßiger Carchesium spp. und Opercularia spp. auf, was auf eine gute Sauerstoffversorgung bzw. stabile Verhältnisse schließen lässt. Sowohl für die Protozoen als auch die Metazoen waren keine wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Straßen zu erkennen.

Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die PAK die Entwicklung der Mikroorganismen im Hinblick auf deren Art und Anzahl nicht beeinflusst hat. Bei zunehmender PAK-Dosierung hatten die Proben aus der PAK-Straße jedoch i.d.R. einen neutralen Geruch, was prinzipiell auf eine stabilere Biologie bei höherer PAK-Dosierung hinweist (vgl. Kap. 2.6.1).

Ergebnisse und Bewertung

Tabelle 4-22: Protozoen und Metazoen im belebten Schlamm und weitere Merkmale

										F	Phase u	nd Prob	е									
	0 mg	g <sub>PAK</sub> /I		10 m	g <sub>PAK</sub> /I			20 m	Ig <sub>PAK</sub> /I				g <sub>PAK</sub> /I I.I		3	0 mg <sub>PAF</sub>	√I		3	0 mg <sub>PA</sub>	:/I	
	1P	2P	3P	4P	5P	6P	7P	8P	9P	10P	11P	12P	13P	14P	15R	15P	16P	17R	17P	18R	18P	19P
Festsitzende Protozo	en																					
Vorticella convallaria	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++
Epistylis spp.	+++	+++	++	+++	++	+	++	++	++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Vorticella microstoma	+	+	+++	++	+++	+++	++	++	++	+	+	+	+++	-	+	+	+	+	+	+	+++	+++
Carchesium spp.	-	+	-	-	-	-	+++	+	-	+	+	-	++	-	-	-	+	+	+	+	+	++
Zoothamnium spp.	++	+	-	+	-	-	-	•	-	-	-	+	-	+	•	-	-	+	-	-	1	+
Opercularia spp.	+	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	1	+	+	+	+	+	ı	-
Vorticella campanula	-	-	-	-	-	-	-	ı	+	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	ı	-
Sauginfusorien																						
Tokophrya spp.	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-
weitere Sauginfusorien	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-
Freischwimmende Pr	rotozoe	en																				
Trochilia minuta	+++	+++	++	+	+++	+++	+++	+	++	++	+++	+++	+++	+++	+	++	++	+++	+	++	++	+
Peranema spp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Schalenamöben	+++	+++	++	++	+	+	++	++	+++	+++	++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Nacktamöbe	+	+	+++	+++	+++	+++	+	+	+++	+++	+++	+++	++	++	+++	+++	+++	+	+++	++	+++	++
Amphileptiden	+	++	++	++	+	+	+	++	+++	+	++	+++	+++	+++	+	+++	++	+++	+++	++	++	++
abgerissene Köpfe/ leere Stiele	++	+	++	+	+	+	++	+	++	++	+	+	+	+	++	+	+++	+++	+++	+++	++	++
Dauerzellen	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+
Schwärmerzellen	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-	+	-	+	+	-	-	-	-	+

Ergebnisse und Bewertung

										F	Phase u	nd Prob	e									
	0 mg	<sub>JPAK</sub> /I		10 m	g <sub>PAK</sub> /I			20 m					g <sub>PAK</sub> /I I.I		3	0 mg <sub>PAk</sub>	<b>√</b> I		3	0 mg <sub>PA</sub>	√I	
	1P	2P	3P	4P	5P	6P	7P	8P	9P	10P	11P	12P	13P	14P	15R	15P	16P	17R	17P	18R	18P	19P
Chilodonella Typ	++	++	+	-	+	ı	-	•	1	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+
andere Ciliaten	+	ı	1	1	-	ı	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+
Euglypha spp.	-	1	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	+	+	+	+	+++	+	++
Drepanomonas revoluta	-	1	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	+	-
Colpidium spp/ Dextiostoma spp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+++	+++	-	-	-	-	-	-	-	-
Holophyriden	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
Weitere Hypotriche	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Weidegänger																						
Aspidisca lynceus	+	+	++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+	+	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-
Aspidisca cicada	+	+	++	++	++	+	++	+	+	+	++	+	+	-	+++	+	+	++	+	+	+	-
Euplotes spp.	+	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Metazoen																						
Rotatoria	+	+	+	+	+	1	+	+	+	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Weitere Rädertiere	+	+	+	+	-	1	+	+	+	++	+++	+++	+	+	+	ı	+	+++	+++	+++	+	+
Nematoden	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pilzfäden	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+
Fädige Grünalgen	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-
Rädertiereier	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aeolosoma spp.	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bakterien																						
Beggiatoa	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+	+

Ergebnisse und Bewertung

											F	hase u	nd Prob	е									
		0 mg 0			10 m	g <sub>PAK</sub> /I			20 mg	g <sub>PAK</sub> /I			30 m			30	0 mg <sub>PAk</sub>	<sub>ζ</sub> /I		30	0 mg <sub>PAF</sub>	:/I	
		1P	2P	3P	4P	5P	6P	7P	8P	9P	10P	11P	12P	13P	14P	15R	15P	16P	17R	17P	18R	18P	19P
we	itere Merkmale																						
Geruch	neutral	Х		Х				Х		х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х		Х		Х	
Ger	leicht faulig		Х		Х	Х	Х		Х										Х		Х		
	leicht muffig																						Х
SV	30 in ml/l	380	400	320	310	290	380	600	630	320	270	200	190	210	200	840	520	470	880	230	570	150	220
ISV	/ ml/g <sub>TS</sub>	66	91	82	86	83	95	146	150	107	82	61	56	60	50	240	116	100	183	50	119	35	51

#### 4.2.6.2 Fluoreszenz in situ Hybridisierung (FISH)

Im Folgenden werden die Ergebnisse der gem. Kap. 2.7.1 durchgeführten FISH-Tests zur Ermittlung der Auswirkungen von PAK auf die ammonium- und nitritoxidierenden Bakterien dargestellt.

In Bild 4-28 sind beispielhaft Aufnahmen der ammonium- und nitritoxidierenden Bakterien des FISH-Tests zu sehen. Die zwei linken Fotos zeigen fluoreszierende Ammoniumoxidierer und die beiden rechten Fotos fluoreszierende Nitritoxidierer.

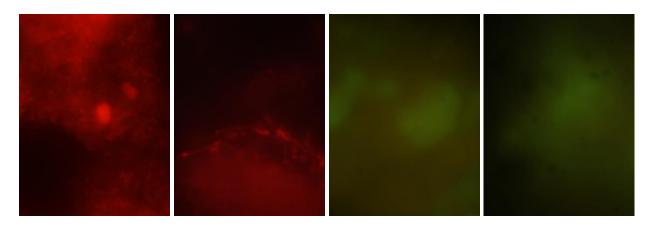


Bild 4-28: Fluoreszenzmarkierte ammoniumoxidierende (links außen 16.12.15: 0 mg<sub>PAK</sub>/l<sub>Zu</sub> und links mittig 20.06.17: 30 mg<sub>PAK</sub>/l<sub>Zu</sub>) und nitritoxidierende Bakterien in den gleichen Proben (rechts mittig 16.12.15 und rechts außen 20.06.17), Proben aus der PAK-Straße

In Tabelle 4-23 sind die VIT-Werte der Ammonium- und Nitritoxidierer in den Schlammproben aus der PAK- und der Referenzstraße dargestellt. Die Bewertung der Anzahl der Ammonium- und Nitritoxidierer wird als Mittelwert auf einer Skala von 0–5 aus allen Aufnahmen (jeweils 25) angegeben und die prozentuale Zu- oder Abnahme der Nitrifikanten im Vergleich zu der vorherigen Probe dargestellt.

Zu Beginn der Untersuchungen (Phase 0, Dosierung von 0 mg<sub>PAK</sub>/I) lag in der PAK-Straße eine höhere Anzahl an Ammonium- und Nitritoxidierern vor, wobei in der Referenzstraße dennoch für alle Stickstoffparameter geringere Ablaufwerte erzielt werden konnten (vgl. Tabelle A 1).

Über die einzelnen Versuchsphasen sind größere Unterschiede in den VIT-Werten korrespondierender Proben aus der Referenz- bzw. der PAK-Straße zu erkennen. Die Mittelwerte für die Ammonium- und Nitritoxidierer beider Straßen liegen jedoch in einem ähnlichen Bereich bzw. in der PAK-Straße nur geringfügig unter den Werten der Referenzstraße (Ammoniumoxidierer: Referenzstraße: 1,61, PAK-Straße: 1,53 (-4,8 %) und Nitritoxidierer: Referenzstraße: 1,08, PAK-Straße: 1,05 (-2,8 %)).

Aufgrund der über den Versuchsverlauf stets ausreichenden Säurekapazität in Höhe von > 2 mmol/l (vgl. Tabelle 2-13 und Bild 4-9) kann abgeleitet werden, dass es vermutlich nicht zu einem Verlust von Nitrifikanten durch das Herauslösen von den Nitrifikanten als Aufwuchsfläche dienenden Calciumcarbonatpartikeln aus dem belebten Schlamm bzw. Abtrieb derer (vgl. Kap. 2.7) kam.

Für NH<sub>4</sub>-N und NO<sub>2</sub>-N wurden in der Referenzstraße etwas geringere Ablaufwerte erreicht als in der PAK-Straße; dennoch kann in beiden Straßen von einer gut funktionierenden Nitrifikation gesprochen werden (vgl. Tabelle 4-11, Bild 4-10 und Bild 4-11). Die geringen Unterschiede in beiden Straßen lassen nicht auf eine Hemmung durch PAK schließen, sondern können ebenso auf die, abgesehen von der PAK-Dosierung und ggf. FM- und FHM-Dosierung, unvermeidbaren leicht unterschiedlichen Randbedingungen in den beiden Straßen zurückzuführen sein.

Tabelle 4-23: Fluoreszenz in situ Hybridisierung, Mittelwerte der VIT-Werte der Ammoniumund Nitritoxidierer

Dosierung/ Phase	Datum Probenahme	Referen	zstraße	PAK-S	Straße
		Ammonium- oxidierer	Nitritoxidierer	Ammonium- oxidierer	Nitritoxidierer
0 mg <sub>PAK</sub> /l 0	16.12.2015	1,16	0,80	1,82	1,2
10 mg <sub>PAK</sub> /l	05.02.2016	1,76 +52 %	0,84 +5 %	1,48 <i>-19</i> %	0,68 -43 %
I	17.03.2016	2,12 <b>+20</b> %	1,4 +67 %	1,76 +19 %	1,12 +65 %
20 mg <sub>PAK</sub> /l	04.05.2016	1,24 -42 %	1,16 <i>-17</i> %	1,04 -41 %	0,56 - <del>50</del> %
II	08.06.2016	1,00 <i>-19</i> %	0,44 -62 %	1,52 +46 %	0,56 ±0 %
30 mg <sub>PAK</sub> /l	10.08.2016	2,20 +120 %	0,92 +109 %	1,56 +3 %	0,48 -14 %
III.I	07.09.2016	1,44 -35 %	0,54 <i>-41</i> %	1,12 <i>-</i> 28 %	1,20 +150 %
30 mg <sub>PAK</sub> /l III.III	17.05.2017	1,56 +8 %	1,64 +204 %	1,52 <del>+36</del> %	1,64 +37 %
30 mg <sub>PAK</sub> /l	20.06.2017	1,71 +10 %	1,96 + <del>20</del> %	1,96 +29 %	1,80 +10 %
III.IV	29.06.2017	1,92 +12 %	1,08 <i>-45</i> %	1,56 <i>-</i> 20%	1,24 -31 %

### 4.2.7 Spurenstoffe

## 4.2.7.1 Spurenstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Versuchsanlage

Von den 14 betrachteten konnten die acht Spurenstoffe 1H-Benzotriazol (1H-BTA), Carbamazepin (CBZ), Clarithromycin (CLA), Diclofenac (DCF), Metoprolol (MET), N4-Acetyl-Sulfamethoxazol (N4AcSMX), Sulfamethoxazol (SMX) und Bisphenol A (BPA) in Zu- und Ablauf der Versuchsanlage nachgewiesen werden; sechs Spurenstoffe (Diazepam, Estron, 17α-Ethinylestradiol, 17ß-Estradiol, Octylphenol und Nonylphenol) lagen sowohl im Zu- als auch

im Ablauf unterhalb der Bestimmungsgrenze. Bild 4-29 zeigt die Zulaufkonzentrationen der nachweisbaren Spurenstoffe über den gesamten Versuchszeitraum.

Die Ergebnisse sind in Form von Boxplot-Diagrammen aufgetragen. Dabei spannen sich die Boxen vom 1. Quartil (Q1) bis zum 3. Quartil (Q3) auf und erfassen somit 50 % der Werte. Die Mediane liegen als waagerechte Linie innerhalb der Boxen. Die Antennen außerhalb der Boxen spannen sich nach oben bis zum Maximum und nach unten bis zum Minimum der Ergebnisse auf. Zusätzlich sind die jeweiligen Mittelwerte als Punkt abgebildet. Die "n-Werte" geben die Anzahl der Analysen an. Auch die folgenden Boxplot-Diagramme (bis einschl. Bild 4-34) entsprechen der hier beschriebenen Darstellung.

Clarithromycin und Sulfamethoxazol lagen meist im Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 1,0 µg/l im Zulauf vor, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, N4-Acetyl-Sulfamethoxazol und Bisphenol A überwiegend im Bereich zwischen 1,0 und 10 µg/l. Für 1H-Benzotriazol wurden größtenteils Zulaufwerte zwischen 10 und 100 µg/l gemessen.

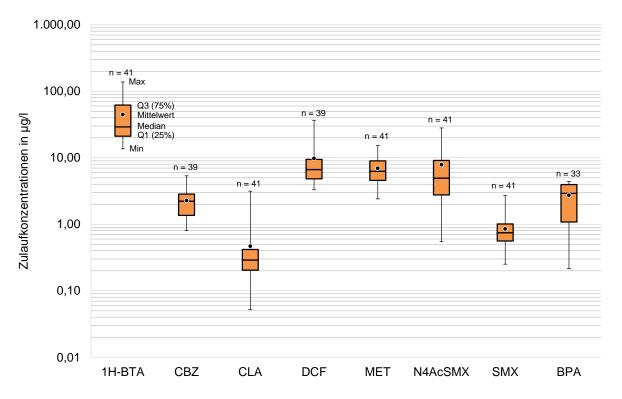


Bild 4-29: Zulaufkonzentrationen der nachweisbaren Spurenstoffe im Zulauf über den gesamten Versuchszeitraum

Die Konzentrationen der nachgewiesenen Spurenstoffe im Zulauf sowie im Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße sind für die untersuchten Dosierungen von 10, 20 bzw. 30 mg<sub>PAK</sub>/l<sub>Zu</sub> in Bild 4-30 bis Bild 4-34 dargestellt.

Bild 4-30 zeigt die Konzentrationen in Zu- und Ablauf beider Straßen im Zeitraum 03.02.2016–23.03.2016 bei einer Dosierung von 10 mg<sub>PAK</sub>/I<sub>Zu</sub> (Phase I). Gegenüber der Referenzstraße (Ref) konnten in der PAK-Straße (PAK) bereits bei dieser Dosierung deutlich

geringere Ablaufkonzentrationen (Mittelwerte) für die Stoffe Carbamazepin (Ref: 1,19 µg/l; PAK: 0,52 µg/l), Clarithromycin (Ref: 0,53 µg/l; PAK: 0,30 µg/l), Diclofenac (Ref: 6,28 µg/l; PAK: 4,43 µg/l) und Metoprolol (Ref: 2,55 µg/l; PAK: 0,67 µg/l) erreicht werden. Von "deutlich" geringeren Ablaufkonzentrationen wird hier gesprochen, wenn die zusätzliche Stoffentnahme der PAK-Straße gegenüber der Referenzstraße bei einem Wert > 20 % liegt.

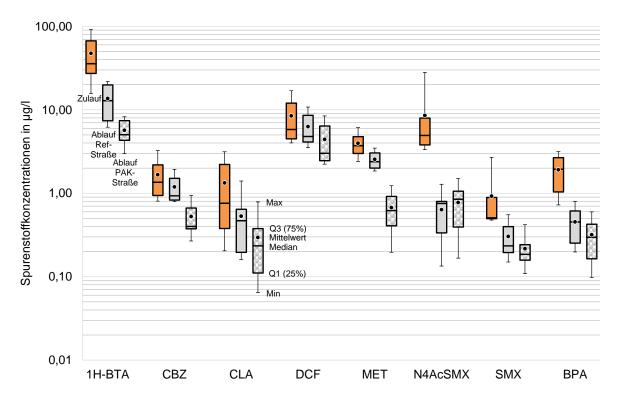


Bild 4-30: Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf beider Straßen bei 10 mg<sub>PAK</sub>/ $I_{Zu}$  (Phase I) in den Ablauf Nitrifikation der PAK-Straße, ohne Dosierung von FM und FHM, n = 7 je Box, außer Diclofenac: n = 6 je Box und BPA: n = 8 je Box

Die Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf beider Straßen während der Dosierung von 20 mg<sub>PAK</sub>/I<sub>Zu</sub> (Phase II) im Zeitraum 26.04.2016–06.07.2016 sind in Bild 4-31 dargestellt. Die Spurenstoffe, für die gegenüber der Referenzstraße deutlich geringere Ablaufkonzentrationen erreicht werden konnten, decken sich mit denen der 10 mg<sub>PAK</sub>/I-Phase (vgl. Bild 4-30). Für Carbamazepin betrugen die mittleren Ablaufkonzentrationen 1,09  $\mu$ g/I (Ref) bzw. 0,32  $\mu$ g/I (PAK), für Clarithromycin 0,12  $\mu$ g/I (Ref) bzw. 0,04  $\mu$ g/I (PAK), für Diclofenac 5,37  $\mu$ g/I (Ref) bzw. 2,65  $\mu$ g/I (PAK) und für Metoprolol 2,51  $\mu$ g/I (Ref) bzw. 0,22  $\mu$ g/I (PAK).

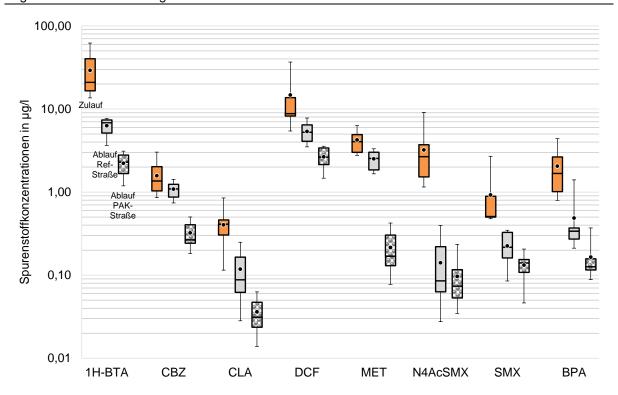


Bild 4-31: Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf beider Straßen bei 20  $mg_{PAK}/I_{Zu}$  (Phase II) in den Ablauf Nitrifikation der PAK-Straße, ohne Dosierung von FM und FHM, n = 9 je Box, außer BPA: n = 6 je Box

Bild 4-32 zeigt die Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf der Referenz- und der PAK- Straße während der ersten  $30 \, \text{mg}_{\text{PAK}}/\text{I}_{\text{Zu}}$ -Phase (Phase III.I) im Zeitraum 20.07.2016- 07.09.2016. Mit Ausnahme von N4-Acetyl-Sulfamethoxazol und Bisphenol A, die bereits sehr gut in der Referenzstraße entfernt werden konnten, lag die zusätzliche Stoffentnahme in der PAK-Straße in dieser Versuchsphase für alle Spurenstoffe bei > 20 %.

Die mittleren Ablaufkonzentrationen betrugen für 1H-Benzotriazol 8,82  $\mu$ g/l (Ref) bzw. 2,02  $\mu$ g/l (PAK), für Carbamazepin 1,08  $\mu$ g/l (Ref) bzw. 0,26  $\mu$ g/l (PAK), für Clarithromycin 0,12  $\mu$ g/l (Ref) bzw. 0,04  $\mu$ g/l (PAK), für Diclofenac 5,28  $\mu$ g/l (Ref) bzw. 2,34  $\mu$ g/l (PAK), für Metoprolol 2,66  $\mu$ g/l (Ref) bzw. 0,07  $\mu$ g/l (PAK) und für Sulfamethoxazol 0,35  $\mu$ g/l (Ref) bzw. 0,19  $\mu$ g/l (PAK).

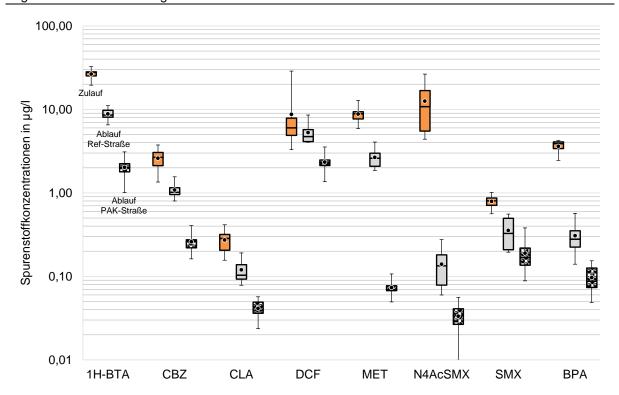


Bild 4-32: Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf beider Straßen bei 30 mg<sub>PAK</sub>/ $I_{Zu}$  (Phase III.I) in den Ablauf Nitrifikation der PAK-Straße, ohne Dosierung von FM und FHM, n = 8 je Box

In Bild 4-33 sind die Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf der Referenz- und der PAK-Straße während der 30 mg<sub>PAK</sub>/l<sub>Zu</sub>-Phase und unter Zudosierung von Fäll- und Flockungshilfsmitteln im Zeitraum 10.05.2017–31.05.2017 (Phase III.III) dargestellt. Eine in der PAK-Straße gegenüber der Referenzstraße deutliche Verringerung der Ablaufkonzentrationen konnte für Carbamazepin (Ref: 1,38  $\mu$ g/l; PAK: 0,23  $\mu$ g/l), Diclofenac (Ref: 10,28  $\mu$ g/l; PAK: 3,46  $\mu$ g/l) und Metoprolol (Ref: 2,91  $\mu$ g/l; PAK: 0,34  $\mu$ g/l) erreicht werden. 1H-Benzotriazol lag in dieser Phase in vergleichsweise höheren Zulaufkonzentrationen mit im Mittel 74,13  $\mu$ g/l vor und konnte in der Referenzstraße auf Ablaufkonzentrationen von 11,02  $\mu$ g/l verringert werden, während die mittleren Ablaufkonzentrationen der PAK-Straße bei 2,51  $\mu$ g/l lagen. N4-Acetyl-Sulfamethoxazol lag in vergleichsweise geringen Konzentrationen im Zulauf (1,26  $\mu$ g/l) vor und konnte in beiden Straßen bis unter die Bestimmungsgrenze von 0,01  $\mu$ g/l eliminiert werden.

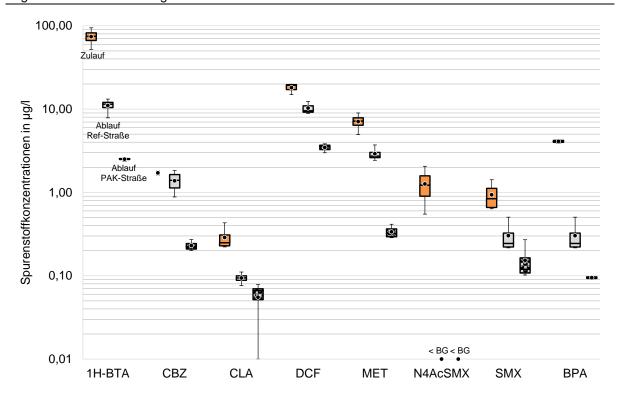


Bild 4-33: Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf beider Straßen bei 30 mg<sub>PAK</sub>/ $I_{Zu}$  (Phase III.III) in den Ablauf Nitrifikation der PAK-Straße, mit Dosierung von FM und FHM in PAK-Straße, n = 4 je Box außer BPA und DCF: n = 3 je Box und Zulauf CBZ: n = 2

Die Ergebnisse in der Phase der PAK-Dosierung (30 mg<sub>PAK</sub>/I<sub>Zu</sub>) in den Zulauf der Nitrifikation der PAK-Straße im Zeitraum 07.06.2017–19.07.2017 (Phase III.IV) sind in Bild 4-34 dargestellt. Eine deutliche Verringerung der Ablaufkonzentrationen in der PAK-Straße gegenüber der Referenzstraße konnte für die Spurenstoffe Carbamazepin 1,13  $\mu$ g/I (Ref) bzw. 0,17  $\mu$ g/I (PAK), Diclofenac 4,31  $\mu$ g/I (Ref) bzw. 1,60  $\mu$ g/I (PAK) und Metoprolol 2,06  $\mu$ g/I (Ref) bzw. 0,13  $\mu$ g/I (PAK) ermittelt werden.

1H-Benzotriaziol lag auch in diesem Versuchszeitraum weiterhin in vergleichsweise hohen Zulaufkonzentrationen mit im Mittel 91,22  $\mu$ g/l vor und konnte in der Referenzstraße auf mittlere Ablaufkonzentrationen von 8,04  $\mu$ g/l und in der PAK-Straße auf 2,16  $\mu$ g/l verringert werden. N4-Acetyl-Sulfamethoxazol konnte in beiden Straßen bis auf Werte nahe der Bestimmungsgrenze von 0,01  $\mu$ g/l eliminiert werden. Die Analytik von Bisphenol A erfolgte in diesem Versuchszeitraum nicht.

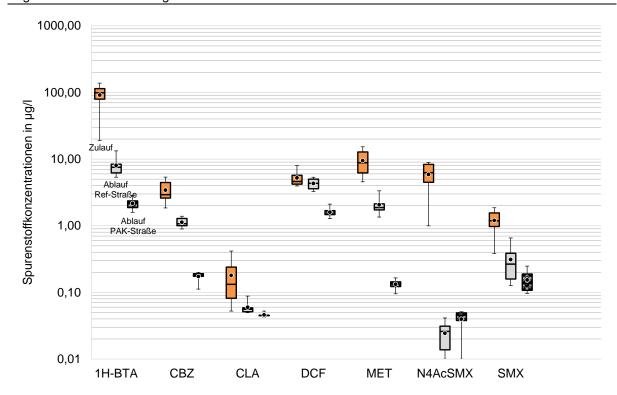


Bild 4-34: Spurenstoffkonzentrationen in Zu- und Ablauf beider Straßen bei 30 mg<sub>PAK</sub>/I<sub>Zu</sub> (Phase III.IV) in den Zulauf Nitrifikation der PAK-Straße, mit Dosierung von FM und FHM in PAK-Straße, n = 6 je Box

#### 4.2.7.2 Prozentuale Spurenstoffeliminationen

Die Eliminationen der Spurenstoffe (Mittelwerte) in der Referenz- und der PAK-Straße über die unterschiedlichen Versuchsphasen sind für 1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Clarithromycin und Diclofenac in Bild 4-35 und für Metoprolol, N4-Acetyl-Sulfamethoxazol, Sulfamethoxazol und Bisphenol A in Bild 4-36 dargestellt. Die Antennen geben die minimal und maximal erreichten Eliminationen an.

Die Stoffe 1H-Benzotriazol, Sulfamethoxazol und Bisphenol A konnten bereits in der Referenzstraße, also ohne PAK-Dosierung, in allen Versuchsphasen zu im Mittel mindestens 50 % eliminiert werden; eine mittlere Elimination ≥ 80 % (einzeln für die Versuchsphasen betrachtet) konnte dort jedoch nur für N4-Acetyl-Sulfamethoxazol erreicht werden, das im Mittel zu 90 bis > 99 % eliminiert wurde.

Für 1H-Benzotriazol und Metoprolol konnte bei Dosierung von 10 mg<sub>PAK</sub>/l eine Elimination  $\geq 80$  % erreicht werden; für Clarithromycin und Bisphenol A waren dazu 20 mg<sub>PAK</sub>/l nötig. Bei Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/l wurde eine  $\geq 80$  %ige Elimination auch für Carbamazepin erreicht. Sulfamethoxazol wurde nicht in allen Phasen, in denen 30 mg<sub>PAK</sub>/l dosiert wurden, zu im Mittel  $\geq 80$  % eliminiert, über alle 30 mg<sub>PAK</sub>/l-Phasen hinweg jedoch zu im Mittel 81 %. Lediglich Diclofenac konnte nur in einer der drei 30 mg<sub>PAK</sub>/l-Phasen zu > 80 % eliminiert werden, wobei die Substanz in dieser Phase in vergleichsweise hohen Zulaufkonzentrationen (im Mittel 18 µg/l gegenüber 9 µg/l in der Phase zuvor) vorlag.

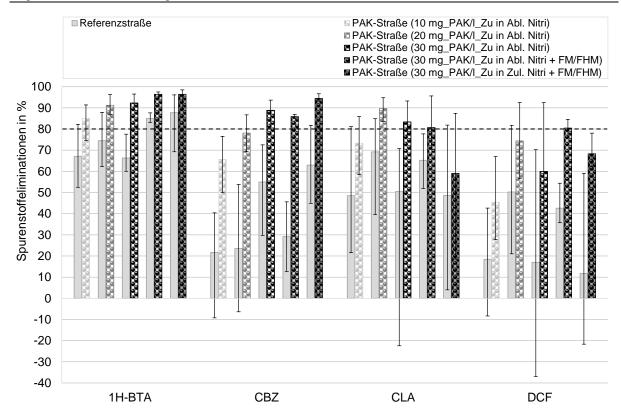


Bild 4-35: Spurenstoffelimination für 1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Clarithromycin und Diclofenac (Mittelwerte, Minima und Maxima) über alle Versuchsphasen

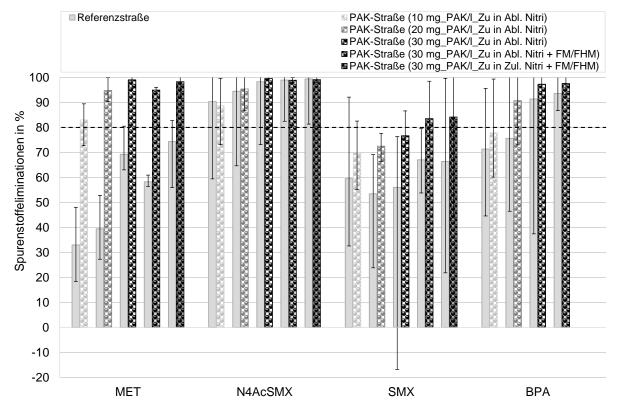


Bild 4-36: Spurenstoffelimination für Metoprolol, N4-Acetyl-Sulfamethoxazol, Sulfamethoxazol und Bisphenol A (Mittelwerte, Minima und Maxima) über alle Versuchsphasen

Im Vergleich zu den Ergebnissen aus der Literatur mit Schwerpunkt auf den nachgeschalteten Verfahren mit separater Adsorptionsstufe kann festgehalten werden, dass in den hier durchgeführten Untersuchungen bei einer PAK-Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/I in die biologische Stufe für die meisten Spurenstoffe ähnlich hohe Eliminationen erreicht werden konnten wie bei der Dosierung von 15 mg<sub>PAK</sub>/I in eine separate Adsorptionsstufe (vgl. Tabelle 2-4). Ausnahmen bildeten die Eliminationen für Diclofenac und Clarithromycin, die in den hier durchgeführten Versuchen geringer waren; PINNEKAMP et al. (2011) und ZWICKENPFLUG et al. (2010) konnten in ihren Untersuchungen bei einer PAK-Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/I in die biologische Stufe für die beiden Spurenstoffe Eliminationen von ≥ 90 bzw. 98 % erzielen.

#### 4.2.7.3 Vergleich der Ablaufkonzentrationen

In Tabelle 4-24 ist die Einhaltung bzw. Nichteinhaltung der Bewertungskriterien "vorgeschlagene JD-UQN", "GOW" und "allgemeiner Vorsorgewert" (vgl. Tabelle 2-1) im Ablauf der PAK-Straße für die unterschiedlichen Versuchsreihen dargestellt.

Die vorgeschlagenen JD-UQN wurden für die Stoffe 1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Metoprolol und Sulfamethoxazol bereits bei Dosierung von 10 mg $_{PAK}$ /I eingehalten, wobei dies auch in der Referenzstraße (hier nicht dargestellt) gelang. Zur Unterschreitung der GOW war die Dosierung von 20 mg $_{PAK}$ /I (1H-Benzotriazol) bzw. 30 mg $_{PAK}$ /I (Carbamazepin) nötig. Bei Dosierung von 10 mg $_{PAK}$ /I konnte eine mittlere Konzentration im Ablauf  $\leq$  0,1 µg/I entsprechend dem VWa für keine der Substanzen erreicht werden; dies gelang ab 20 mg $_{PAK}$ /I für Clarithromycin und N4-Acetyl-Sulfamethoxazol und ab 30 mg $_{PAK}$ /I auch für Bisphenol A sowie in der ersten 30 mg $_{PAK}$ /I-Phase für Metoprolol. Die Ablaufkonzentrationen von Diclofenac lagen im Mittel über alle Versuchsreihen hinweg über den Werten der unterschiedlichen Bewertungskriterien. Bei Vergleich der Ergebnisse der beiden 30 mg $_{PAK}$ /I-Phasen unter PAK-Dosierung in den Ablauf der Nitrifikation (Phasen III.I und III.III) und der 30 mg $_{PAK}$ /I-Phase unter PAK-Dosierung in den Zulauf der Nitrifikation (Phase III.IV) ist zu erkennen, dass die PAK-Dosierstelle keine Auswirkungen auf das Erreichen der hier betrachteten Kriterien hatte.

Tabelle 4-24: Abgleich der mittleren Ablaufkonzentrationen der PAK-Straße bei Dosierungen zwischen 10 und 30 mg<sub>PAK</sub>/I<sub>Zu</sub> mit den vorgeschlagenen JD-UQN nach OEKOTOX-ZENTRUM EAWAG (2017), dem GOW nach UBA (2017) und dem allgemeinen Vorsorgewert (VWa) nach UBA (2012)

PAK-Dosierung	10 r	ng <sub>PA</sub>	<sub>K</sub> /I <sub>Zu</sub>	20	mg <sub>PA</sub>	<sub>K</sub> /l <sub>Zu</sub>	30 r	ng <sub>PA</sub>	<sub>K</sub> /I <sub>Zu</sub>		ng <sub>PA</sub> M/FH		30 r +F	ng <sub>PA</sub> M/FI	<sub>K</sub> /I <sub>Zu</sub> HM
3					in	Abla	uf Ni	tri					in Zı	ulauf	Nitri
Kriterium	JD-UQN	GOW	VWa	JD-UQN	GOW	VWa	JD-UQN	GOW	VWa	JD-UQN	GOW	VWa	JD-UQN	GOW	VWa
1H-Benzotriazol	>	×	×	>	>	×	>	>	×	>	>	×	>	>	×
Carbamazepin	>	×	×	<b>&gt;</b>	×	×	>	>	×	>	>	×	>	>	×
Clarithromycin	×	-	×	>	-	<	>	-	<	>	-	>	<b>&gt;</b>	-	<b>\</b>
Diclofenac	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Metoprolol	>	-	×	>	-	×	>	-	<b>\</b>	>	-	×	~	-	×
N4-Acetyl-Sulfamethoxazol	-	-	×	-	-	>	-	-	<b>\</b>	-	-	~	-	-	~
Sulfamethoxazol	>	-	×	>	-	×	>	-	×	>	-	×	~	-	×
Bisphenol A	×	-	×	>	-	×	>	-	~	>	-	~	n.a.	-	n.a.

- ✓ hält Kriterium ein
- × hält Kriterium nicht ein
- kein Kriterium definiert

### 4.2.8 Zusammenfassende Bewertung der halbtechnischen Untersuchungen

Der Einfluss der PAK auf die Reinigungsleistung ist für die Parameter CSB<sub>hom,</sub> DOC und SAK als positiv zu bewerten, da mit zunehmender PAK-Dosierung eine steigende Elimination zu erkennen ist (vgl. Kap.4.2.5). Die ungeregelte P-Elimination wurde durch die PAK-Dosierung nicht beeinflusst. Für NH<sub>4</sub>-N und NO<sub>2</sub>-N wurden in der Referenzstraße etwas geringere Ablaufwerte erreicht als in der PAK-Straße; dennoch kann in beiden Straßen von einer gut funktionierenden Nitrifikation gesprochen werden. Die geringen Unterschiede in beiden Straßen lassen nicht auf eine Hemmung durch PAK schließen, sondern können ebenso auf die, abgesehen von der PAK-Dosierung und ggf. FM- und FHM-Dosierung, unvermeidbaren leicht unterschiedlichen Randbedingungen in den beiden Straßen zurückzuführen sein (vgl. Kap. 4.2.4.2). Die Ergebnisse der FISH-Untersuchungen (vgl. Kap. 4.2.6.2), die im Mittel ähnliche Ergebnisse für die Anzahl der Ammonium- und Nitritoxidierer zeigten (nur geringfügig geringer in der PAK-Straße gegenüber der Referenzstraße) korrespondieren mit den Ergebnissen der Stickstoffanalytik (NH<sub>4</sub>-N und NO<sub>2</sub>-N). Die Denitrifikation fiel in der PAK-Straße etwas geringer aus als in der Referenzstraße.

Die Ergebnisse der Schlammuntersuchungen (vgl. Kap.4.2.6.1) weisen darauf hin, dass die PAK die Entwicklung der Mikroorganismen im Hinblick auf deren Art und Anzahl nicht beeinflusst hat. Der i.d.R. neutrale Geruch des belebten Schlammes bei zunehmender PAK-Dosierung deutet prinzipiell auf eine stabilere Biologie bei höherer PAK-Dosierung hin. Die beste Flockenmorphologie wies der Schlamm bei einer PAK-Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/l auf,

wobei sich die Fäll- und Flockungshilfsmitteldosierung positiv auf die Flockenmorphologie und Fädigkeit ausgewirkt hat. Die Entwicklung der Fadenbildner schien durch die PAK selbst weniger beeinflusst als vielmehr durch andere Umstände, wie bspw. die Temperatur und die Schlammbelastung. Das Auftreten von Fadenbildnern kann jedoch unter PAK-Dosierung und ggf. Dosierung von FM und FHM besser abgefangen werden, da die Absetzeigenschaften des belebten Schlammes positiv durch die PAK-Dosierung beeinflusst werden. Die Einbindung der PAK in die Flocken bewirkt anscheinend eine Beschwerung und verhindert somit auch länger anhaltende Schwimm- und Blähschlammereignisse.

Dem Anstieg der AFS im Ablauf nach beginnender PAK-Dosierung in den Ablauf der Nitrifikation (vgl. Kap. 4.2.3) konnte mit zunehmender PAK-Dosierung entgegengewirkt werden; dennoch zeigten die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung die Notwendigkeit der Dosierung von FHM zur weiteren Verringerung des Schwarzgrades. Die Verlegung der PAK-Dosierstelle in den Ablauf der Denitrifikation führte zu einer weiteren Reduzierung des Schwarzgrades; dennoch traten auch in dieser Phase vereinzelt höhere PAK-Konzentrationen von bis zu 1 mg<sub>PAK</sub>/I im Ablauf auf, weshalb eine der Nachklärung nachgeschaltete Filtration zu empfehlen ist.

In den hier durchgeführten Untersuchungen konnten bei einer PAK-Dosierung von 30 mgpak/l in die biologische Stufe für die meisten Spurenstoffe ähnlich hohe Eliminationen erreicht wie bei der Dosierung von 15 mg<sub>PAK</sub>/l in eine separate Adsorptionsstufe (vgl. Kap.4.2.7). Ausnahmen bildeten die Eliminationen für Diclofenac und Clarithromycin, die in den hier durchgeführten Versuchen geringer waren, jedoch in anderen Untersuchungen bei gleicher Dosierung zu ≥ 90 % eliminiert werden konnten. Hinsichtlich der Wahl der PAK-Dosierstelle lässt sich festhalten, dass die Ergebnisse bei Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/I keine großen Unterschiede in Abhängigkeit davon zeigten, ob die PAK in den Ablauf der Nitrifikation oder in den Ablauf der vorgeschalteten Denitrifikation dosiert wurde. Dies liegt vermutlich in den größeren PAK-Verlusten durch den höheren Abtrieb von (noch) nicht in den belebten Schlamm eingebundener PAK bei Dosierung in den Ablauf der Nitrifikation begründet, was einer gesteigerten Elimination bei PAK-Dosierung weiter hinten (Ablauf Nitrifikation) im System durch die Effekte der dort geringeren konkurrierenden Adsorption des restlichen DOCs mit den Spurenstoffen entgegensteht. Bei einer der Nachklärung nachgeschalteten Filtration mit Rückführung des Rückspülwassers in die biologische Stufe würde dem höheren PAK-Verlust bei PAK-Dosierung in den Ablauf der Nitrifikation entgegengewirkt; dies könnte allerdings häufigere Rückspülintervalle als bei einer PAK-Dosierung in den Ablauf der Denitrifikation erfordern.

## 4.3 Ermittlung von Abrasionserscheinungen durch PAK

Im Folgenden werden die Ergebnisse der in Kap. 3.6 beschriebenen Untersuchungen zur Ermittlung der Abrasionserscheinungen durch PAK dargestellt.

In Bild 4-37 und Bild 4-38 ist der Zustand des Laufrades nach Versuchsende (nach 10.000 Betriebsstunden bzw. einem geförderten Volumen von 22.000 m³ PAK-Suspension) dargestellt. Bei visueller Betrachtung des Laufrades sind keine Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit erkennbar (Bild 4-37).



Bild 4-37: Seitenansicht der Laufradschaufel (außen)

Bild 4-38 zeigt die Vermessung der Laufradschaufel für zwei Messstellen nach Versuchsende. Die scharfe Kante der Laufradschaufel bei mm 0 (siehe Pfeil) ist nach wie vor (vgl. Ursprungszustand, Bild 3-4 und Bild 3-5) erhalten.

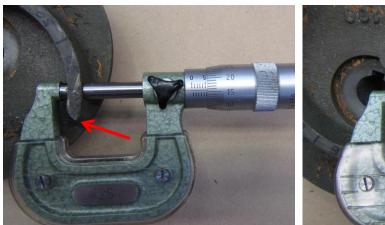




Bild 4-38: Vermessung der Laufradschaufel an den Messstellen "10 mm" (links) und "130 mm" (rechts) nach Versuchsende

Die Auflösung der Anzeige des Messinstrumentes liegt bei 0,01 mm; allerdings hängt das Ergebnis aufgrund der Form und Oberflächenbeschaffenheit der Laufradschaufel maßgeblich davon ab, wo genau die Bügelmessschraube angesetzt wird. Die Ergebnisse können daher maximal einen orientierenden Charakter haben. Die gemessene Dicke der Laufradschaufel an den definierten Messstellen vor Versuchsbeginn und nach Versuchsende sind in Tabelle 4-25 auf zwei Nachkommastellen gerundet dargestellt. Die Messergebnisse zeigen eine

leichte Abnahme der Dicke der Laufradschaufel an allen Messstellen mit Werten zwischen 0,02 und 0,36 mm. In Beziehung auf die ursprüngliche Dicke der Laufradschaufel an den einzelnen Messstellen betrug die prozentuale Abnahme zwischen 0,34 und 4,12 %.

Tabelle 4-25: Dicke der Laufradschaufel an definierten Messstellen vor Versuchsbeginn und nach Versuchsende

Messstelle	Dicke der La	ufradschaufel	Abnahme de Laufrads	
Messsielle	vor Versuchsbeginn in mm	nach Versuchsende in mm	in mm	in %
10 mm	5,77	5,66	0,11	1,98
30 mm	5,82	5,80	0,02	0,34
50 mm	6,17	5,92	0,25	4,12
70 mm	6,39	6,29	0,10	1,55
90 mm	8,04	8,00	0,04	0,52
110 mm	11,47	11,12	0,36	3,13
130 mm	12,34	12,23	0,11	0,87

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Zunahme des Verschleißes an bspw. Pumpenbauteilen durch PAK nicht ausgeschlossen werden kann. Dies deckt sich auch mit den Erkenntnissen von PEHL et al. (2014). Die hier ermittelten Ergebnisse lassen jedoch den Schluss zu, dass der Einfluss von PAK auf Grauguss-Teile eher geringfügig ist. Ggf. kann im realen Betrieb durch den Einbau der PAK in den belebten Schlamm von einer noch geringeren Abrasionswirkung der PAK auf bspw. Pumpenbauteile ausgegangen werden.

## 4.4 Vorversuche zur Fällmitteldosierung

Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den in Kap. 3.8 beschriebenen Vorversuchen zur Fällmitteldosierung dargestellt.

Innerhalb des Versuchsdurchgangs 1a (vgl. Tabelle 3-9) mit Dosierungen zwischen 0 und 6 mg<sub>Fe</sub>/l konnten die besten Resultate (geringste Schwärzung des Filters und niedrigste AFS-Konzentration mit 17,9 mg<sub>AFS</sub>/l) bei einer Dosierung von 4,5 mg<sub>Fe</sub>/l erreicht werden (Tabelle 4-26).

Innerhalb der Versuchsdurchgänge 1b (Dosierung von 0 mg<sub>Fe</sub>/l und 7,5 bis 10,5 mg<sub>Fe</sub>/l) und 1c (Dosierung von 4,5 bis 10,5 mg<sub>Fe</sub>/l) wurde ersichtlich (Tabelle A 2), dass eine Erhöhung der Dosierung zwar zu einer weiteren Verringerung der AFS, nicht jedoch zu einer wesentlichen weiteren Verringerung des Schwarzgrades führt, weshalb die hohen Dosierungen nicht weiter untersucht wurden.

Innerhalb des Versuchsdurchgangs 2a konnten die Ergebnisse des Versuchsdurchgangs 1a bestätigt werden; auch hier ergaben sich die geringsten AFS-Konzentrationen mit 4,6 mg<sub>AFS</sub>/l

und die geringste Schwärzung bei einer Dosierung von 4,5 mg<sub>Fe</sub>/l. Die leichte Gelbfärbung, die vor allem bei diesem Filter und in diesem Versuchsdurchgang ersichtlich wird, ist nicht zwangsläufig oder ausschließlich auf nicht abgeschiedenes und damit auf dem Filter befindliches Eisen zurückzuführen; ggf. kann die Färbung auch im üblichen AFS-Gehalt begründet liegen, dessen typische Färbung in einem gelb-bräunlichen Bereich liegt und in der PAK-Straße in Abhängigkeit des PAK-Gehaltes mehr oder weniger überschattet wird. Die PO<sub>4</sub>-P-Konzentrationen lagen ab einer Dosierung von 3 mg<sub>Fe</sub>/l mit Konzentrationen < 0,05 mg<sub>PO4-P</sub>/l unterhalb des Messbereiches.

Die Ergebnisse des Versuchsdurchgangs 2b zeigen ein ähnliches Bild wie die Ergebnisse des Versuchsdurchganges 2a. Die Filter zeigen zwar aufgrund der zusätzlichen PAK-Dosierung vor allem bei einer Eisendosierung von bis zu 3 mg<sub>Fe</sub>/l einen höheren Schwarzgrad als die des Versuchsdurchgangs 2a, allerdings ähneln sich die Filter bei einer Eisendosierung von 4,5 bzw. 6 mg<sub>Fe</sub>/l sehr. Eine Ausnahme bildet der Filter der Originalprobe (org.) bei 6 mg<sub>Fe</sub>/l (Versuchsdurchgang 2b); der bedeutend heller ausfiel, als der korrespondierende Filter (hom.) des Versuchsdurchgangs 2a.

FM-Dosierung 4,5 mg<sub>Fe</sub>/l 6 mg<sub>Fe</sub>/l 0 mg<sub>Fe</sub>/l 1,5 mg<sub>Fe</sub>/l 3 mg<sub>Fe</sub>/l Versuchsdurchgang Filter non. hom. mor **AFS** 22,6 mg<sub>AFS</sub>/I 19,7 mg<sub>AFS</sub>/l 19,1 mg<sub>AFS</sub>/I 17,9 mg<sub>AFS</sub>/I 23,4 mg<sub>AFS</sub>/l Versuchsdurchgang 2a Filter mor. mor. non. mor **AFS** 12,8 mg<sub>AFS</sub>/I 9,4 mg<sub>AFS</sub>/I 8,4 mg<sub>AFS</sub>/I 4,6 mg<sub>AFS</sub>/I 5,8 mg<sub>AFS</sub>/I PO₄-P 0,527 mg<sub>PO4-P</sub>/I 0,081 mg<sub>PO4-P</sub>/I  $< 0.05 \text{ mg}_{PO4-P}/I$  $< 0.05 \text{ mg}_{PO4-P}/I$  $< 0.05 \text{ mg}_{PO4-P}/I$ hom. hom hom hom Versuchsdurchgang Filter org. org. Oro **AFS** 25,4 mg<sub>AFS</sub>/I 7,6 mg<sub>AFS</sub>/I 13,2 mg<sub>AFS</sub>/l  $6,2 \text{ mg}_{AFS}/I$ 5,0 mg<sub>AFS</sub>/l PO<sub>4</sub>-P n.b.  $< 0.05 \text{ mg}_{PO4-P}/I$  $< 0.05 \text{ mg}_{PO4-P}/I$  $< 0.05 \text{ mg}_{PO4-P}/I$  $< 0.05 \text{ mg}_{PO4-P}/I$ 

Tabelle 4-26: Ergebnisse der Vorversuche zur FM-Dosierung

Aufgrund der Ergebnisse der Vorversuche zur FM-Dosierung wurden der PAK-Straße im weiteren Versuchsverlauf i.d.R. 4,5 mg<sub>Fe</sub>/l (phasenweise 6,0 mg<sub>Fe</sub>/l) zudosiert.

# 4.5 Vorversuche zur Flockungshilfsmitteldosierung

In Tabelle 4-27 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zur Vorauswahl der FHM gem. Kap. 3.9 dargestellt. Zusätzlich zu den dort dargestellten Parametern wurden die Auswirkungen der FHM auf den belebten Schlamm bzw. die Flockenstruktur beobachtet.

Die Ansätze, bei denen die besten Ergebnisse hinsichtlich Schwarzgrad und Trübungselimination erreicht werden konnten, sind fett gedruckt dargestellt.

Tabelle 4-27: Ergebnisse der FHM-Vorversuche (Vorauswahl der FHM)

FHM- Produkt	FHM- Dosierung in mg <sub>FHM</sub> /I	ISV in ml/g <sub>TS</sub>	Messwert nach 30 Min.				
			Mittelwert Trübung in NTU	Elimination Trübung in %	pH-Wert	T in °C	Schwarzgrad in mg <sub>PAK</sub> /I
Zetag 4120	0	136	3,45	-	7,45	17,9	0,75
	1	143	2,76	19,90	7,49	18,3	<0,25
	3	150	3,67	-6,38	7,50	18,7	0,25
	5	148	3,68	-6,67	7,48	18,8	0,5
Zetag 4145	0	148	4,16	-	7,45	18,2	1,0
	1	125	2,20	47,15	7,52	17,9	0,25
	3	118	2,58	37,93	7,52	18,4	0,25
	5	100	2,98	28,39	7,49	18,5	0,5
Zetag 8110	0	134	7,09	-	7,36	17,0	1,5
	1	116	4,19	40,86	7,46	17,2	1,0
	3	80	2,51	64,65	7,45	17,1	1,0
	5	70	2,61	63,14	7,45	17,7	1,0
Zetag 4105	0	160	6,51	-	7,32	16,1	1,5
	1	149	5,35	17,77	7,34	16,2	1,0
	3	164	5,34	17,97	7,34	16,1	1,0
	5	156	4,40	32,46	7,43	16,4	1,0
Zetag 8125	0	155	4,48	-	7,33	15,9	1,5
	1	96	2,25	49,81	7,35	15,9	0,25
	3	66	1,65	63,22	7,36	16,2	0
	5	66	1,88	58,08	7,35	16,3	0
Zetag 8127	0	149	7,49	-	7,38	17,1	1,0
	1	96	5,62	24,96	7,34	16,9	0,75
	3	77	2,27	69,75	7,36	17,0	0,25
	5	74	2,15	71,26	7,43	16,9	0,25
Zetag 8140	0	149	5,30	-	7,42	17,7	1,0
	1	98	2,53	52,23	7,42	17,9	0,25
	3	74	2,28	56,89	7,40	17,2	0,25
	5	83	2,60	50,85	7,49	17,6	0,25

Auf Grundlage dieser Resultate wurden drei FHM für weitere Vorversuche zur Auswahl des FHMs und zur Ermittlung der notwendigen FHM-Dosierkonzentration ausgewählt. Unter den anionischen FHM wurde das Produkt Zetag 4145 ausgewählt, da bereits bei einer Dosierung in Höhe von 1 mg<sub>FHM</sub>/I eine leichte Verbesserung des ISV, eine vergleichsweise gute Elimination der Trübung und eine gute Verringerung des Schwarzgrades erreicht wurde. Ähnliche Ergebnisse wurden mit den kationischen FHM Zetag 8125 und Zetag 8140 erreicht, wobei

bei diesen FHM eine Erhöhung der Dosierung auf 3 mg<sub>FHM</sub>/l bzw. 5 mg<sub>FHM</sub>/l zu einer weiteren Verbesserung führte.

Die kationischen FHM bewirkten ab einer Dosierung von 3 mg<sub>FHM</sub>/I durchweg die Ausbildung großer schnell sedimentierender Flocken. Es konnte eine Entmischung des belebten Schlammes beobachtet werden. Ein vorzeitiges Absetzen des belebten Schlammes in der Denitrifikation könnte bei hohen FHM-Dosierungen nicht ausgeschlossen werden.

Basierend auf den ermittelten Ergebnissen wurden für die weiteren Voruntersuchungen mit den drei ausgewählten FHM Dosierungen zwischen 0 und 1,4 mg<sub>FHM</sub>/I eingesetzt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4-28. Bei den Versuchsansätzen mit dem FHM Zetag 4145 trat in der Nullprobe und der Probe mit einer Dosierung von 0,2 mg<sub>FHM</sub>/I Schwimmschlamm auf. In diesen Proben konnten daher nicht alle Parameter sauber bestimmt werden. Beim Durchstoßen der Schwimmschlammschicht mit der Pipette zur Probenahme sedimentierte der Schlamm und gelangte so beim Absaugen der Probe in dieselbige. Aufgrund der fehlenden Trübungsmessung der Nullprobe kann daher keine Trübungselimination angegeben werden. Der Vergleich der absoluten Werte zeigt jedoch, dass mit dem FHM Zetag 4145 bereits in geringen Dosierungen von 0,4 bzw. 0,6 mg<sub>FHM</sub>/I ein geringer Schwarzgrad und die geringste Trübung erreicht werden konnten. Bei den kationischen FHM war zum Erreichen ähnlich guter Werte die Dosierung von 1 mg<sub>FHM</sub>/I (Zetag 8140) bzw. 1,4 mg<sub>FHM</sub>/I (Zetag 8125) nötig.

Tabelle 4-28: Ergebnisse der FHM-Vorversuche (Auswahl des FHMs und der Dosierkonzentration)

	FHM- Dosierung in mg <sub>FHM</sub> /l		N				
FHM- Produkt		ISV in ml/g <sub>TS</sub>	Mittelwert Trübung in NTU	Elimination Trübung in %	pH-Wert	T in °C	Schwarzgrad in mg <sub>PAK</sub> /I
	0	n.b.	n.b.	-	7,53	17	n.b.
	0,2	n.b.	n.b.	n.b.	7,44	17	n.b.
	0,4	135	2,72	n.b.	7,44	17	0,25
Zetag	0,6	112	2,62	n.b.	7,38	17	0,25
4145	0,8	135	2,83	n.b.	7,46	16,7	0,25
	1,0	137	2,99	n.b.	7,41	16,3	0,25
	1,2	135	3,40	n.b.	7,42	16,6	0,25
	1,4	135	3,05	n.b.	7,42	16,9	0,25
	0	170	4,74	-	7,48	17,3	1,0
	0,2	160	4,68	1,34	7,49	17,4	1,0
	0,4	156	3,83	19,33	7,43	17,2	0,75
Zetag	0,6	158	3,58	24,46	7,44	17,1	0,75
8125	0,8	135	3,04	35,98	7,49	18	0,25
	1,0	128	3,37	29,02	7,45	17,9	0,25
	1,2	121	2,90	38,93	7,45	17,8	0,25
	1,4	100	2,66	43,92	7,45	17,8	0,25
	0	158	5,87	-	7,37	17,9	1,0
	0,2	147	4,18	28,73	7,40	17,9	0,75
	0,4	140	4,60	21,58	7,40	17,8	0,75
Zetag	0,6	135	2,95	49,80	7,39	17,8	0,5
8140	0,8	130	3,33	43,33	7,44	17,9	0,25
	1,0	119	2,58	56,10	7,43	17,9	0,25
	1,2	107	2,49	57,64	7,39	17,6	0,25
	1,4	91	2,30	60,76	7,41	17,8	0,25

Für die weiteren Untersuchungen in SimPAK wurde aufgrund der ermittelten Ergebnisse das FHM Zetag 4145 ausgewählt. Da für die Dosierungen von 0,4 und 0,6 mg<sub>FHM</sub>/I die Unterschiede der Trübung und des Schwarzgrades nicht groß bzw. nicht sichtbar waren, wurde in der Versuchsanlage die geringere Dosierung von 0,4 mg<sub>FHM</sub>/I eingesetzt.

# 5 Kostenbetrachtung

## 5.1 Vorgehensweise

In der Kostenbetrachtung wurde das Verfahren zur simultanen PAK-Dosierung mit dem AFSF-Verfahren verglichen. Zu diesem Zweck wurden die Kosten von zwei bereits existierenden AFSF-Anlagen recherchiert. Diese wurden mit den Kosten von jeweils einer Musterkläranlage gleicher Ausbaugröße mit einer simultanen PAK-Dosierung verglichen. Die Jahreskosten wurden in Kap. 5.3.1 untersucht, um die entscheidenden Kostenstrukturunterschiede der beiden Verfahren für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung herauszustellen. In Kap. 5.3.2 wurde der Break-Even-Punkt ermittelt bis zu dem die simultane PAK-Dosierung aus wirtschaftlicher Sicht vorteilhaft ist.

## 5.2 Grundlagen

#### 5.2.1 Berechnungsmethode

Für die Kostenvergleichsrechnung wurden die Verfahren "PAK-Dosierung in das Belebungsbecken" und PAK-Dosierung nach dem AFSF-Verfahren verglichen. Als beispielhafte Ausbaugrößen wurden Kläranlagen mit 100.000 E und 250.000 E herangezogen. Für das AFSF-Verfahren wurden die Investitionsausgaben bestehender Anlagen aus METZGER et al. (2014) und SCHWENTNER et al. (2013) herangezogen. Die Investitionen für die simultane PAK-Dosierung wurden anhand der notwendigen Baumaßnahmen und dem aktuellem Preisniveau aus entsprechenden Machbarkeitsstudien berechnet (SCHULZE-HENNINGS ET AL., 2017; SCHILLING, 2016; MAUS ET AL., 2016; KNOLLMANN UND HÜBNER, 2016).

Die Investitionsausgaben setzen sich zusammen aus Kosten für Bautechnik, Maschinentechnik sowie Elektro-/Mess-, Steuer- und Regelungstechnik. Die Betriebskosten setzen sich aus den Kosten für Energie, Personal, Wartung und Instandhaltung sowie den Kosten für PAK, FHM und die Schlammentsorgung zusammen.

Als Grundlage für die Vergleichsrechnung dienten die "Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen" der DWA (DWA, 2012). Kostenvergleichsrechnungen für Abwasserbehandlungsanlagen sind laut KVR-Leitlinie für einen Untersuchungszeitraum von 30 Jahren durchzuführen. Zum Zeitpunkt t = 0 fallen alle Investitionen zunächst punktuell an, während die Betriebskosten kontinuierlich anfallen. Entsprechend der Lebensdauer einzelner Anlagenteile fallen über den Untersuchungszeitraum Reinvestitionskosten an. Diese Kosten ergeben sich aus Reparaturen oder dem Austausch von Anlagenelementen. Für diese Maßnahmen wurde das aktuelle Preisniveau angenommen. Die Nutzungsdauer der zu kalkulierenden Teilgruppen lautet gemäß KOM-M NRW (2015) wie folgt:

Bautechnik 30 a

Maschinentechnik 15 a

EMSR-Technik 10 a

Der Diskontierungsfaktor DFAKE<sub>(i;n)</sub> und der Kapitalwiedergewinnungsfaktor KFAKR<sub>(i,n)</sub> wurden der KVR-Leitlinie entnommen. Auf Grundlage dieser Faktoren wurden die Reinvestitionskosten und der Investitionskostenbarwert auf den Untersuchungszeitraum von 30 Jahren in gleichförmige Kostenreihen umgerechnet. Durch diese Maßnahme konnten alle Kosten als Jahreskosten dargestellt werden. Indem die Jahreskosten auf die Jahresabwassermenge (JAM) bezogen wurden, ist ein direkter Vergleich mit anderen Kostenkalkulationen möglich. Der reale Zinssatz wurde entsprechend der Empfehlung der KVR-Richtlinie mit 3 % angenommen.

#### 5.2.2 Investitionen für eine Ausbaugröße von 100.000 E

Als Vergleichsanlage für das AFSF-Verfahren mit einer Ausbaugröße von etwa 100.000 E dient die Kläranlage Lahr. Die Adsorptionsstufe besteht aus Kontaktreaktor und Sedimentationsbecken. Zusätzlich wird die abgesetzte Kohle aus dem Sedimentationsbecken in Kontaktreaktor und Denitrifikation rezirkuliert. Es kann ein Teilstrom von bis zu 350 l/s behandelt werden, womit gemäß METZGER et al. (2014) ca. 85 % des jährlichen Abwassers abgedeckt sind. Insgesamt werden etwa 5,2 Mio. m³ Abwasser im Jahr adsorptiv behandelt (METZGER et al., 2014). Die Investitionskosten für dieses Projekt beliefen sich nach Abzug angenommener Nebenkosten von 11 % auf netto 4,2 Mio. €.

Für die Dosierung in die Belebungsstufe wurde der Vollstrom aus der KA Lahr von 6,1 Mio. m³ als Berechnungsgröße angenommen. Kosten für Neubaumaßnahmen rund um Kontakt- und Absetzbecken und Förderanlagen fallen auf diesen Anlagen nicht an. Die Investitionskosten der simultanen PAK-Dosierung resultieren daher vor allem aus der PAK-Dosierstation und des dazugehörigen Lagers. Hinzu kommen Kosten für die Anpassung der E-/MSR-Technik, weitere Maßnahmen für die Implementierung in den Betrieb und notwendige Veränderungen der Außenanlage für beispielsweise die Anlieferung der PAK. Diese Kosten können bei unterschiedlichen Ausgangssituationen anders ausfallen, sind aber für die Jahreskosten kaum ausschlaggebend. Insgesamt fallen für den Umbau zur PAK-Dosierung in das Belebungsbecken mit den getroffenen Kostenannahmen 422.000 € Investitionausgaben an. Die zusätzlichen Kosten für Installation und Betrieb eines Filters werden für beide Verfahren nicht berücksichtigt, da dieser für beide Varianten notwendig ist. Tabelle 5-1 zeigt die Investitionen für die beiden Verfahrenstypen.

Tabelle 5-1: Vergleich der Investitionen für die Ausbaugröße von 100.000 E

Ausbaugröße 100.000 E	Nutzungsdauer	simultane PAK-Dosierung	Kläranlage Lahr, AFSF (nach METZGER et al., 2014)	
Bautechnik Gesamt	30 a	182.000 €	1.929.412 €	
Maschinentechnik Gesamt	15 a	150.000 €	2.281.092 €*	
E-/MSR-Technik Gesamt	10 a	90.000€	-	
Gesamtsumme Investitionsausgaben (netto)		422.000 €	4.210.504 €	
Gesamtsumme kapitalgebundene Kosten (mit KFAKR (i;n))		32.401 €	289.516 €	
JAM (Q <sub>a</sub> )		6.100.000 m³	5.185.000 m³	
Spez. Kapitalkosten (für Q <sub>a</sub> )		0,005 €/m³	0,056 €/m³	

<sup>\*</sup>inkl. E-/MSR-Technik Gesamt

### 5.2.3 Investitionen für eine Ausbaugröße von 250.000 E

Für die Ausbaugröße von etwa 250.000 E wurde die Kläranlage in Böblingen-Sindelfingen als Beispielanlage für das AFSF-Verfahren verwendet. In dieser KA besteht die Adsorptionsstufe aus einem kombinierten Kontakt- und Sedimentationsbecken. Die Überschusskohle wird zusammen mit dem Rücklaufschlamm in die Denitrifikationszone zurückgeführt. Die Adsorptionsstufe behandelt im Teilstrom mit jährlich etwa 12,2 Mio. m³, rund 84 % des biologisch behandelten Abwassers. (METZGER et al., 2014) Die Investitionsausgaben für den Umbau der Kläranlage in Böblingen-Sindelfingen beliefen sich ohne Nebenkosten auf 3,2 Mio. €. Diese Investitionen sind für das AFSF-Verfahren als vergleichsweise gering einzustufen (METZGER et al., 2014). Für die Dosierung in die Belebungsstufe wird der Vollstrom aus der KA Böblingen-Sindelfingen von 14,5 Mio. m³ als Berechnungsgröße angenommen. Die Investitionsschwerpunkte sind die Dosierstation und das Lager, sowie die EMSR-Technik. Auch hier entfallen im Gegensatz zum AFSF-Verfahren die Investitionen für Kontakt- und Sedimentationsbecken, die entsprechende Maschinentechnik in diesen Becken und zusätzliche Rohrleitungen und Förderanlagen. Die angesetzten Investitionen für die simultane PAK-Dosierung liegen bei 615.000 €. Die zusätzlichen Kosten für Installation und Betrieb eines Filters werden für beide Verfahren nicht berücksichtigt, da dieser für beide Varianten notwendig ist. Tabelle 5-2 zeigt die Investitionen für die beiden Verfahrenstypen.

Tabelle 5-2: Vergleich der Investitionen für die Ausbaugröße von 250.000 E

Ausbaugröße 250.000 E	Nutzungsdauer	simultane PAK-Dosierung	Kläranlage Böblingen- Sindelfingen, AFSF (nach METZGER et al., 2014; SCHWENTNER et al., 2013)
Bautechnik Gesamt	30 a	235.000 €	2.478.992 €
Maschinentechnik Gesamt	15 a	200.000 €	571.429 €
E-/MSR-Technik Gesamt	10 a	180.000 €	159.664 €
Gesamtsumme Investitionsausgaben (netto)		615.000 €	3.210.084 €
Gesamtsumme kapitalgebundene Kosten (mit KFAKR $_{(i;n)}$ )		49.844 €	193.060 €
JAM (Q <sub>a</sub> )		14.500.000 m³	12.200.000 m³
Spez. Kapitalkosten (Bezug auf $Q_a$ )		0,003 €/m³	0,016 €/m³

#### 5.2.4 Betriebs- und verbrauchsgebundene Kosten

Die ausführlichen Berechnungen zu Betriebs- und verbrauchsgebundenen Kosten finden sich im Anhang (Tabelle A 3 und Tabelle A 4). Tabelle 5-3 zeigt die für die Berechnung verwendeten Grundlagen. Aktuelle Erfahrungswerte der Betreiber bestehender Anlagen in Baden-Württemberg weisen auf einen geringen Aufwand für die Wartung und Instandhaltung hin (Metzger (2018)). Daher wurde ein sehr geringer Wert von 0,5 % der Investition als jährliche Aufwendung zu diesem Zweck angenommen. Aufgrund der aufwändigeren Verfahrenstechnik der AFSF-Verfahren bzw. dem Bebtrieb zusätzlicher Becken wurde vom doppelten Personalaufwand bei Betrieb dieser Anlagen gegenüber der simultanen PAK-Dosierung ausgegangen. Für die simultane PAK-Dosierung ist der Strombedarf hauptsächlich für die Dosierstationen für PAK und FHM anzusetzen. Der Bedarf hierfür wurde dosisunabhängig mit 44.000 kWh pro Jahr angenommen. Als Energiebedarf für die AFSF-Anlagen wurden die Werte aus METZGER et al. (2014) übernommen. Die Betriebskosten wurden für die PAK-Dosierung in das Belebungsbecken mit bis zu 50 mg<sub>PAK</sub>/l berechnet. Für die AFSF-Anlagen wurden die für diese Verfahren gängigen PAK-Dosierungen von 10 mg<sub>PAK</sub>/I und 15 mg<sub>PAK</sub>/l angenommen. Zur Abtrennung der PAK vor der Einleitung ins Gewässer bzw. in dem Filter sind FM und FHM einzusetzen. Laut METZGER (2010a) sind keine höheren Dosierungen der FM als bei der chemischen Phosphorfällung notwendig. Für die Betriebskosten werden die Kosten für FM daher nicht berücksichtigt. Es ist aber darauf hinzuweisen, dass bei einer Anlage ohne vorherige chemische Phosphorentfernung diese Kosten zusätzlich anfallen würden. Anhand von Erfahrungswerten aus Baden-Württemberg für die Abtrennung von PAK wird ein FHM-Bedarf von 0,4 mg<sub>FHM</sub>/I angenommen (DEUTSCHE VEREINIGUNG FÜR

WASSERWIRTSCHAFT, ABWASSER UND ABFALL, 2017). Bei der Dosierung von PAK kommt es zu zusätzlichem Schlammanfall durch die PAK selbst und durch die Adsorption ehemals gelöster Stoffe. Für den Schlammmehranfall bei einer Dosierung von 10 mg PAK/I wurde bspw. pauschal die 1,7-fache Menge der dosierten PAK bezogen auf den Trockenrückstand angesetzt (SCHWENTNER, 2012). Bei höheren Dosen wird von einer Reduzierung der je Gramm PAK aufgenommenen gelösten Stoffe ausgegangen.

Tabelle 5-3: Grundlagenwerte der betriebs- und verbrauchsgebundenen Kosten

	Simultane PAK-Dosierung	Lahr AFSF	Böblingen-Sindelfingen AFSF						
Betriebsgebundene Kosten									
Wartung und 0,5 % der Investitionsausgaben									
Personal 40.000 €/a	0,5 MA/a	1 MA/a							
Verbrauchsgebundene K	Verbrauchsgebundene Kosten								
Energiebedarf 0,15 €/kWh	44.000 kWh/a	227.000 kWh/a	240.000 kWh/a						
PAK 1.800 €/t	10–50 g/m³	10 ur	nd 15 g/m³						
Schlammentsorgung 80 €/t bei 33 % TS	1,7–1,3 g ÜSS/g PAK	1,7 und 1,65 g ÜSS/g PAK							
FHM 4.000 €/t	0,4 g/m³	0,4 g/m³							

# 5.3 Kostenanalyse

#### 5.3.1 Jahreskosten

Für die simultane PAK-Dosierung sind die Kosten für den Bezug der PAK der maßgebliche Einzelwert der jährlich anfallenden Aufwendungen. Die Investitionsausgaben sind für die jährlichen Kosten von untergeordneter Relevanz. Aufgrund der hohen Investitionen sind für die KA Lahr die jährlichen kalkulatorischen Kosten mit etwa 289.500 € der höchste Kostenpunkt. Die dosisabhängigen Beschaffungskosten für die PAK von 93.300 € bzw. 140.000 € sind im Vergleich deutlich niedriger. Im Fall der KA Böblingen-Sindelfingen sind die Investitionsausgaben geringer und die zu behandelnde Abwassermenge höher. Aus diesem Grund sind hier die Beschaffungskosten für die PAK mit 219.600 € bzw. 329.400 € der höchste jährliche Einzelkostenpunkt. Die jährlichen kalkulatorischen Kosten als Investitionsumlage belaufen sich auf 193.000 €.

Bild 5-1 und Bild 5-2 zeigen, wie unterschiedlich die Kostenstrukturen für die simultane PAK-Dosierung und die beiden AFSF-Anlagen aufgebaut sind. Bei höheren Dosierungen steigt der Kostenanteil der verbrauchsgebundenen Kosten insbesondere durch eine Erhöhung der

Beschaffungskosten für PAK, aber auch durch erhöhte Entsorgungskosten. Die verbrauchsgebundenen Kosten sind daher für die simultane PAK-Dosierung die entscheidende Kostenart, da generell von niedrigen Investitionsausgaben auszugehen ist und höhere PAK-Dosierungen zur Spurenstoffelimination notwendig sind. Aufgrund der hohen Spannweite der ortsspezifischen Investitionen für das AFSF-Verfahren können je nach Rahmenbedingungen andere Einflussgrößen maßgeblich sein.

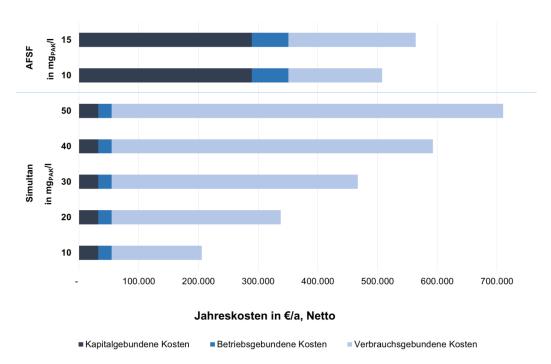


Bild 5-1: Jahreskosten für die Ausbaugröße von 100.000 E

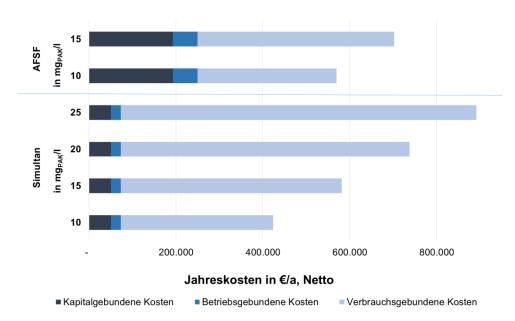


Bild 5-2: Jahreskosten für die Ausbaugröße von 250.000 E

#### 5.3.2 Kostenvergleich

#### 5.3.2.1 Kostenvergleich der Modell- und Realanlagen

Die Darstellung der Zusammensetzung der Jahreskosten in Kap. 5.3.1 hat gezeigt, dass auch bei hohen PAK-Dosierungen die simultane Dosierung noch wirtschaftlich konkurrenzfähig ist. Der Vergleich der Jahreskosten ist als Vergleich der Wirtschaftlichkeit allerdings nur begrenzt aussagekräftig. Die Dosierung der PAK simultan in das Belebungsbecken führt dazu, dass grundsätzlich der vollständige Abwasserstrom behandelt wird. Dies ist bei den betrachteten Vergleichsanlagen des AFSF-Verfahrens nicht der Fall. Zum direkten Vergleich wurden die Jahreskosten auf die von der Adsorptionsstufe behandelte Abwassermenge bezogen. Zur Bestimmung der PAK-Dosierung, bis zu der die Behandlung bei einer simultanen PAK-Dosierung wirtschaftlich günstiger ist, dienen Bild 5-3 und Bild 5-4. Dort sind die spezifischen Kosten je Kubikmeter für die Modellanlagen zur simultanen PAK-Dosierung in Abhängigkeit zur PAK-Dosierung dargestellt. Zusätzlich sind jeweils die spez. Kosten der AFSF-Anlagen für die Dosierung von 10 und 15 mg<sub>PAK</sub>/l markiert. Der Punkt, an dem die spezifischen Kosten der AFSF-Anlage und die spezifischen Kosten für die simultane PAK-Dosierung gleich hoch sind, wird als Break-Even-Point bezeichnet. Für den Planer einer neuen Behandlungsstufe zur Spurenstoffelimination ist dieser Punkt bereits für eventuelle Vorversuche relevant; der Punkt gibt Aufschluss darüber, welche PAK-Dosierungen in das Belebungsbecken vorgenommen werden können, um eine ausreichende Elimination der Spurenstoffe und eine bessere Wirtschaftlichkeit als beim AFSF-Verfahren zu erreichen. Aufgrund der Ergebnisse in Kap. 4.2.7.2 kann eine PAK-Dosierung in das Belebungsbecken mit einer Dosis zwischen 20 und 30 mg<sub>PAK</sub>/I als Bereich mit ähnlich guter Elimination wie in umgesetzten AFSF-Anlagen angenommen werden.

Konkret bedeutet das, dass für die Ausbaugröße von 100.000 E der Bau einer AFSF-Anlage wirtschaftlich ungünstiger ist, wenn bei einer simultanen PAK-Dosierung von weniger als 40,4 mg<sub>PAK</sub>/I bzw. 45,7 mg<sub>PAK</sub>/I eine zufriedenstellende Elimination erreicht wird. Bei den untersuchten Kläranlagen mit einer Ausbaugröße von 250.000 E lohnt sich die Investition für das AFSF-Verfahren schneller. Wenn eine PAK-Dosierung von 18,1 mg<sub>PAK</sub>/I bzw. 23,2 mg<sub>PAK</sub>/I in das Belebungsbecken nicht die gewünschte Elimination erreicht, ist der Bau der AFSF-Anlage unter den hier gegenübergestellten Randbedingungen vorzuziehen.

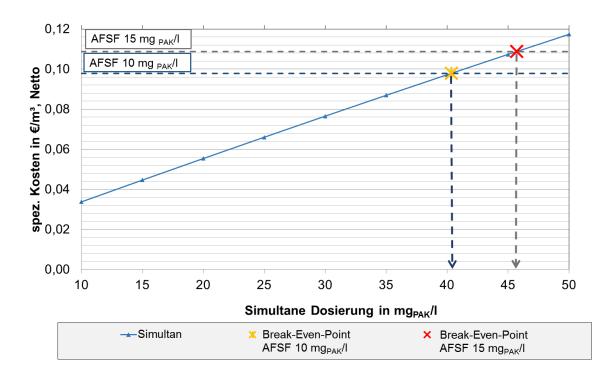


Bild 5-3: Spezifische Kosten in Abhängigkeit der PAK-Dosis und Darstellung der Break-Even-Points für die Ausbaugröße von 100.000 E

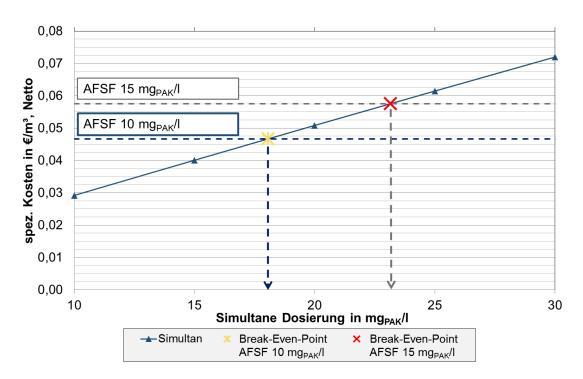


Bild 5-4: Spezifische Kosten in Abhängigkeit der Dosis und Darstellung der Break-Even-Points für die Ausbaugröße von 250.000 E

#### 5.3.2.2 Kostenvergleich unter veränderten Bedingungen

Bei der vorhergegangenen Kostenvergleichsrechnung sind eine Reihe von Annahmen aufgrund des aktuellen Preisniveaus getroffen worden. Zudem wurden ohne Berücksichtigung besonderer Rahmenbedingungen die realen Kosten der Maßnahmen auf den Kläranlagen in Lahr und Böblingen-Sindelfingen angenommen. Dabei hat der Vergleich der Maßnahmen für eine Ausbaugröße von 100.000 E ergeben, dass die Implementierung einer simultanen PAK-Dosierung auch bei relativ hohen PAK-Mengen wirtschaftlicher ist als das AFSF-Verfahren. Für eine Ausbaugröße von 250.000 E ist die simultane Dosierung hingegen schon bei vergleichsweise niedrigen PAK-Dosierungen unwirtschaftlicher.

Um diesen Status auf seine Belastbarkeit bei sich ändernden Randbedingungen zu untersuchen, sind bei der folgenden Berechnung für die beiden Ausbaugrößen jeweils einige entscheidende Werte verändert worden.

Für die Vergleichsrechnung der Ausbaugröße von 100.000 E wurde eine für die simultane PAK-Dosierung nachteilige Preisentwicklung für die PAK (2.000 €/Mg) und die Entsorgungskosten (100 €/Mg) angenommen. Zudem wurde von einer Verdopplung der Investitionskosten (1.000.000 €) für die Baumaßnahmen der simultanen PAK-Dosierung ausgegangen. Bei Änderung dieser Rahmenbedingungen ist der Break-Even-Point für die simultane PAK-Dosierung bei einer Dosis von 34,2 mg<sub>PAK</sub>/I bzw. 39,5 mg<sub>PAK</sub>/I erreicht.

Die realen Investitionskosten für das AFSF-Verfahren in Böblingen-Sindelfingen sind im Vergleich zu anderen AFSF-Anlagen sehr niedrig (METZGER et al., 2014), weshalb im Rahmen dieser Berechnung höhere Investitionskosten (4.900.000 €) angenommen wurden. Die zuvor niedrigen Kosten für Wartung und Instandhaltung werden mit in Kostenvergleichsrechnungen gängigen Werten angenommen (1 % Invest von Bautechnik, 4 % Invest von Maschinentechnik, 2 % Invest von E-/MSR-Technik). Eine solche Anpassung der Annahmen führt dazu, dass die simultane PAK-Dosierung bei einer Ausbaugröße von 250.000 E bis zu einem Einsatz von 25 mg<sub>PAK</sub>/I bzw. 30 mg<sub>PAK</sub>/I aus wirtschaftlicher Sicht zu bevorzugen ist.

Stellen sich aufgrund vorhandener nutzbarer Becken die Investitionsausgaben und damit die kapitalgebundenen Kosten jedoch als besonders vorteilhaft dar, kann auch bei kleineren Kläranlagen der Einsatz des AFSF-Verfahrens wirtschaftlich günstiger ausfallen und zudem aufgrund der geringeren Abhängigkeit von Preissteigerungen der Aktivkohle für den Betreiber eine höhere Planungssicherheit mit sich bringen.

## 5.4 Zusammenfassende Bewertung der Kostenbetrachtung

Der Jahreskostenvergleich in Kap. 5.3.1 hat gezeigt, dass der entscheidende Kostenunterschied in den deutlich geringeren Investitionsausgaben der simultanen PAK-Dosierung gegenüber dem AFSF-Verfahren liegt. Dadurch ist bei der simultanen PAK-Dosierung eine

höhere PAK-Dosierung möglich als beim AFSF-Verfahren, ohne dass höhere spezifische resultieren. Der Kostenvergleich in Kap. 5.3.2.1 unter Rahmenbedingungen hat gezeigt, dass die simultane PAK-Dosierung aus wirtschaftlicher Sicht mit dem AFSF-Verfahren konkurrenzfähig ist. Insbesondere bei kleineren Anlagen mit einer Ausbaugröße von etwa 100.000 E ist die simultane PAK-Dosierung dem AFSF-Verfahren selbst unter Annahme nachteiliger Preisentwicklungen der hauptsächlich kostenverursachenden PAK vorzuziehen. Bei dem Vergleich größerer Anlagen von etwa 250.000 E kann dies nicht eindeutig beurteilt werden; der Kostenvergleich in Kap. 5.3.2.1 ergibt, dass ein wirtschaftlicher Betrieb der simultanen PAK-Dosierung bis zu PAK-Dosierungen im Bereich von 18 mg<sub>PAK</sub>/l bzw. 23 mg<sub>PAK</sub>/l möglich ist, für die möglicherweise keine zufriedenstellende Spurenstoffelimination erzielt wird. Die in Kap. 5.3.2.2 veränderten Rahmenbedingungen führen allerdings dazu, dass der Break-Even-Point erst bei 25 mg<sub>PAK</sub>/I bzw. 30 mg<sub>PAK</sub>/l erreicht wird. Dies zeigt, dass bei einer Ausbaugröße von 250.000 E eine ungünstigere ortsspezifische Ausgangssituation und höhere Verschleißerscheinungen erneut zu einem wirtschaftlichen Vorteil für die simultane PAK-Dosierung führen können. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Entscheidung zwischen den beiden Verfahren von den örtlichen Randbedingungen abhängt und somit im Rahmen von Planungsprozessen zu treffen ist. Bei Anlagen mit einer Ausbaugröße von unter 250.000 E ist aus wirtschaftlicher Sicht allerdings davon auszugehen, dass die simultane PAK-Dosierung mit abnehmender Anlagengröße zunehmend gegenüber dem AFSF-Verfahren zu bevorzugen ist.

# 6 Zusammenfassung und Fazit

Zur Entfernung von organischen Spurenstoffen aus dem Abwasser werden seit einigen Jahren weitergehende Verfahren großtechnisch umgesetzt. Beim Einsatz von Aktivkohle erfolgt die Zugabe der PAK bislang vorwiegend in eine der biologischen Stufe nachgeschaltete Adsorptionsstufe. Dabei kommt in der Regel das AFSF-Verfahren zur Anwendung.

Die simultane PAK-Dosierung in die biologische Reinigungsstufe stellt ein alternatives Verfahren zur Spurenstoffelimination dar, das durch geringe bauliche Veränderungen in eine Kläranlage integriert werden kann, jedoch höhere PAK-Dosierungen als das AFSF-Verfahren benötigt.

Das Verfahren der simultanen PAK-Dosierung wurde umfangreich auf der HtK des LANUV in Neuss durch den Betrieb zweier paralleler Versuchsstraßen (PAK- und Referenzstraße) untersucht. Dabei wurden die Auswirkungen der PAK auf die Reinigungsleistung hinsichtlich der Standardabwasserparameter und die Biozönose ermittelt. Zudem wurde ermittelt, welche PAK-Dosis notwendig ist, um ähnliche Eliminationen wie beim AFSF-Verfahren zu erreichen und welche Auswirkungen die Wahl der Dosierstelle auf die Spurenstoffelimination sowie die Einbindung der PAK in den belebten Schlamm hat.

Der Einfluss der PAK auf die Reinigungsleistung ist nicht nur für die Entnahme von Spurenstoffen, sondern für sämtliche organische Verbindungen als positiv zu bewerten, da mit zunehmender PAK-Dosierung eine höhere Elimination erfolgt. Die Auswirkungen auf die Stickstoffelimination sind gering; die Nitrifikationsleistung lag in beiden Straßen in der Regel bei über 99 %, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die PAK in den getesteten Dosiermengen die Nitrifikation nicht negativ beeinflusst. Die Denitrifikation fiel in der PAK-Straße der Versuchsanlage etwas geringer aus als in der Referenzstraße.

Basierend auf den Ergebnissen von Adsorptionsversuchen zur Spurenstoffelimination sollte die PAK-Dosierung in den Ablaufbereich der Nitrifikation (statt Ablauf der Denitrifikation) erfolgen, um eine Belegung von Adsorptionskapazitäten mit sehr gut adsorbierbaren, jedoch gleichzeitig gut biologisch abbaubaren Substanzen zu vermeiden. Im praktischen Betrieb waren bei einer Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/I allerdings keine großen Unterschiede hinsichtlich der Spurenstoffelimination in Abhängigkeit davon zu erkennen, an welcher der beiden genannten Abläufe die PAK dosiert wurde. Dies liegt vermutlich in den größeren PAK-Verlusten durch den höheren Abtrieb von nicht oder noch nicht in den belebten Schlamm eingebundener PAK bei Dosierung in den Ablauf der Nitrifikation begründet. Die PAK-Dosierung in den Ablauf der Nitrifikation führte zunächst zu einem Anstieg der AFS-Konzentration im Ablauf der Nachklärung, der mit zunehmender PAK-Dosierung, vermutlich durch eine Beschwerung der Flocken, wieder verringert werden konnte. Dennoch zeigten die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung die Notwendigkeit der Dosierung von FHM zur

Verringerung des PAK-Gehalts im Kläranlagen-Ablauf auf. Für eine weitgehende Verringerung war die Verlegung der PAK-Dosierstelle in den Ablauf der Denitrifikation notwendig. Dennoch traten auch bei PAK-Dosierung an dieser Stelle vereinzelt höhere PAK-Konzentrationen von bis zu 1 mg<sub>PAK</sub>/I im Ablauf der Nachklärung auf, weshalb auf den Einsatz einer nachgeschalteten Filtration in der Großtechnik nicht verzichtet werden kann. Im Falle einer Filtration mit der üblicherweise vorgenommenen Rückführung des Filterrückspülwassers in die biologische Stufe würde dem höheren PAK-Abtrieb bei PAK-Dosierung in den Ablauf der Nitrifikation mit einer geeigneten Maßnahme begegnet. Dies könnte allerdings häufigere Rückspülintervalle als bei einer PAK-Dosierung in den Ablauf der Denitrifikation erfordern.

In den hier durchgeführten Untersuchungen konnten bei einer PAK-Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/l in die biologische Stufe für die meisten Spurenstoffe ähnlich hohe Eliminationen erreicht werden wie bei der Dosierung von 15 mg<sub>PAK</sub>/l in eine separate Adsorptionsstufe. Ausnahmen bildeten die Stoffe Diclofenac und Clarithromycin, deren Elimination in den hier durchgeführten Versuchen geringer war, jedoch in Untersuchungen zur simultanen PAK-Anwendung anderer Studien bei einer Dosierung von ebenfalls 30 mg<sub>PAK</sub>/l in ähnlicher Höhe eliminiert werden konnten wie beim AFSF-Verfahrenbei der Dosierung von 15 mg<sub>PAK</sub>/l.

Die Entwicklung der Mikroorganismen im Hinblick auf deren Art und Anzahl wurde durch die PAK-Dosierung nicht wesentlich beeinflusst. Die beste Flockenmorphologie wies der Schlamm bei einer PAK-Dosierung von 30 mg<sub>PAK</sub>/l auf, wobei sich die im späteren Projektverlauf in Betrieb genommene FM- und FHM-Dosierung positiv auf die Flockenmorphologie und Fädigkeit ausgewirkt hat. Die Entwicklung der Fadenbildner schien durch die PAK selbst weniger beeinflusst als vielmehr durch andere Umstände, wie beispielsweise die Abwassertemperatur und die Schlammbelastung. Das Auftreten von Fadenbildnern kann jedoch unter PAK-Dosierung und ggf. Dosierung von FM und FHM besser abgefangen werden, da die Absetzeigenschaften des belebten Schlammes positiv durch die PAK-Dosierung beeinflusst werden. Die Einbindung der PAK in die Flocken bewirkt anscheinend eine Beschwerung und verhindert somit auch länger anhaltende Schwimm- und Blähschlammereignisse.

Die simultane PAK-Dosierung kann in Abhängigkeit der örtlichen Randbedingungen (Ausbaugröße und notwendige PAK-Dosis zum Erreichen der geforderten Spurenstoffelimination) auch aus monetärer Sicht mit dem AFSF-Verfahren konkurrieren. Der entscheidende Kostenunterschied der beiden Verfahren besteht einerseits in den deutlich geringeren Investitionsausgaben der simultanen PAK-Dosierung gegenüber dem AFSF-Verfahren und andererseits in den notwendigen höheren PAK-Dosierungen bei der simultanen PAK-Dosierung. Insbesondere bei Anlagen mit einer Ausbaugröße von etwa 100.000 E ist die simultane PAK-Dosierung dem AFSF-Verfahren selbst unter Annahme nachteiliger

Preisentwicklungen der hauptsächlich kostenverursachenden PAK vorzuziehen. Bei größeren Anlagen von etwa 250.000 E ist die einzusetzende PAK-Menge entscheidend für die Bewertung, welches Verfahren die kostengünstigere Option zur Spurenstoffelimination darstellt.

Soll ein Verfahren zur Spurenstoffelimination bewertet oder implementiert werden, sollten neben der Beachtung von Eliminationsleistungen und Kosten weitere Aspekte bedacht werden. Dabei sind beispielsweise der erhöhte Energiebedarf und der damit verbundene CO<sub>2</sub>-Ausstoß zu nennen. Bei der simultanen PAK-Dosierung und dem AFSF-Verfahren beispielsweise steht ein erhöhter Ressourcenverbrauch zur Herstellung größerer PAK-Mengen (simultane PAK-Dosierung) einem erhöhten Ressourcenverbrauch durch notwendige Baumaßnahmen beim AFSF-Verfahren entgegen.

## 7 Literaturverzeichnis

ABEGGLEN, C., SIEGRIST, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Hg. v. BUNDESAMT FÜR UMWELT BAFU. Online verfügbar unter

https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/wasser/publikationen-studien/publikationen-wasser/mikroverunreinigungen-aus-kommunalem-abwasser.html, Zugriff am: 03.08.2017.

ALTMANN, J., SPERLICH, A., GNIRSS, R., JEKEL, M. (2015): Pulveraktivkohledosierung und Flockungsfiltration zur kombinierten Entfernung von anthropogenen organischen Spurenstoffen und Phosphor. In: 11. Aachener Tagung Wassertechnologie: Verfahren der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung. RWTh Aachen, S. 31–38.

AMANN, R., FUCHS, B. M., BEHRENS, S. (2001): The identification of microorganisms by fluorescence in situ hybridisation. Current Opinion in Biotechnology. 12 (3), S. 231–236.

AMARAL, A. L., DA MOTTA, M., PONS, M. N., VIVIER, H., ROCHE, N., MOTA, M., FERREIRA, E. C. (2004): Survey of Protozoa and Metazoa populations in wastewater treatment plants by image analysis and discriminant analysis. Environmetrics. 15 (4), S. 381–390. DOI: 10.1002/env.652.

AOI, Y., MIYOSHI, T., OKAMOTO, T., TSUNEDA, S., HIRATA, A., KITAYAMA, A., NAGAMUNE, T. (2000): Microbial ecology of nitrifying bacteria in wastewater treatment process examined by fluorescence in situ hybridization. Journal of Bioscience and Bioengineering. 90 (3), S. 234–240. DOI: 10.1016/S1389-1723(00)80075-4.

ARGE (2011): Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6 (Arge), Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV). Schlussbericht Phase 1. Online verfügbar unter https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx\_mmkresearchprojects/Arzneimittelr\_Abschlussbericht.p df, Zugriff am: 20.11.2017.

ARGE (2013): Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6 (Arge), Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV). Schlussbericht Phase 2. Online verfügbar unter https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx\_mmkresearchprojects/Phase2\_Abschlussbericht\_2014. pdf, Zugriff am: 20.11.2017.

BAFU (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser, Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen, Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern. Online

verfügbar unter https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/wasser/publikationen-studien/publikationen-wasser/mikroverunreinigungen-aus-kommunalem-abwasser.html, Zugriff am: 22.11.2017.

BALOWS, A. (1992): The prokaryotes A handbook on the biology of bacteria: ecophysiology, isolation, identification, applications. 2. ed. Aufl. Springer, New York, NY. ISBN 9783540972587.

BAUMGART, J., BECKER, B., STEPHAN, R. (2016): Mikrobiologische Untersuchung von Lebensmitteln - Ein Leitfaden für das Studium, Zugriff am: 01.08.2017.

BENSTÖM, F. (2017): Granulierte Aktivkohle zur Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Dissertation an der Fakultät für Bauingenieurwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

BENSTÖM, F., STEPKES, H., ROLFS, T., MONTAG, D., PINNEKAMP, J. (2014): Untersuchung einer bestehenden Filterstufe mit dem Einsatz von Aktivkohle zur Entfernung organischer Restverschmutzung auf der Kläranlage Düren-Merken, Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV).

BERGTOLD, M., MAYR, G., TRAUNSPURGER, W. (2007): Nematodes in wastewater biofilms-appearance and density of species in three biofilter reactors. Water research. 41 (1), S. 145–151. DOI: 10.1016/j.watres.2006.09.023.

BLFW (Hrsg.) (1999): Das mikroskopische Bild bei der biologischen Abwasserreinigung. 3. erw. und überarbeitete Aufl. Aufl. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München (Informationsberichte / Bayerisches Landesamt für Wassertwirtschaft, Heft 1/99). ISBN 9783930253777.

BÖHLER, M., ZWICKENPFLUG, B., GRASSI, M., BEHL, M., NEUENSCHWANDER, S., SIEGRIST, H., DORUSCH, F., HOLLENDER, J., SINNET, B., TERNESM, T., FINK, G., LIEBI, C., WULLSCHLÄGER, W. (2011): Abschlussbericht: Aktivkohledosierung in den Zulauf zur Sandfiltration Kläranlage Kloten/Opfikon Ergänzende Untersuchungen zum Projekt Strategie MicroPoll. Online verfügbar unter

http://www.eawag.ch/fileadmin/Domain1/Abteilungen/eng/projekte/abwasser/Aktivkohle/absc hlussbericht\_aktivkohle.pdf, Zugriff am: 02.08.2017.

BÖHLER, M., ZWICKENPFLUG, B., HOLLENDER, J., TERNES, T., JOSS, A., SIEGRIST, H. (2012): Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. Water Science & Technology.

BORNEMANN, C., HACHENBERG, M., YÜCE, S., HERR, J., JAGEMANN, P., LYKO, S., BENSTÖM, F., MONTAG, D., PLATZ, S., WETT, M., BIEBERSDORF, N., KAUB, J. M., KOLISCH, G., OSTHOFF, T.,

TAUDIEN, Y., ROLFS, T., STEPKES, H. (2012): Projekt Nr. 5: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle (MIKROFlock). Hg. v. (MIKROFLOCK) AZ IV-7-042 600.

ÇEÇEN, F., AKTAŞ, Ö. (2012): Activated carbon for water and wastewater treatment Integration of adsorption and biological treatment. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, Chichester. ISBN 9783527324712.

CHARON, N. W., GOLDSTEIN, S. F. (2002): Genetics of motility and chemotaxis of a fascinating group of bacteria: the spirochetes. Annual review of genetics. 36, S. 47–73. DOI: 10.1146/annurev.genet.36.041602.134359.

CHEREMISINOFF, N. P. (1996): Biotechnology for waste and wastewater treatment. Noyes Publications, Westwood, N.J. ISBN 9780080946450.

CHRIST, O., MITSDOERFFER, R. (2013): Studie Weitergehende Reduzierung von Mikroverunreinigungen auf der Kläranlage Espelkamp Auftraggeber Stadtwerke Espelkamp. Online verfügbar unter https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx\_mmkresearchprojects/Studie-Espelkamp.pdf, Zugriff am: 22.11.2017.

CLARA, M. (2004): Das Verhalten ausgewählter organischer Spurenstoffe bei der biologischen Abwasserreinigung Dissertationsarbeit an der TU Wien. Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft. erschienen in den Wiener Mitteilungen. Wien 2004 (Band 191).

CLAUSEN, K., LÜBKEN, M., PEHL, B., BENDT, T., WICHERN, M. (2014): Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser unter Einsatz reaktivierter Pulveraktivkohle aus Trinkwasserwerken (Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum, ISSN 0178-0980).

CLOETE, T. E., MUYIMA, N. Y. O. (Hrsg.) (1997): Microbial community analysis The key to the design of biological wastewater treatment systems. International Association on Water Quality, London (IAWQ scientific and technical report, 5). ISBN 1900222027.

CYDZIK-KWIATKOWSKA, A., ZIELIŃSKA, M. (2016): Bacterial communities in full-scale wastewater treatment systems. World journal of microbiology & biotechnology. 32 (4), S. 66. DOI: 10.1007/s11274-016-2012-9.

DAIMS, H., LEBEDEVA, E. V., PJEVAC, P., HAN, P., HERBOLD, C., ALBERTSEN, M., JEHMLICH, N., PALATINSZKY, M., VIERHEILIG, J., BULAEV, A., KIRKEGAARD, R. H., BERGEN, M. v., RATTEI, T., BENDINGER, B., NIELSEN, P. H., WAGNER, M. (2015): Complete nitrification by Nitrospira bacteria. Nature. 528 (7583), S. 504–509. DOI: 10.1038/nature16461.

DAIMS, H., TAYLOR, M. W., WAGNER, M. (2006): Wastewater treatment: a model system for microbial ecology. Trends in biotechnology. 24 (11), S. 483–489. DOI: 10.1016/j.tibtech.2006.09.002.

DANJES, M. (2014): Elimination von Mikroschadstoffen auf der Kläranlage Barntrup durch Pulver-Aktivkohle und anschließender Abtrennung der Feststoffe unter Einsatz des Fuzzy-Filters - Machbarkeitsstudie, Hg. v. Stadt Barntrup. Online verfügbar unter. Online verfügbar unter http://docplayer.org/51456774-Stadt-barntrup-der-buergermeister-kreis-lippe-reg-bez-detmold.html, Zugriff am: 07.11.2017.

DANJES, M. (2015): Elimination von Mikroschadstoffen durch Pulver-Aktivkohle und anschließender Abtrennung der Feststoffe unter Einsatz des Fuzzy-Filtery auf der Kläranlge Barntrup Testphase 2014 "Betriebliche Aspekte". Kurzbericht, Hg. v. Stadt Barntrup. Online verfügbar unter

https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx\_mmkresearchprojects/Kurzbericht\_Machbarkeitsstudie\_ Testphase\_2014.pdf, Zugriff am: 07.11.2017.

DELONG, E. F., WICKHAM, G. S., PACE, N. R. (1989): Phylogenetic stains: ribosomal RNA-based probes for the identification of single cells. Science (New York, N.Y.). 243 (4896), S. 1360–1363.

DEUTSCHE VEREINIGUNG FÜR WASSERWIRTSCHAFT, ABWASSER UND ABFALL (Hrsg.) (2017): Einsatz organischer Polymere in der Abwasserreinigung. Entwurf Februar 2017. Aufl. DWA, Hennef (DWA-Regelwerk, M 274). ISBN 978-3-88721-436-4.

DIN 19539:2016-12: Untersuchung von Feststoffen – Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC400, ROC, TIC900).

DIN 38404-3:2005-07: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) - Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C 3).

DIN 38409-7:2005-12: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7).

DIN EN 12880:2001-02 : Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts; Deutsche Fassung EN 12880:2000.

DIN EN 12903:2003-08 : Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Pulveraktivkohle, Berlin.

DIN EN 14702-1:2006-06: Charakterisierung von Schlämmen - Absetzeigenschaften - Teil 1: Bestimmung der Absetzbarkeit (Bestimmung des Schlammvolumens und des Schlammvolumenindexes); Deutsche Fassung EN 14702-1:2006.

DIN EN 1484:1997-08: Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484-1997.

DIN EN 1899-1:1998-05 : Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSBn).

DIN EN 872:2005-04 : Wasserbeschaffenheit - Bestimmung suspendierter Stoffe - Verfahren durch Abtrennung mittels Glasfaserfilter.

DRAWERT, S., GANTER, K., BARJENBRUCH, M., BRANDT, B.-J. (2013): Abtrennung von Pulveraktivkohle bei der Spurenstoffentfernung. Wasserwirtschaft Wassertechnik (1-2), S. 32–35.

DREWES, J. E. (1997): Untersuchungen zum Verhalten organischer Abwasserinhaltsstoffe bei der Wiederverwendung kommunaler Kläranlagenabläufe zur künstlichen Grundwasseranreicherung. Zugl.: Berlin, Techn. Univ., Diss., 1997. Als Ms. gedr. Aufl. VDI-Verl., Düsseldorf (Fortschritt-Berichte VDI Reihe 15, Umwelttechnik, 174). ISBN 3183174154.

DWA (Hrsg.) (2012): Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinie). 8. überarbeitete Auflage. Aufl., Hennef.

EIKELBOOM, D. H., VAN BUIJSEN, H. (1983): Handbuch für die mikroskopische Schlammuntersuchung. 1., Ausgabe. Aufl. Hirthammer Verlag, München. ISBN 3887210131.

EVERS, M., LANGE, R.-L., JAGEMANN, P., TEICHGRÄBER, B., HEINZ, E., LÜBKEN, M., WICHERN, M. (2017): Vergleichende Untersuchungen zur Direktdosierung von Pulveraktivkohle. KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall. 64 (12), S. 1067–1073.

FAHLENKAMP, H., NÖTHE, T., NOWOTNY, N., RIES, T., SONNTAG, C. (2006): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Teil 2: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben. Online verfügbar unter https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht\_ Elimination%20Teil2.pdf, Zugriff am: 20.11.2017.

FERALCO (2018): Feralco Lab. Online verfügbar unter www.feralco.com, Zugriff am: 11.01.2018.

FRANK, K., STOLL, J.-M., OBRECHT, J., THOMANN, M. (2015): PAK im Belebtschlammbecken Elimination von Mikroverunreinigungen in der ARA mit Pulveraktivkohle im Belebtschlammbecken. Abschlussbericht, Hochschule für Technik Rapperswil. Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik.

FRITSCHE, O. (2016): Mikrobiologie. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg (Kompaktwissen Biologie). ISBN 9783662497289.

FÜGLEIN, E., BÖHM, A., DREWS, D., SIEBENHAAR, S. (2001): Thermische Analyse zur Charakterisierung des Feststoffanteils im Überschussschlamm aus der biologischen Abwasserbehandlung, Jahrestagung GDCh, UÖ-ANA005, Würzburg.

FÜGLEIN, E., VOGEL, A., KERN, F. (2009): Untersuchungen zum Verbrennungsverhalten von Energiepflanzen Jahrestagung GEFTA, Gießen.

GERARDI, M. H. (2002): Nitrification and denitrification in the activated sludge process. Wiley-Interscience, New York (Wastewater microbiology series). ISBN 075064544X.

GERARDI, M. H. (2006): Wastewater Bacteria, Zugriff am: 01.08.2017.

GIMBEL, R. (2004): Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren. Oldenbourg Industrieverl., München [u.a.] (Lehr- und Handbuch Wasserversorgung, 6). ISBN 3835663658.

GÖRNER, K., HÜBNER, K. (Hrsg.) (2002): Gewässerschutz und Abwasserbehandlung Mit 126 Tabellen. Springer, Berlin (VDI-Buch). ISBN 3540420258.

GRUNDITZ, C., GUMAELIUS, L., DALHAMMAR, G. (1998): Comparison of inhibition assays using nitrogen removing bacteria Application to industrial wastewater. Water research. 32 (10), S. 2995–3000. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00050-5.

GSchV, 2017 (28.10.1998 (Stand am 01.05.2017)): Gewässerschutzverordnung (GSchV), Zugriff am: 17.11.2017.

GUJER, W. (2007): Siedlungswasserwirtschaft. 3., bearb. Aufl. Aufl. Springer, Berlin [u.a.]. ISBN 3540343296.

GÜNTHERT, F. W. (2009): Kommunale Kläranlagen Bemessung, Erweiterung, Optimierung, Betrieb und Kosten; mit 37 Tabellen. 3., völlig neu bearb. Aufl. Aufl. expert-Verl., Renningen (Kontakt & Studium, 510). ISBN 978-3-8169-2863-8.

GÜNTHERT, F. W. (2013): Bewertung vorhandener Technologien für die Elimination anthropogener Spurenstoffe auf kommunalen Kläranlagen. Abschlussbericht, Universität der Bundeswehr München Neubiberg. Institut für Wasserwesen, Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik.

HABERKAMP, J. (2009): Organisches Membranfouling bei der Ultrafiltration kommunaler Kläranlagenabläufe Ursachen, Mechanismen und Maßnahmen zur Verringerung. Zugl.: Berlin, Techn. Univ., Diss., 2008. 1. Aufl. Aufl. Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld (ITU-Schriftenreihe, 7). ISBN 9783897205536.

HARTMANN, L. (1983): Biologische Abwasserreinigung. Springer, Berlin, Heidelberg [usw.]. ISBN 9783540118794.

HOBBY, R. (1995): Entfernung organischer Stoffströme im Spurenbereich mit pul¬ver¬för¬mi¬ger Aktivkohle. Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg.

HUBER, S. A., BALZ, A., ABERT, M., PRONK, W. (2011): Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND) no. 45, pp. 879–885.

HUBER, S., BALZ, A., ABERT, M. (2010): Verbundprojekt: Integratives Management mehrfach genutzter Trinkwassertalsperren (IntegTA) Teilprojekt 6: Entwicklung und Erprobung eines LC-OCD-OND-Detektors, Abschlussbericht, gerichtet an das BMBF, For¬schungszentrum Karlsruhe.

JIN, B., WILÉN, B.-M., LANT, P. (2003): A comprehensive insight into floc characteristics and their impact on compressibility and settleability of activated sludge. Chemical Engineering Journal. 95 (1-3), S. 221–234. DOI: 10.1016/S1385-8947(03)00108-6.

KADIRVELU, K., THAMARAISELVI, K., NAMASIVAYAM, C. (2001): Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. Bioresource technology. 76 (1), S. 63–65.

KAPP, H. (2007): Erweiterung von Abwasserbehandlungsanlagen um eine Adsorptionsstufe. Ulm.

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

KIM, I. S., IVANOV, V. N. (2000): Detection of nitrifying bacteria in activated sludge by fluorescent in situ hybridization and fluorescence spectrometry. World Journal of Microbiology and Biotechnology. 16 (5), S. 425–430. DOI: 10.1023/A:1008949821236.

KNOLLMANN, J., HÜBNER, H. (2016): Ertüchtigung der Kläranlage Verl-West zur Elimination von Spurenstoffen - Variantenbetrachtung, Machbarkeitsstudie. Hannover.

KOM-M NRW (2016): Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. Stand: 01.09.2016. Online verfügbar unter http://www.masterplan-

wasser.nrw.de/fileadmin/user\_upload/Broschueren\_PDFs\_und\_Titel\_JPGs/Anleitung\_Planung\_Dimensionierung\_11\_2016.pdf, Zugriff am: 27.11.2017.

KOM-M NRW (Hrsg.) (2015): Mikroschadstoffentfernung machbar? Wesentliche Inhalte einer Machbarkeitsstudie für Anlagen zur Mikroschadstoffelimination. Hg. v. ARGE KOMPETENZZENTRUM MIKROSCHADSTOFFE.NRW. Köln.

KOMM.NRW (2016): Tatenbank - Projektsteckbriefe. Hg. v. KOMPETENZZENTRUM MIKROSCHADSTOFFE.NRW. Online verfügbar unter http://www.masterplanwasser.nrw.de/tatenbank/nrw/projektsteckbriefe/, Zugriff am: 04.09.2016.

KOMS BW (2016): Technologien - adsorptiv - Pulveraktivkohle. Hg. v.

KOMPETENZZENTRUM SPURENSTOFFE-BADEN WÜRTTEMBERG. Online verfügbar unter http://www.koms-bw.de/technologien/adsorptiv/pulveraktivkohle/, Zugriff am: 23.08.2016.

KOOPS, H., POMMERENING-RÖSER, A. (2001): Distribution and ecophysiology of the nitrifying bacteria emphasizing cultured species. FEMS Microbiology Ecology. 37 (1), S. 1–9. DOI: 10.1016/S0168-6496(01)00137-4.

KOPPE, P., STOZEK, A. (1990): Kommunales Abwasser Seine Inhaltsstoffe nach Herkunft, Zusammensetzung und Reaktionen im Reinigungsprozess einschlisslich Klärschlämme. 2. Aufl. Vulkan-Verl., Essen. ISBN 3802728149.

KRAHNSTÖVER, T., WINTGENS, T. (2017): Aktivkohle-Nachweis im Abwasser - Quantitativer und selektiver Nachweis niedriger PAK-Konzentrationen mittels Thermogravimetrie. Aqua & Gas (1), S. 32–37.

KÜMMEL, R., WORCH, E. (1990): Adsorption aus wässrigen Lösungen Mit 23 Tabellen. 1. Aufl. Aufl. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig. ISBN 9783342004219.

KUNST, S., HELMER, C., KNOOP, S. (2000): Betriebsprobleme auf Kläranlagen durch Blähschlamm, Schwimmschlamm, Schaum Handbuch zur Identifizierung und Bekämpfung fädiger Bakterien; mit 31 Tabellen. Springer, Berlin. ISBN 3540644903.

LEMMER, H., GRIEBE, T., FLEMMING, H.-C. (1996): Ökologie der Abwasserorganismen. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN 9783642648380.

LEMMER, H., POPP, W. (1992): Fadenförmige Mikroorganismen aus belebtem Schlamm Vorkommen, Biologie, Bekämpfung. Ges. zur Förderung d. Abwassertechnik e.V. (GfA), St. Augustin (Dokumentation und Schriftenreihe der ATV aus Wissenschaft und Praxis, 30). ISBN 3927729167.

LFUBW (1997): Funktionsstörungen auf Kläranlagen Siedlungswasserwirtschaft 7, Zugriff am: 01.08.2017.

LIANG, P., HUANG, X., QIAN, Y. (2006): Excess sludge reduction in activated sludge process through predation of Aeolosoma hemprichi. Biochemical Engineering Journal. 28 (2), S. 117–122. DOI: 10.1016/j.bej.2005.09.008.

LÖWENBERG, J., ZENKER, A., KRAHNSTÖVER, T., WINTGENS THOMAS, THOMANN, M. (2006): FORSCHUNGSPROJEKT «AKTIFILT» Elimination von Mikroverunreinigungen mittels PAK-Dosierung im Zulauf der Raumfiltration. Agua & Gas (1), S. 36–43.

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. The Science of the total environment. 473-474, S. 619–641. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.

MA, Z., WEN, X., ZHAO, F., XIA, Y., HUANG, X., WAITE, D., GUAN, J. (2013): Effect of temperature variation on membrane fouling and microbial community structure in membrane bioreactor. Bioresource technology. 133, S. 462–468. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.01.023.

MADONI, M., DAVOLI, D., GIBIN, G. (2000): PII: S0043-1354(99)00352-8. Water research (34), S. 1767–1772, Zugriff am: 01.08.2017.

MALMS, S., KRAHNSTÖVER, T., MONTAG, D., WINTGENS, T., BENSTÖM, F., FISCHER, J, SEGADLO, S., SCHUMACHER, S., PINNEKAMP, J., LINNEMANN, V. (2018): Bewertung von Verfahren zum Nachweis von Pulveraktivkohle im Kläranlagenablauf - BePAK. Abschlussbericht zum gleichnamigen Forschungsvorhaben, gefördert vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.

MANSER, R., GUJER, W., SIEGRIST, H. (2005a): Membrane bioreactor versus conventional activated sludge system: population dynamics of nitrifiers. Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research. 52 (10-11), S. 417–425.

MANSER, R., MUCHE, K., GUJER, W., SIEGRIST, H. (2005b): A rapid method to quantify nitrifiers in activated sludge. Water research. 39 (8), S. 1585–1593. DOI: 10.1016/j.watres.2004.12.040.

MARA, D. (2004): Domestic wastewater treatment in developing countries. Earthscan, London. ISBN 1844070204.

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? The Science of the total environment. 461-462, S. 480–498. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034.

MARTÍN-CERECEDA, M., PÉREZ-UZ, B., SERRANO, S., GUINEA, A. (2001): Dynamics of protozoan and metazoan communities in a full scale wastewater treatment plant by rotating biological contactors. Microbiological research. 156 (3), S. 225–238. DOI: 10.1078/0944-5013-00105.

MARTINS, A. M. P., PAGILLA, K., HEIJNEN, J. J., VAN LOOSDRECHT, MARK C M (2004): Filamentous bulking sludge--a critical review. Water research. 38 (4), S. 793–817. DOI: 10.1016/j.watres.2003.11.005.

MATTHEWS, J. (1978): Treatment of Petroleum Refinery, Petrochemical and Combined Industrial-Municipal Wastewaters with activated carbon - Literature Review. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/2-78/200 (NTIS PB288211).

MAUS, C., ANTE, S., SCHULZ, J. (2016): Machbarkeitsstudie zur Mikroschadstoffelimination auf der Kläranlage Hürth-Stotzheim. Hg. v. GRONTMIJ GMBH. Köln.

MENZEL, U. (1997): Optimierter Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination organischer Reststoffe aus Kläranlagenabläufen. Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss. Oldenbourg, München (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 143). ISBN 3-486-26389-7.

METZGER, S. (10.01.2018): Kosten der Mikroschadstoffelimination mit PAK in BW, Aachen, 10.01.2018. Telefonat an D. Montag.

METZGER, S. (2010a): Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser [Verfahrenstechnische, betriebliche und ökonomische Aspekte bei der Entfernung von Spurenstoffen]. Oldenbourg Industrieverl., München. ISBN 9783835632318.

METZGER, S. (2010b): Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser - Verfahrenstechnische, betriebliche und ökonomische Aspekte bei der Entfernung von Spurenstoffen. Oldenburg Industrieverlag, München. ISBN 9783835632318.

METZGER, S., KAPP, H. (2008): Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen VSA–Fachtagung 28. Oktober 2008.

METZGER, S., RÖßLER, A., KAPP, H. (2011): Erweiterung kommunaler Kläranlagen durch eine adsorptive Stufe zur Elimination organischer Spurenstoffe. Optimierung der Pulveraktivkohleabtrennung durch Filtration als Grundlage zur Anlagendimensionierung, Hochschule Biberbach.

METZGER, S., RÖßLER, A., KAPP, H. (2012): Erweiterung des Klärwerks Mannheim um eine Adsorptionsstufe zur Verbesserung der Abwasserreinigung Spurenstoffbericht, Hochschule Biberach. Online verfügbar unter http://www.koms-

bw.de/pulsepro/data/img/uploads/Adsorptionsstufe\_Spurenstoffbericht.pdf, Zugriff am: 23.11.2017.

METZGER, S., RÖßLER, A., TÜRK, J., ANTAKYALI, D., SCHULZ, J., WUNDERLIN, P., MEIER, A. (2015): Status quo der Erweiterung von Kläranlagen um eine Stufe zur gezielten Spurenstoffelimination. wwt Wasserwirtschaft Wassertechnik. 65 (Sondernr.), S. 14–19.

METZGER, S., TJOENG, I. O., RÖßLER, A., SCHWENTNER, G., RÖLLE, R. (2014): Kosten der Pulveraktivkohleanwendung zur Spurenstoffelimination am Beispiel ausgeführter und in Bau befindlicher Anlagen. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall. 61 (11), S. 1029–1037.

MICROPOLL (2017): VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen". Online verfügbar unter https://www.micropoll.ch/it/impiantiprogetti/pak/, Zugriff am: 17.11.2017.

MKULNV NRW (2014): Programm Reine Ruhr - zur Strategie einer nachhaltigen Verbesserung der Gewässer- und Trinkwasserwualität in Nordrhein-Westfalen. Hg. v. MINISTERIUM FÜR KLIMASCHUTZ, UMWELT, LANDWIRTSCHAFT, NATUR- UND VERBRAUCHERSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN. Online verfügbar unter http://www.masterplan-

wasser.nrw.de/fileadmin/user\_upload/Downloads/NRW\_ReineRuhr\_2014.pdf, Zugriff am: 27.11.2017.

MOTER, A., GÖBEL, U. B. (2000): Fluorescence in situ hybridization (FISH) for direct visualization of microorganisms. Journal of microbiological methods. 41 (2), S. 85–112.

NG, A. S., STENSTROM, M. K. (1987): Nitrification in Powdered-Activated Carbon-Activated Sludge Process. Journal of Environmental Engineering. 113 (6), S. 1285–1301. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1987)113:6(1285).

NICOLAU, A., DIAS, N., MOTA, M., LIMA, N. (2001): Trends in the use of protozoa in the assessment of wastewater treatment. Research in Microbiology. 152 (7), S. 621–630. DOI: 10.1016/S0923-2508(01)01241-4.

NOLLET, L. M. L., TOLDRÁ, F. (2011): Safety analysis of foods of animal origin. CRC Press, Boca Raton, FL. ISBN 1439848173.

OBRECHT, J., THOMANN, M., STOLL, J.-M., FRANK, K., FREISLER, P., BOLLER, M., SOBASZKIEWICZ, M. (2015): PAK-Dosierung ins Belebungsverfahren Alternative zur nachgeschalteten Pulveraktivkohleadsorption. Aqua & Gas (2), S. 20–32.

OEKOTOXZENTRUM EAWAG (2017): Qualitätskriterien für organische Spurenstoffe in Oberflächengewässern. Online verfügbar unter

http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/qualitaetskriterienvorschla ege-oekotoxzentrum/, Zugriff am: 23.11.2017.

OKABE, S., KINDAICHI, T., ITO, T. (2004): MAR-FISH An Ecophysiological Approach to Link Phylogenetic Affiliation and In Situ Metabolic Activity of Microorganisms at a Single-Cell Resolution. Microbes Environment. 19 (2), S. 83–98, Zugriff am: 02.08.2017.

OKABE, S., SATOH, H., WATANABE, Y. (1999): In Situ Analysis of Nitrifying Biofilms as Determined by In Situ Hybridization and the Use of Microelectrodes. Applied and Environmental Microbiology. 65 (7), S. 3182–3191, Zugriff am: 02.08.2017.

OLMSTEAD, K. P., WEBER, W. J. (1991): Interactions between microorganisms and activated carbon in water and waste. Chemical Engineering Communications. 108 (1), S. 113–125. DOI: 10.1080/00986449108910954.

PEHL, B., BENDT, T., CLAUSEN, K., LÜBKEN, M., WICHERN, M., BÖRGERS, A., TÜRK, J. (2014): Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser unter Einsatz reaktivierter Pulveraktivkohle aus Trinkwasserwerken Abschlussbericht. Düsseldorf.

PFI (2013): Abscheidung von Mikroschadstoffen auf der KA Minden. Machbarkeitsstudie. Hg. v. STÄDTISCHE BETRIEBE MINDEN. Online verfügbar unter https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx\_mmkresearchprojects/Machbarkeitsstudie.pdf, Zugriff am: 13.11.2017.

PINNEKAMP, J., BOLLE, F.-W., RIßE, H., GREDIGK-HOFFMANN, S., PALMOSWSKI, L., VELTMANN, K., MOUSEL, D., MAUER, C., SIMSHEUSER, C., SCHMITZ, U., ECKERS, S., JAGEMANN, P., THÖLE, D. (2011): Energiebedarf von Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen - Phase I, Abschlussbericht, IV-7-042 600 003 J, Aachen. Online verfügbar unter https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx\_mmkresearchprojects/Abschlussbericht\_ENVELOS.pdf, Zugriff am: 20.11.2017.

PLATZ, S. (2015a): Charakterisierung, Abtrennung und Nachweis von Pulveraktivkohle in der Abwasserreinigung. Univ., Diss.--Stuttgart, 2015. DIV Dt. Industrieverl., München (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 228). ISBN 9783835672970.

PLATZ, S. (2015b): Charakterisierung, Abtrennung und Nachweis von Pulveraktivkohle in der Abwasserreinigung. Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2015. DIV Dt. Industrieverl., München (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 228). ISBN 9783835672970.

RAI, V. R. (2016): Advances in food biotechnology. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, UK, Hoboken, NJ, USA. ISBN 9781118864555.

RÖßLER, A., METZGER, S. (2014): Spurenstoffvorkommen und -entnahme in Kläranlagen mit Aktivkohleanwendung in Baden-Württemberg. KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall. 61 (5), S. 427–435.

RÖßLER, A., METZGER, S. (2015): Untersuchungen zur Spurenstoffelimination mittels simultaner Pulveraktivkohledosierung auf der ARA Schönau Abschlussbericht. Hg. v. KOMPETENZZENTRUM SPURENSTOFFE BADEN-WÜRTTEMBERG, Universität Stuttgart: Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft.

RUHL, A. S., JEKEL, M. (2012): Elution behaviour of low molecular weight compounds in size exclusion chromatography. Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA. 61 (1), S. 32–40.

RUMMLER, M., HARMJANGEN, K. (2014): Möglichkeiten der Elimination prioritärer Stoffe in der Kläranlage Stadtlohn.

SCHADE, M., LEMMER, H. (2002): Charakterisierung von Fadenbakterien zur Bekämpfung von Schaum in Belebungsbecken. Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft, München (Materialien, 104).

SCHILLING, S. (2016): Kläranlage Siegen (mit Anschluss der Kläranlage Weidenau) Machbarkeitsstudie. Hg. v. KLAPP + MÜLLER GMBH. Reichshof.

SCHULZE-HENNINGS, U., MAUS, C., BOEKELS, A. (2017): Machbarkeitsstudie zur Mikroschadstoffelimination auf der zentralen Abwasserbehandlungsanlage (ZABA) Sankt Augustin. Hg. v. SWECO GMBH. Köln.

SCHWENTNER, G. (2012): Tagungsband der 26. Karlsruher Flockungstage Erste Betriebserfahrungen mit einer Aktivkohleadsorptionsanlage zur Entfernung von Spurenstoffen auf der Kläranlage Böblingen-Sindelfingen. Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe, Karlsruhe (Schriftenreihe SWW, 143).

SCHWENTNER, G., KREMP, W., MAURITZ, A., HEIN, A., METZGER, S., RÖßLER, A. (2013): Kosten der weitergehenden Abwasserreinigung mit PAK Teil 2. wwt wasserwirtschaft-wassertechnik (5), S. 28–31. Online verfügbar unter http://www.wwt-online.de/kosten-der-weitergehendenabwasserreinigung-mit-pak-0, Zugriff am: 15.01.2018.

SEVIOUR, R., NIELSEN, P. H. (Hrsg.) (2010): Microbial ecology of activated sludge. IWA Publ, London. ISBN 9781843390329.

SHUKLA, G., VARMA, A. (2011): Soil Enzymology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (Soil Biology, 22). ISBN 3642142257.

SÖLTER, K., WEBER, N. (2000): Die Bedeutung der Säurekapazität auf Kläranlagen, Anwendungsbericht Ch. No 77, Dr. Lange GmbH & Co. KG.

SONTHEIMER, H., CRITTENDEN, J. C., SUMMERS, R. S., FRICK, B. R., FETTIG, J., HÖRNER, G., HUBELE, C., ZIMMER, G. (1988): Activated carbon for water treatment. DVGW-Forschungsstelle Engler-Bunte-Inst. Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe. ISBN 3-922671-20-9.

STOTTMEISTER, U. (2003): Biotechnologie zur Umweltentlastung. 1. Aufl. Aufl. Teubner, Stuttgart (Teubner-Reihe Umwelt). ISBN 3519004127.

STREICHER, J., RUHL, A. S., GNIRß, R., JEKEL, M. (2016): Where to dose powdered activated carbon in a wastewater treatment plant for organic micro-pollutant removal. Chemosphere. 156, S. 88–94.

UBA (2012): Maßnahmen zur Minderung des Eintrags von Humanarzneimitteln und ihrer Rückstände in das Rohwasser zur Trinkwasseraufbereitung Empfehlung des Umweltbundesamtes vom 30.08.2011 nach Anhörung der Trinkwasserkommission des

Bundesministeriums für Gesundheit. Bundesgesundheitsblatt, Gesundheitsforschung, Gesundheitsschutz. 55 (1), S. 143–149. DOI: 10.1007/s00103-011-1388-9.

UBA (2017): Liste der nach GOW bewerteten Stoffe. Online verfügbar unter https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste\_der\_nach\_gow\_bewerteten\_stoffe\_201708\_0.pdf, Zugriff am: 23.11.2017.

UHLENHUT, F. (2013): Mathematische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Nitrifikation in der Simulation Belebungsverfahren, Nitrifikation, Temperaturabhängigkeit, Simulation, Temperaturterme. gwf-Wasser, Abwasser, Zugriff am: 02.08.2017.

VAN KESSEL, M. A. H. J., SPETH, D. R., ALBERTSEN, M., NIELSEN, P. H., OP DEN CAMP, H. J. M., KARTAL, B., JETTEN, M. S. M., LÜCKER, S. (2015): Complete nitrification by a single microorganism. Nature. 528 (7583), S. 555–559. DOI: 10.1038/nature16459.

VIERING, M., RODDE, N., ZANNER, C. (2015): Immobilien- und Bauwirtschaft aktuell - Entwicklungen und Tendenzen Festschrift für Professor Bernd Kochendörfer. Springer Vieweg, Wiesbaden (Leitfaden des Baubetriebs und der Bauwirtschaft). ISBN 9783658088460.

VOGEL, A., PLATZ, S., GADOW, R., STEINMETZ, H. (2015): Nachweis von Aktivkohle im Ablauf von Abwasserbehandlungsanlagen – Aktuelle Verfahren und künftige Möglichkeiten.

VOGEL, H. J., BAUR, S., TRIEBSKORN, R., RÖßLER, A., METZGER, S. (2014): Die Kläranlage Albstadt-Ebingen: 20 Jahre Pulveraktivkohleeinsatz im Vollstrom, Abwassertechnische Besonderheiten und Effizienz für die Elimination von Spurenstoffen. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall. 61 (10), S. 902–907.

Vu, T. T., Vogel, A., Füglein, E., Platz, S., Menzel, U. (2012): Nachweis von Pulveraktivkohle in Abwässern mithilfe der Thermogravimetrie. KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall. 59 (3), S. 208–218. DOI: 10.3242/kae2012.03.003.

WAGNER, M., LOY, A. (2002): Bacterial community composition and function in sewage treatment systems. Current Opinion in Biotechnology. 13 (3), S. 218–227. DOI: 10.1016/S0958-1669(02)00315-4.

WAGNER, M., LOY, A., NOGUEIRA, R., PURKHOLD, U., LEE, N., DAIMS, H. (2002): Microbial community composition and function in wastewater treatment plants. Antonie van Leeuwenhoek. 81, S. 665–680.

WEI, Y., VAN HOUTEN, R. T., BORGER, A. R., EIKELBOOM, D. H., FAN, Y. (2003): Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. Water research. 37 (18), S. 4453–4467. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00441-X.

WILÉN, B.-M., JIN, B., LANT, P. (2003): Impacts of structural characteristics on activated sludge floc stability. Water research. 37 (15), S. 3632–3645. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00291-4.

WILÉN, B.-M., ONUKI, M., HERMANSSON, M., LUMLEY, D., MINO, T. (2008): Microbial community structure in activated sludge floc analysed by fluorescence in situ hybridization and its relation to floc stability. Water research. 42 (8-9), S. 2300–2308. DOI: 10.1016/j.watres.2007.12.013.

WORCH, E. (2010): Programm AdsAna (Version 1.4) Programmdokumentation.

WORCH, E. (2012): Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling. 1. Aufl. Aufl. Walter de Gruyter GmbH Co.KG, s.l. ISBN 978-3-11-024022-1.

Wu, W., Zhang, L., Chen, Y., Liu, W., Tu, Y., Zhou, J. (2014): Interaction between activated carbon and microorganisms in PACT process. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 92 (8), S. 1340–1345. DOI: 10.1002/cjce.21983.

ZHENG, X. (2010): Major Organic Foulants in Ultrafiltration of Treated Domestic Waste¬water and their Removal by Bio-filtration as Pre-treatment. Dissertation, TU Berlin.

ZWICKENPFLUG, B., BÖHLER, M., STERKELE, B., JOSS, A., SIEGRIST, H., TRABER, J., GUJER, W., BEHL, M., DORUSCH, F., HOLLENDER, J. (2010): Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser Abschlussbericht. Online verfügbar unter

https://www.micropoll.ch/fileadmin/user\_upload/Redaktion/Dokumente/01\_Berichte/02\_Tech nische\_Verfahren/03\_Aktivkohle/Eawag\_PAK/2010\_Eawag\_PAK\_Abschlussbericht.pdf, Zugriff am: 02.08.2017.

ZWIRGLMAIER, K. (2005): Fluorescence in situ hybridisation (FISH)--the next generation. FEMS microbiology letters. 246 (2), S. 151–158. DOI: 10.1016/j.femsle.2005.04.015.

Tabelle A 1: Vergleich der Ablaufwerte der Stickstofffraktionen, Mittelwerte

1	0 mg <sub>i</sub>	PAK/IZu	10 mg	<sub>PAK</sub> /I <sub>Zu</sub>	20 mg	J <sub>PAK</sub> /I <sub>Zu</sub>	30 mg	J <sub>PAK</sub> /I <sub>Zu</sub>	30 mg	<sub>IPAK</sub> /I <sub>Zu</sub>	30 mg	<sub>PAK</sub> /I <sub>Zu</sub>
Para-	(	)		l	I	I	11	1.1	Ш	.III	III.	IV
meter	Ref	PAK	Ref	PAK	Ref	PAK	Ref	PAK	Ref	PAK	Ref	PAK
NH₄-N in mg/l	0,23	0,30	0,41	0,48	0,07	0,13	0,09	0,10	0,07	0,14	0,11	0,13
NO <sub>2</sub> -N in mg/l	0,24	0,33	0,21	0,26	0,19	0,24	0,16	0,16	0,11	0,17	0,18	0,29
NO <sub>3</sub> -N in mg/l	10,15	10,34	8,68	8,84	6,34	8,02	7,00	9,19	7,10	9,14	8,61	9,34

Tabelle A 2: Ergebnisse der Vorversuche zur FM-Dosierung der Versuchsdurchgänge 1b und 1c

				FM-Dosierung		
		0 mg <sub>Fe</sub> /l	7,5 mg <sub>Fe</sub> /l	9,0 mg <sub>Fe</sub> /l	10,5 mg <sub>Fe</sub> /l	
Versuchsdurchgang 1b	Filter	hom.	hom	Hom	hom	
Vel	AFS	n.b.	12,9 mg <sub>AFS</sub> /I	14,9 mg <sub>AFS</sub> /l	20,0 mg <sub>AFS</sub> /I	
	1 04-1	0,374 mg <sub>PO4-P</sub> /l				
		4,5 mg <sub>Fe</sub> /l	6,0 mg <sub>Fe</sub> /l	7,5 mg <sub>Fe</sub> /l	9,0 mg <sub>Fe</sub> /l	10,5 mg <sub>Fe</sub> /l
Versuchsdurchgang 1c	Filter	hom hom	hom.	org.	org.	hom.
	AFS	9,8 mg <sub>AFS</sub> /l	10,3 mg <sub>AFS</sub> /l	6,9 mg <sub>AFS</sub> /l	5,1 mg <sub>AFS</sub> /l	8,4 mg <sub>AFS</sub> /l
	PO <sub>4</sub> -P	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle A 3: Verbrauchs- und betriebsgebundene Kosten für eine Ausbaugröße von 100.000 E

Ausbaugröße 100.000 E		imultane -Dosierung	Lahr AFSF		
	Spez. Kosten	Menge	Jahreskosten	Menge	Jahreskosten
Personal	40.000 €/a	0,5	20.000€	1	40.000€
Wartung und Instandhaltung	0,5 % von Invest		2.110€		21.053€
Betriebsgebundene Kosten (Summe)			22.110 €		61.053 €
Energiekosten	0,15 €/kWh	44.000 kWh	6.600€	227.000 kWh	34.050 €
		10 g/m³	109.800 €	10 g/m³	93.330€
		15 g/m³	164.700 €	15 g/m³	139.999 €
		20 g/m³	219.600 €		
		25 g/m³	274.500 €		
PAK-Kosten	1,8 €/m³	30 g/m³	329.400 €		
		35 g/m³	384.300 €		
		40 g/m³	439.200 €		
		45 g/m³	494.100 €		
		50 g/m³	549.000€		
Flockungshilfsmittel	4.000 €/t	0,4 g/m³	9.760 €	0,4 g/m³	8.296 €
		10 g/m³	25.139€	10 g/m³	21.368 €
		15 g/m³	36.600 €	15 g/m³	31.110€
		20 g/m³	47.321 €		
Fata annua sala atau		25 g/m³	57.303€		
Entsorgungskosten (TS = 33 %)	80 €/m³	30 g/m³	66.545 €		
(10 - 00 70)		35 g/m³	75.048 €		
		40 g/m³	82.812€		
		45 g/m³	89.836 €		
		50 g/m <sup>3</sup>	96.121 €		
		10 g/m³	151.299 €	10 g/m³	157.044 €
		15 g/m³	217.660 €	15 g/m³	213.451 €
		20 g/m³	283.281 €		
<b>.</b>		25 g/m³	348.163 €		
Verbrauchsgebundene Kosten (Summe)		30 g/m³	412.305 €		
, , ,		35 g/m³	475.708 €		
		40 g/m³	538.372 €		
		45 g/m³	600.296 €		
		50 g/m <sup>3</sup>	661.481 €		

Tabelle A 4: Verbrauchs- und betriebsgebundene Kosten für eine Ausbaugröße von 250.000 E

Ausbaugröße 250.000 E		imultane -Dosierung	Böblingen-Sindelfingen AFSF		
Spez. Koster		Menge	Jahreskosten	Menge	Jahreskosten
Personal	40.000 €/a	0,5	20.000€	1	40.000 €
Wartung und Instandhaltung	0,5 % von Invest		3.075€		16.050€
Betriebsgebundene Kosten (Summe)			23.075€		56.050 €
Energiekosten	0,15 €/kWh	44.000 kWh	6.600€	206.000 KWh	30.900€
	1,8 €/m³	10 g/m³	261.000€	10 g/m³	219.600 €
		15 g/m³	391.500 €	15 g/m³	329.400 €
PAK-Kosten		20 g/m³	522.000€		
FAR-ROSIEII		25 g/m³	652.500 €		
		30 g/m³	783.000 €		
		35 g/m³	913.500 €		
Flockungshilfsmittel	4.000 €/t	0,4 g/m³	23.200€	0,4 g/m³	19.520 €
	80 €/m³	10 g/m³	59.758€	10 g/m³	50.279 €
		15 g/m³	87.000€	15 g/m³	73.200 €
Entsorgungskosten		20 g/m³	112.485 €		
(TS = 33 %)		25 g/m³	136.212€		
		30 g/m³	158.182 €		
		35 g/m³	178.394 €		
		10 g/m³	350.558 €	10 g/m³	320.299 €
		15 g/m³	508.300 €	15 g/m³	453.020 €
Verbrauchsgebundene		20 g/m³	664.285 €		
Kosten (Summe)		25 g/m³	818.512 €		
		30 g/m³	970.982 €	]	
		35 g/m³	1.121.694 €		