

**Abschlussbericht
(Kurzfassung)**

**zum Forschungsvorhaben
„Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen durch den Einsatz
der Membrantechnik“**

(„MIKROMEM“)

AZ IV-7-042 600 001G

Vergabenummer 08/058.1

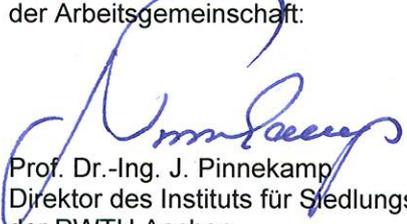
**Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen:
Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen
Reinigungsverfahren**

gerichtet an das

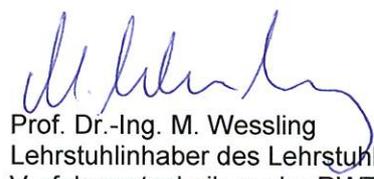
**Ministerium für Klimaschutz, Umwelt,
Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen**



Aachen, den 19.9.2012
Bevollmächtigter Vertreter
der Arbeitsgemeinschaft:


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

Aachen, den 18.9.2012
Projektleiter:


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

Projektteam



Autorenverzeichnis (der Langfassung)

Autor	bearbeitetes Kapitel (inkl. dazu gehörender Anhang)
Herr (AVT)	1, 2.1.1, 3.1, 3.2, 3.4.1, 4.1, 4.3.1, 5
Hochstrat (FHNW)	2.2.4, 2.3.2, 3.3.2, 3.4.3, 4.2.2, 4.3.3, 5
Hommes (FHNW)	2.2.4, 3.3.2, 4.2.2
Kazner (AVT)	1, 2.1, 4.3.1, 5
Löwenberg (FHNW)	2.2.4, 2.3.2, 3.3.2, 3.4.3, 4.2.2, 4.3.3, 5
Malms (ISA)	2.2.1, 2.2.2, 2.2.3, 3.3.1, 4.2.1, 5
Panglisch (IWW)	2.3.1, 3.4.2, 4.3.2, 5
Schumacher (ISA)	2.2.1, 2.2.2, 2.2.3
Tatzel (IWW)	2.3.1, 3.4.2, 4.3.2, 5
Wintgens (FHNW)	2.2.4, 2.3.2, 3.3.2, 3.4.3, 4.2.2, 4.3.3, 5
Yüce (AVT)	1, 2.1.1, 3.1, 3.2, 3.4.1, 4.1, 4.3.1, 5

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole	III	
1	Veranlassung und Projektziele.....	1
2	Versuchsbeschreibung und Ergebnisdarstellung.....	2
2.1	AP1: Nanofiltration zur Ablaufbehandlung	3
2.1.1	AP1a: Direkte Nanofiltration.....	3
2.1.2	AP1b: MBR-NF	5
2.2	AP2: Optimierter Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen.....	6
2.2.1	AP2a: Prozessoptimierung MBR.....	6
2.2.2	AP2b: Bioaugmentation in Verbindung mit MBR-Technik.....	9
2.3	AP3: Kombination Adsorption und poröse Membranen	12
2.3.1	AP3a: PAK-MBR.....	12
2.3.2	AP3b: PAK-MF	18
2.3.3	AP3c: Spezifische Adsorption mit molekular geprägten Polymeren	21
3	Fazit	22
4	Literaturverzeichnis	24

Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole

Abkürzung	Erläuterung
AP	Arbeitspaket
BPA	Bisphenol A
BTA	Benzotriazol
B _{TS}	Schlammbelastung
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (Index hom für homogenisiert)
CBZ	Carbamazepin
Da	Dalton (Einheit für Molmasse der Membrantrenngrenze)
DCF	Diclofenac
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
DIATR	Amidotrizoessäure (diatrizoic acid)
E	Einwohner
EDC	Endokrin wirksamer Stoff (endocrine disrupting chemical)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure (Komplexbildner)
EW	Einwohnerwerte
GAK	granulierte Aktivkohle
GKW	Gruppenklärwerk
HRT	Hydraulische Verweilzeit (hydraulic retention time)
KA	Kläranlage
MBR	Membranbioreaktor
MET	Metoprolol
MF	Mikrofiltration
MIP	Molekular geprägte Polymere (molecularly imprinted polymer)
n	Anzahl der Probenahmen
NIP	Nicht geprägte Polymere (Non-Imprinted Polymer)
NF	Nanofiltration
PAK	Pulveraktivkohle
PFOA	Perfluorooctansäure (Perfluoriertes Tensid)
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure (Perfluoriertes Tensid)
PFT	Perfluorierte Tenside
RA	Ritalinsäure (ritalinic acid)
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient
SMX	Sulfamethoxazol (Antibiotikum)
TCPP	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (Flammschutzmittel)
TS	Trockensubstanz
TTNP3	Sphingomonas sp. Stamm TTNP3

1 Veranlassung und Projektziele

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

1. Analyse der Möglichkeiten des Spurenstoffrückhalts mittels dichter Membranverfahren durch:
 - a. Nanofiltration im Ablauf von konventionellen Kläranlagen: **direkte NF**
 - b. Nanofiltration im Ablauf von MBR-Anlagen: **MBR-NF**
2. Analyse der Möglichkeiten für einen verbesserten biologischen Spurenstoffabbau im Membranbelebungsverfahren durch:
 - a. Untersuchung der für die Spurenstoffelimination optimalen Prozessbedingungen: **Prozessoptimierung MBR**
 - b. Untersuchung der Möglichkeiten zur gezielten Steigerung des Spurenstoffabbaus durch Zugabe von spezialisierten Bakterienstämmen: **Bioaugmentation**
3. Analyse der Möglichkeiten des Spurenstoffrückhalts durch poröse Membranen in Kombination mit Adsorbentien bei den folgenden Verfahrenskombinationen:
 - a. Pulveraktivkohle in Kombination mit dem Membranbelebungsverfahren: **PAK-MBR**
 - b. Pulveraktivkohle und Mikro-/Ultrafiltration nach konventioneller Belegung und Nachklärung: **PAK-MF**
 - c. Verbesserung des Spurenstoffrückhalts durch spezifische Adsorbentien: **molekular geprägte Polymere**
4. Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten unter anwendungsnahen Prozessbedingungen
5. Analyse der Prozessbedingungen für die Minimierung von Membranfouling und Energiebedarf für den Einsatz von Membranverfahren

Das Projekt setzt sich aus zwei Projektphasen zusammen, wobei der vorliegende Abschlussbericht die Ergebnisse der ersten Phase des Projektes umfasst.

2 Versuchsbeschreibung und Ergebnisdarstellung

Die Untersuchungen im Rahmen des Projekts MIKROMEM gliedern sich in sieben Arbeitspakete, die den drei Themengebieten „dichte Membranen“, „gesteigerter biologischer Abbau in MBR“ und „Kombination poröser Membranen mit Adsorbentien“ zugeordnet werden können. Der Versuchsmaßstab reicht von Laborversuchen bis zu großtechnischen Versuchen. Tabelle 2-1 gibt einen Überblick über die Arbeitspakete mit Angabe der bearbeitenden Projektpartner sowie des Versuchsorts.

Tabelle 2-1: Überblick über die Versuche

Arbeitspaket	Versuch	Maßstab	Ort	Projektpartner
1a	Direkte NF	Pilot	KA Aachen-Soers	AVT
1b	MBR-NF	Pilot	GKW Kaarst-Nordkanal	AVT, EV
2a	Prozessoptimierung MBR	Großtechnik	KA Xanten-Vynen	ISA, LINEG
2b	Bioaugmentation	Labor	Basel	FHNW
3a	PAK-MBR	Pilot	GKW Kaarst-Nordkanal	AVT, EV
		Halbtechnik	KA Seelscheid	AV, AVT
3b	PAK-MF	Pilot	KA Moers-Gerdt	IWW, LINEG
3c	Molekular geprägte Polymere	Labor	Basel	FHNW

Die untersuchten Zielsubstanzen für organische Spurenstoffe sind in Tabelle 2-2 aufgelistet. Je nach Versuch wurde das gesamte Spektrum der genannten organischen Spurenstoffe betrachtet oder nur ein Auswahl davon. Die jeweils verwendeten Analysemethoden sind der Langfassung des Abschlussberichts zu entnehmen. Die Ergebnisse der zusätzlich untersuchten Standardparameter wie CSB (chemischer Sauerstoffbedarf), DOC (gelöster organischer Kohlenstoff), SAK (spektraler Absorptionskoeffizient) sind dort ebenfalls zu finden.

Tabelle 2-2: Liste der untersuchten Leitparameter für organische Spurenstoffe

Stoffgruppe	Leitparameter	Abkürzung
Antiepileptika	Carbamazepin	CBZ
Nichtopioid-Analgetika	Diclofenac	DCF
Betablocker	Metoprolol	MET
Antibiotika	Sulfamethoxazol	SMX
Korrosionsschutzmittel	Benzotriazol	BTA
Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoesäure	DIATR
EDCs	Bisphenol A	BPA
PFT	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat	T CPP
Phosphororganische Verbindungen	Perfluoroctansulfonsäure Perfluoroctansäure	PFOS PFOA
Komplexbildner	Ethylendiamintetraessigsäure	EDTA

2.1 AP1: Nanofiltration zur Ablaufbehandlung

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

2.1.1 AP1a: Direkte Nanofiltration

Auf der kommunalen Kläranlage Aachen-Soers des Wasserverbands Eifel-Rur (Ausbaugröße 458.300 EW) wurde ein Teilstrom des KA-Ablaufs nach Sandfilter mit einer direkten Nanofiltration behandelt (Hersteller: DOW-Filmtech, Typ: NF90-400, Fläche: 37 m², Material: Polyamid). Abgesehen von einer Vorfiltration mit einem 100 µm-Kunststoffmaschenfilter fand keine Vorbehandlung des KA-Ablaufs statt. Die Nanofiltration wurde mit einem Cross-Flow-Volumenstrom von 12 m³/h (Maximalwert laut Hersteller 15,9 m³/h) bei flächenspezifischen Permeatflüssen von 5–12 l/(m²·h) und Ausbeuten von 45–88 % betrieben. Die Probenahmen von Nanofiltrationszulauf, -permeat und -konzentrat für Analysen auf organische Spurenstoffe erfolgten als korrespondierende mengenproportionale 24-Stunden-Mischproben.

Im Versuchsbetrieb mit 75 % Permeatausbeute und einem flächenspezifischen Permeatfluss von 12 l/(m²·h) konnten größtenteils Rückhalte für organische Spurenstoffe von > 90 % be-

obachtet werden (Tabelle 2-3). PFOA und PFOS lagen in Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze vor. Auffällig sind die negativen Rückhalte von Benzotriazol, Bisphenol A und EDTA. Eventuell sind diese auf Verunreinigungen im Rahmen der einmaligen Probenahme zurückzuführen, zumal aufgrund von Literaturwerten höhere Eliminationen zu erwarten waren.

Tabelle 2-3: Anlagerrückhalte, Feed- und Permeatkonzentrationen für direkte Nanofiltration des Ablaufs der KA Aachen-Soers

Substanz	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol	Benzotriazol	Amidotrizoesäure	Bisphenol A	PFOS	PFOA	TCPP	EDTA
Rückhalt [%]	98,7	99,2	96,8	>98,2	-6,3	>99,7	-19,9	n.b.	>50	92,3	-71,1
Feed [µg/l]	1,02	0,72	0,85	0,28	0,94	7,75	2,49	<0,01	0,02	1,87	4,91
Permeat [µg/l]	0,013	0,006	0,027	<0,005	0,995	<0,020	2,981	<0,010	<0,010	0,143	8,430

ca. 75 % Ausbeute, 12 l/(m²·h), Versuchsphase A1, n = 1, n.b.: nicht bestimmbar, da die Zulaufkonzentration bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze lag

Die hohen Rückhalte für Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol sowie die geringen Rückhalte für Benzotriazol wurden in weiteren Versuchseinstellungen bestätigt (Tabelle 2-4).

Tabelle 2-4: Mittelwerte für Membran- und Anlagerrückhalte sowie Permeatkonzentrationen der direkten Nanofiltration des Ablaufs der KA Aachen-Soers

Substanz	Carbamazepin	Diclofenac	Sulfamethoxazol	Benzotriazol
Anlagerrückhalt A2 [%]	98,8	> 99,3	99,0	22,9
Anlagerrückhalt A4 [%]	97,2	> 98,4	> 97,8	17,4
Membranrückhalt A2 [%]	99,4	> 99,7	99,5	50,1
Membranrückhalt A4 [%]	99,2	> 99,3	> 99,4	42,8
Permeatkonz. A2 [µg/l]	0,010	< 0,008	0,004	4,027
Permeatkonz. A4 [µg/l]	0,022	< 0,009	< 0,005	2,546

Versuchseinstellungen der Versuchsphasen A2 und A4 siehe Bild 2-1, n = 2 in Phase A2, n = 3 in Phase A4

Der Anlagenrückhalt bezieht die NF-Permeatkonzentration auf die NF-Zulaufkonzentration, wohingegen sich der Membranrückhalt auf die deutlich höhere Konzentration im NF-Konzentrat bezieht.

Wie an der teilweise ansteigenden Permeabilitätskurve in Bild 2-1 während der Phasen A2 und A4 zu sehen ist, kann das untersuchte Nanofiltrationsmodul nachhaltig bei einem Permeatflux von mindestens $5 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und einer Ausbeute von 50 % betrieben werden. Diese sehr konservativen Betriebsbedingungen sind in Beziehung auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens jedoch von erheblichem Nachteil.

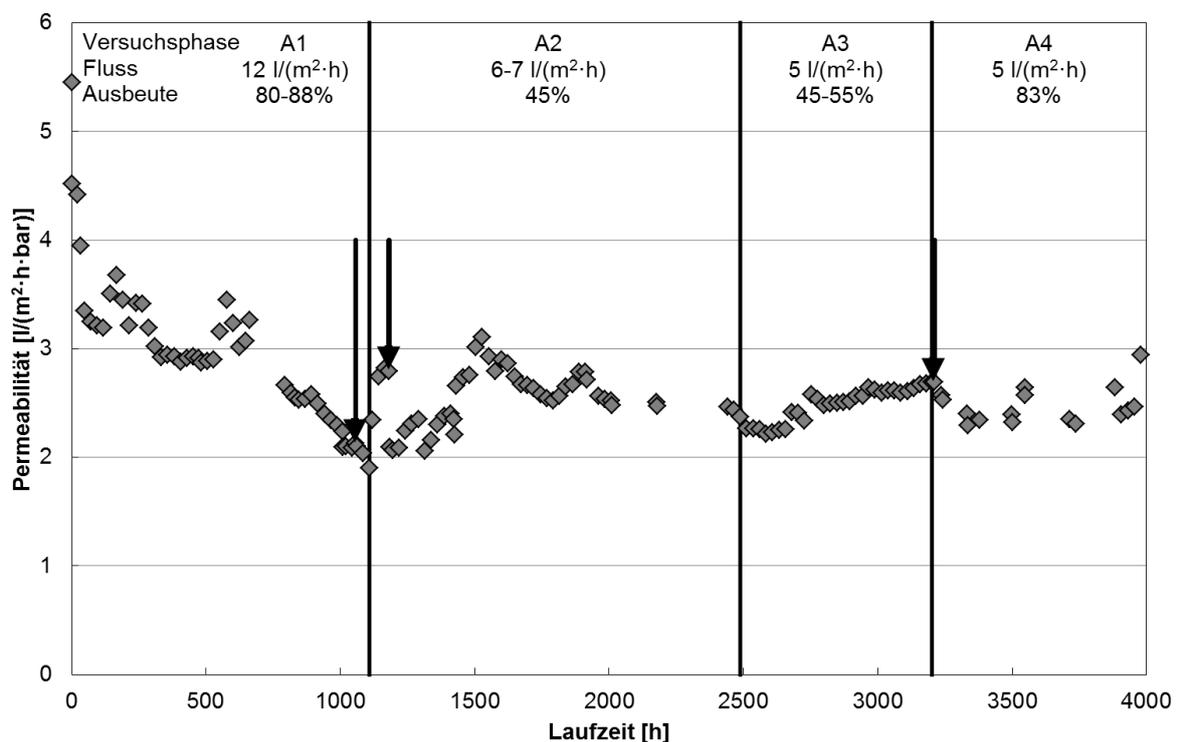


Bild 2-1: Permeabilitätsverlauf (nicht temperaturkorrigiert) während direkter Nanofiltration des Ablaufs der KA Aachen-Soers, Pfeile markieren Membranreinigungen

2.1.2 AP1b: MBR-NF

Das UF-Permeat eines MBR im Pilotmaßstab (identisch mit Versuchs-MBR in AP3a PAK-MBR, Standort: GWK Kaarst-Nordkanal des Ertfverbands) wurde mittels Nanofiltration weitergehend aufbereitet. In der ersten Projektphase wurde der NF-Betrieb zunächst ohne Konzentratbehandlung untersucht. Die eingesetzte NF-Membran entspricht derjenigen in AP1a (DOW Filmtec NF90). Das verwendete Modul NF90-4040 besitzt eine aktive Membranfläche von $7,62 \text{ m}^2$. Die Beschickung der NF-Anlage mit MBR-Permeat erfolgte diskontinuierlich. Die Nanofiltration wurde mit fest eingestelltem Fluss betrieben (Permeatausbeute: 50 %,

flächenspezifischer Permeatfluss: $2,6 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, Cross-Flow-Volumenstrom: $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$, maximaler Cross-Flow-Volumenstrom laut Hersteller: $3,6 \text{ m}^3/\text{h}$.

Die Membranrückhalte für organische Spurenstoffe zeigten ähnliche Werte wie die Versuche zur direkten Nanofiltration. In Tabelle 2-5 sind die Konzentrat- und Permeatkonzentrationen sowie die Membranrückhalte dargestellt. Die im Vergleich zu AP1a (direkte Nanofiltration) teilweise deutlich niedrigeren Feedkonzentrationen können einerseits auf die unterschiedlichen Anlagenstandorte zurückzuführen sein, lassen sich andererseits aber auch damit erklären, dass die Versuche während einer Zudosierung von PAK in den MBR erfolgte. Trotz der niedrigeren Membranrückhalte wird bestätigt, dass Benzotriazol durch Nanofiltration nur schlecht zurückgehalten wird während Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol soweit zurückgehalten werden, dass die Permeatkonzentrationen sicher unter dem häufig als Grenzwert diskutierten Orientierungswert von 100 ng/l liegen.

Tabelle 2-5: Mittelwerte für Membranrückhalte sowie Konzentrat- und Permeatkonzentrationen der Nanofiltration des MBR-Permeats der Pilotanlage auf dem GWK Kaarst-Nordkanal

Substanz	Carbamazepin	Diclofenac	Sulfamethoxazol	Benzotriazol
Membranrückhalt [%]	96,7	98,9	97,3	21,6
Feedkonz. [$\mu\text{g/l}$]	0,147	0,915	0,155	1,701
Konzentratkonz. [$\mu\text{g/l}$]	0,317	2,032	0,363	2,089
Permeatkonz. [$\mu\text{g/l}$]	0,011	0,023	0,009	1,658

ca. 50 % Ausbeute, ca. $2,6 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $n = 3$, Feedkonzentrationen sind Richtwerte da es sich um 24-Stunden-Mischproben des MBR-Permeats handelt, während bei den NF-Versuchen Stichproben genommen werden mussten

Aufgrund der geringen Permeatausbeute von 50 % und des sehr geringen flächenspezifischen Permeatflusses von $2,6 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ wurde kein nennenswerter Permeabilitätsverlust der Membran über die Versuchsdauer von sechs Wochen beobachtet.

2.2 AP2: Optimierter Abbau von Spurenstoffen in MBR-Anlagen

2.2.1 AP2a: Prozessoptimierung MBR

Die Untersuchungen zur Prozessoptimierung von MBR werden an der Kläranlage Xanten-Vynen (Größenklasse 2, Mischwasser) der LINEG durchgeführt. Das kommunal geprägte Abwasser enthält keine Krankenhausabwässer. Im Jahr 2005 wurde die konventionelle Kläranlage (Ausbaugröße: 3.000 E, Umlaufgraben mit vorgeschalteter Rechenanlage, Sandfang, Nachklärbecken) durch einen Membranbioreaktor mit Plattenmodulen der Firma A3

und einer Kapazität von ca. 2.000 EW erweitert. Durchschnittlich werden aktuell etwa 40 % des Gesamtzulaufs zur KA Xanten-Vynen im MBR behandelt.

Der zweistraßige MBR besteht aus zwei unabhängig zu betreibenden Doppelstockcontainer-einheiten mit je 100 m³ Belebungsbeckenvolumen. Nach der vorgeschalteten Denitrifikation folgen in der Nitrifikationsstufe 24 Membranfiltrationsmodule (je sechs Doppelstockeinheiten pro Straße). Straße 1 (Gesamtmembranfläche: 851 m²) verfügt über acht Mikrofiltrationsmodule (Typ: Maxflow M65/M70, Membranmaterial: Polyvinylidenfluorid (PVDF), Porenweite: 0,2 µm), zwei Ultrafiltrationsmodule (Typ: Maxflow U70, Membranmaterial: Polyethersulfon (PES), Trenngrenze: 150 kDa) sowie zwei Ultrafiltrationssondermodule. In Straße 2 (Gesamtmembranfläche: 815 m²) sind sechs Maxflow M65/M70 sowie sechs Maxflow U70 installiert. Drei automatische Probenehmer lieferten mengenproportionale 24-Stunden-Mischproben. Zur Bewertung der Elimination durch Adsorption an den belebten Schlamm wurden Stichproben des belebten Schlammes analysiert. Tabelle 2-6 gibt eine Übersicht über das Versuchsprogramm.

Tabelle 2-6: Betriebszustände während der Versuchsphasen 1 bis 3

	Versuchsphase 1		Versuchsphase 2		Versuchsphase 3	
	Straße 1	Straße 2	Straße 1	Straße 2	Straße 1	Straße 2
TS _{BB} [g/l]	16	8	16	8	12	12
HRT [h]	HRT 1 = HRT 2		HRT 1 < HRT 2		HRT 1 < HRT 2	
B _{TS} [kg BSB ₅ /(kg TS·d)]	B _{TS,S1} < B _{TS,S2}		B _{TS,S1} = B _{TS,S2}		B _{TS,S1} > B _{TS,S2}	

In Versuchsphase 1 betrug die Schlammbelastung B_{TS,S1} in Straße 1 (TS_{BB,1} = 16 g/l) 0,022 kg BSB₅/(kg TS·d) und das rechnerische Schlammalter lag bei 45 Tagen. In Straße 2 (TS_{BB,S2} = 8 g/l) ergab sich die Schlammbelastung B_{TS,S2} zu 0,045 kg BSB₅/(kg TS·d) und ein rechnerisches Schlammalter von 34 Tagen.

Aufgrund erheblicher Störungen im Anlagenbetrieb konnten die Versuchsphasen 2 und 3 nicht im vorgesehenen Zeitrahmen durchgeführt werden, weshalb die Versuchsergebnisse zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichts noch nicht vorlagen. In Bild 2-2 sind die Analyseergebnisse der Versuchsphase 1 (Mittelwerte) dargestellt. Die Bestimmungsgrenze der untersuchten organischen Spurenstoffe betrug 10 ng/l, für EDTA abweichend 100 ng/l. Für die Stoffe Sulfamethoxazol, Bisphenol A, PFOA und EDTA wurden in Straße 1 (geringe Schlammbelastung, hohes Schlammalter) geringfügig niedrigere Ablaufkonzentrationen analysiert als in Straße 2. Bei Sulfamethoxazol und EDTA ist der Unterschied zwischen beiden Ablaufwerten am deutlichsten (vgl. Tabelle 2-7).

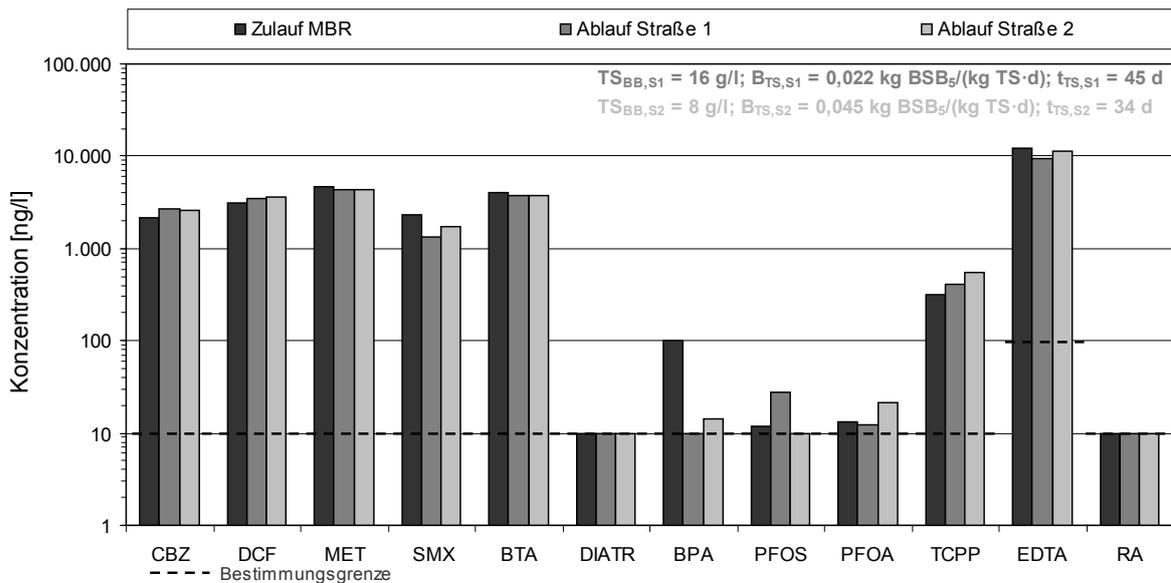


Bild 2-2: Analysergebnisse der Versuchsphase 1, n = 3

Tabelle 2-7 stellt die Mittelwerte der ermittelten Eliminationsgrade zusammenfassend dar. Die vergleichsweise hohe Elimination in Straße 1 stellt einen Widerspruch zu den Angaben der Literatur dar, da EDTA generell als nicht biologisch abbaubar gilt (BERNHARD et al., 2006; DE WEVER et al., 2007; KNEPPER et al., 2005). Sowohl Carbamazepin als auch Diclofenac werden in MBR und kommunalen Kläranlagen kaum abgebaut (IVASHECHKIN, 2006; RADJENOVIC et al., 2009; REIF et al., 2008; ZÜHLKE, 2004). In Versuchsphase 1 wurden höhere Konzentrationen im Ablauf beider Straßen als im Zulauf ermittelt. Nach ZÜHLKE (2004) und PINNEKAMP et al. (2009) könnte dieser Effekt auf der Rückbildung des Carbamazepins aus reversiblen Konjugaten basieren.

Tabelle 2-7: Elimination während der Versuchsphase 1, n = 3

Substanz	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol	Benzotriazol	Amidotrizoesäure	Bisphenol A	PFOS	PFOA	TCPP	EDTA	Ritalinsäure
Elimination Straße 1 [%]	-23,9	-9,5	7,5	43,1	5,7	n.b.	> 90,2	-138,7	7,2	-28,7	21,8	n.b.
Elimination Straße 2 [%]	-16,5	-14,1	7,4	26,5	6,9	n.b.	86,1	> 15,0	-61,3	-77,7	5,5	n.b.

n.b.: nicht bestimmbar, da die Zulaufkonzentrationen bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen

Die Eliminationsgrade von Metoprolol und Benzotriazol unterschieden sich in Straße 1 und Straße 2 nicht signifikant. Die Stoffe Amidotrizoesäure sowie Ritalinsäure lagen im Zu- und Ablauf bei allen drei Beprobungen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Bisphenol A wurde mit einer Ausnahme stets bis unterhalb der Bestimmungsgrenze eliminiert. Die Konzentrationen von PFOA und PFOS im Zulauf lagen meist unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die höheren Ablaufkonzentrationen für PFOA in Straße 2 (22 ng/l) und PFOS in Straße 1 (28 ng/l) liegen vermutlich in der analytischen Messunsicherheit begründet. TCPP konnte im MBR nicht eliminiert werden. Die Ablaufkonzentrationen lagen über den Zulaufkonzentrationen. BERNHARD et al. (2006) konnten in ihren Untersuchungen Eliminationen zwischen 0 % und 25 % im MBR bzw. 0 % und 35 % in einer konventionellen Kläranlage ermitteln. Daraus lässt sich schließen, dass ein erhöhtes Schlammalter im MBR keinen positiven Effekt auf die Elimination der Substanz hat.

Die Sorption von Spurenstoffen an den belebten Schlamm ist stark substanzabhängig und spielt für polare Substanzen eine eher untergeordnete Rolle (SEDLAK UND PINKSTON, 2001; FAHLENKAMP et al., 2008). Bei Vergleich der Konzentrationen von Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol, Benzotriazol und Bisphenol A im belebten Schlamm der beiden MBR-Straßen sind keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Straßen zu verzeichnen. Die Konzentrationen von Amidotrizoesäure und Ritalinsäure lagen unter der Bestimmungsgrenze.

2.2.2 AP2b: Bioaugmentation in Verbindung mit MBR-Technik

Die Untersuchungen zur Bioaugmentation zielen darauf ab, den verbesserten Abbau von Bisphenol A (BPA) innerhalb eines MBRs zu untersuchen. Bisphenol A ist als Substanz mit endokriner Wirkung bekannt, die im Ablauf kommunaler Kläranlagen in relevanten Konzentrationen gefunden wird. Zum gezielten Abbau von Bisphenol A wird der *Sphingomonas sp.* Stamm TTNP3 (im weiteren TTNP3 genannt) eingesetzt. TTNP3 ist ein aus Belebtschlamm isolierter Bakterienstamm, der als Reinkultur zur Verfügung steht (TANGHE et al., 1999). Dieser Organismus wurde bereits in vorherigen Studien erfolgreich zur Bioaugmentation eingesetzt (CIRJA et al., 2006, verbesserter Abbau von Nonylphenol-Verbindungen).

Im Rahmen des Projektes wurden einerseits Batch-Versuche mit einmaliger Dosierung von TTNP3 in Belebtschlamm und andererseits kontinuierliche Versuche in einem MBR im Labormaßstab mit wiederholter Dosierung durchgeführt. In allen Versuchen wurde radioaktiv markiertes ¹⁴C-Bisphenol A eingesetzt, wodurch sehr niedrige Konzentrationen quantitativ erfasst werden können und eine vollständige Massenbilanzierung über alle Kompartimente (Belebtschlamm, Flüssigphase, Permeat, Gasphase) möglich wird.

Batch-Versuche

In den Batch-Versuchen betrug die eingesetzte Bisphenol A-Konzentration 87 µg/l (Mischung aus Bisphenol A, [Ring ^{14}C (U)] und ^{12}C -Bisphenol A im Verhältnis 1/10). Es wurden ein Testansatz mit Belebtschlamm der kommunalen Kläranlage Birs in Birsfelden (Kanton Basel-Landschaft, Schweiz, Schlammalter 10 Tage) sowie ein Kontrollansatz mit gleichem Belebtschlamm ohne Bioaugmentation und ein Kontrollansatz mit TTNP3 in Phosphatpuffer ohne Belebtschlamm untersucht. Die Ergebnisse für die verschiedenen Ansätze der Batch-Versuche sind als die in der Abluft der Batch-Reaktoren kumulierte Radioaktivität in Bild 2-3 dargestellt. Die gemessene Radioaktivität in der Gasphase stammt ausschließlich aus der Mineralisierung des radioaktiv markierten Bisphenol A.

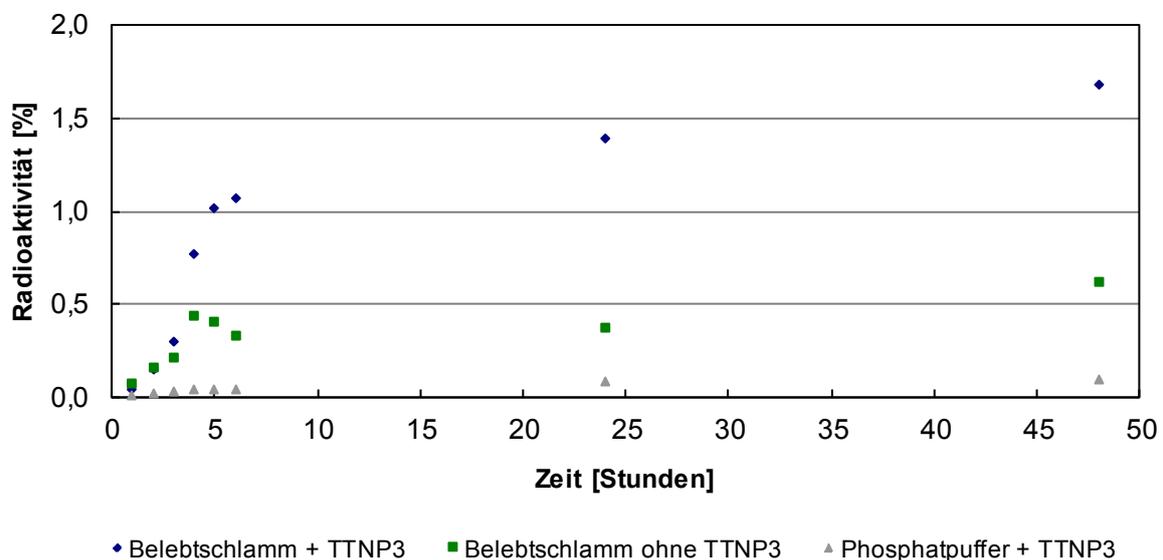


Bild 2-3: Ergebnisse der Radioaktivitätsmessung in der Gasphase der Batch-Versuche (über die Zeit summiert) ¹

Im Versuchsansatz mit TTNP3-bioaugmentiertem Belebtschlamm wurde doppelt so viel Radioaktivität wiedergefunden, wie im Ansatz ohne TTNP3-Dosierung, während die Inkubation von TTNP3 in Phosphatpuffer zu fast keiner Mineralisierung führte. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Abbau von Bisphenol A durch TTNP3 über einen Co-Metabolismus erfolgt. Insgesamt ist die in diesem Versuchsansatz ermittelte Mineralisierung mit maximal 1,75 % sehr niedrig.

¹ Schwankungen der Messwerte im Ansatz „Belebtschlamm ohne TTNP3“ beruhen auf etwaigen Messungenauigkeiten aufgrund der geringen Aktivitäten sowie möglicher Verdunstung und Tröpfchenbildung in der CO₂-Falle oberhalb des Flüssigkeitsstandes.

Kontinuierliche Versuche im MBR

Kontinuierliche Versuche zur Bioaugmentation wurden in einem Labor-MBR mit 1,1 l Füllvolumen mit synthetischem Abwasser nach DIN ISO 11733 durchgeführt. Der Feststoffgehalt des Belebtschlammes betrug 11 g/l. Die Membran (Hersteller: Microdyn Nadir, Fläche: 40 cm², Material: Polyvinylidenfluorid (PVDF), Porengröße: 0,2 µm) wurde jeweils nach 300 Sekunden Filtration bei 2,9 ml/min für 60 Sekunden mit 4 ml/min zurückgespült. Die Abbauleistung im MBR wurde über einen Zeitraum von 33 Tagen regelmäßig überwacht. Nach einer Einlaufzeit von 60 Tagen (= doppeltes Schlammalter) wurden 82 µg ¹⁴C-Bisphenol A zudosiert. Nach weiteren 30 Minuten wurde der Reaktor mit 100 mg Trockengewicht TTNP3 als aufkonzentrierte Frischkultur, deren Vitalität und Bisphenol A-Abbaufähigkeit zuvor getestet wurden, inokuliert. Diese Inokulation wurde nach 48, 72, 96 und 120 Stunden wiederholt. Um flüchtige radioaktive Moleküle in der Radioaktivitätsbilanz mit einbeziehen zu können, wurde die Abluft des MBR in drei aneinandergereihten Gaswaschflaschen mit Absorptionslösungen aufgefangen. In regelmäßigen Abständen wurden Proben des suspendierten Feststoffes, des Permeats und der Absorptionslösungen genommen und mittels Flüssig-Szintillation analysiert. Die Kontrollversuche zum Bisphenol A-Abbau ohne TTNP3 waren vor den Bioaugmentationsversuchen im gleichen Reaktor durchgeführt worden.

Die Permeate des bioaugmentierten und des Kontrollreaktors wurden hinsichtlich der über die Zeit kumulierten Radioaktivität untersucht (vgl. Bild 2-4).

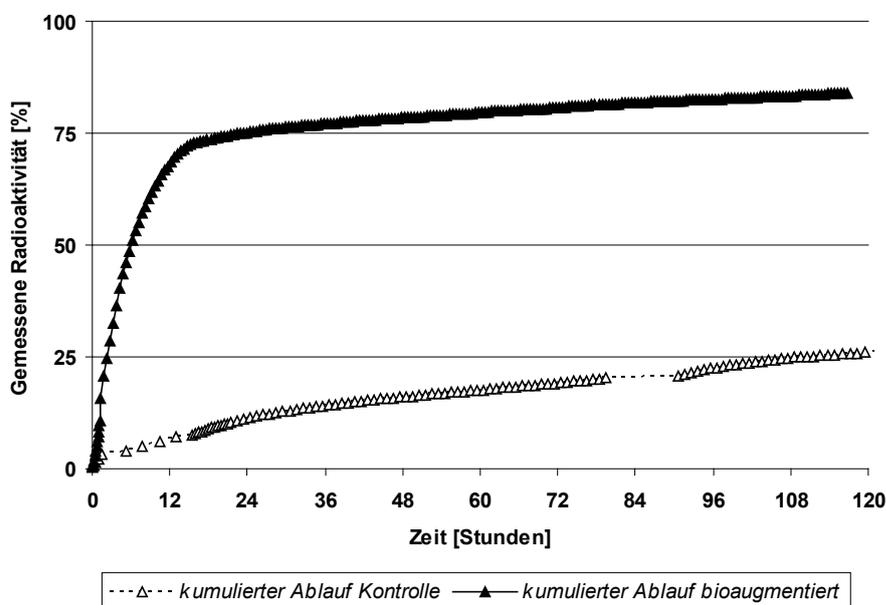


Bild 2-4: Nachgewiesene Radioaktivität im Ablauf des bioaugmentierten Reaktors und des Kontrollreaktors

Im bioaugmentierten Reaktor zeigt sich ein schneller Anstieg der Radioaktivität im MBR-Permeat, während im Kontrollreaktor zunächst mehr Radioaktivität im Reaktor verbleibt. Dies ist durch die Bildung von polaren Abbauprodukten im bioaugmentierten MBR zu erklären, die leichter aus dem MBR ausgewaschen werden als Bisphenol A selbst. Es wurden insgesamt fünf dieser Abbauprodukte oder Metaboliten nachgewiesen. Eine Stunde nach der TTNP3-Dosierung erschien das erste Abbauprodukt im MBR-Permeat. Nach sechs Stunden konnten 55 % der nachgewiesenen Radioaktivität diesem Abbauprodukt zugeschrieben werden. Des Weiteren wurden am Ende des Versuchs 75 % der Gesamtradioaktivität in Abbauprodukten nachgewiesen. Im Gegensatz zum bioaugmentierten Reaktor konnten im Kontrollreaktor innerhalb der ersten Stunden der Inkubation keine Abbauprodukte nachgewiesen werden.

2.3 AP3: Kombination Adsorption und poröse Membranen

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

2.3.1 AP3a: PAK-MBR

Die Kombination aus Pulveraktivkohleadsorption und MBR wurde an einem MBR im Pilot-Maßstab (Reaktorvolumen: 0,6 m³, Standort: GWK Kaarst-Nordkanal) und einem MBR im halbtechnischen Maßstab (Reaktorvolumen: 49 m³, Standort: Kläranlage Seelscheid) untersucht. Als Adsorptionsmittel kam Pulveraktivkohle der Firma Donau Carbon vom Typ Carbo-pal AP zum Einsatz (innere Oberfläche: 1.300 m²/g, Iodzahl: 1.200 mg/g, Kornverteilung: 70 % < 40 µm). Aufgrund des Rohstoffs Braunkohle, besitzt sie einen größeren Anteil an Makroporen, als bspw. Aktivkohlen auf Basis von Steinkohle. Dies hat sich für die Adsorption aus Abwässern in Laborversuchen der AVT als vorteilhaft erwiesen (ARGE, 2011; BORNEMANN et al., 2012). Außerdem läßt die geringere Materialhärte weniger abrasive Eigenschaften erwarten, was Membranschädigungen vermeiden soll. Die PAK-Zugabe erfolgte per Membranpumpe in Form einer Suspension aus vorangefeuchteter PAK (50 % Wassergehalt) und Leitungswasser. Es ist zu beachten, dass die PAK-Konzentration im Belebtschlamm von 0 mg/l zu Versuchsbeginn ansteigt, bis sich ein Gleichgewicht einstellt, bei dem die mit dem Zulauf eingetragene PAK-Fracht der mit dem Überschussschlamm abgezogenen PAK-Fracht entspricht. Die PAK-Gleichgewichtskonzentration ist proportional zur Zulaufkonzentration sowie vom Schlammalter abhängig und wird bei üblichen MBR-Betriebsparametern erst nach mehreren Monaten erreicht.

Kaarst-Nordkanal

Standort der Versuchsanlage im Pilot-Maßstab mit insgesamt ca. 0,6 m³ Tankvolumen (Denitrifikation, Nitrifikation, unbelüfteter Ausgleichstank, Membrantank) ist das GWK Kaarst-Nordkanal des Ertfverbands (80.000 EW, Mischwasser). Der Versuchs-MBR wurde mit einem Teilstrom des Zulaufs zur Biologie des GWK Kaarst-Nordkanal betrieben (nach Phosphatfällmittelzugabe). Der Membrantank verfügte über drei getrennt zu betreibende Membranbündel (Koch Membrane Systems, Membranmaterial: Polyethersulfon (PES), Porengröße: 0,05 µm, Membranfläche: je 1,7 m²), von denen je nach Versuchsphase ein oder zwei Bündel genutzt wurden. Ein Filtrationszyklus umfasste 400 Sekunden Filtration mit 20 l/(m²·h) und 30 Sekunden Rückspülung mit 30 l/(m²·h), woraus ein flächenspezifischer Nettopermeatfluss von 16,5 l/(m²·h) resultierte. Das eingestellte Schlammalter betrug ca. 25 Tage. Von MBR-Zulauf und MBR-Permeat wurden mengenproportionale 24-Stunden-Mischproben sowie vom Belebtschlamm Stichproben genommen. Zusätzlich erfolgten gelegentliche Probenahmen aus dem Ablauf des GWK Kaarst-Nordkanal. Im Pilot-MBR erfolgt innerhalb einer Stunde eine vollständige Vermischung des Zulaufs mit dem MBR-Belebtschlamm. Diese Zeitdifferenz wurde bei den Probenahmen berücksichtigt. Bei den vergleichenden Probenahmen am GWK Kaarst-Nordkanal erfolgten die Permeatprobenahmen parallel zur Zulaufprobenahme. Eine Übersicht über die durchgeführten Versuche ist in Tabelle 2-8 gegeben.

Tabelle 2-8: Parameter der PAK-MBR-Versuche in Kaarst

Versuchsphase	Dauer [d]	PAK-Konz. im Zulauf [mg/l]	PAK-Konz. im Belebtschlamm ¹ [mg/l]	TS _{BB} ² [g/l]	B _{TS} ² [kgCSB/ (kgTS·d)]	HRT [h]
K1	122	0	0	9,3	0,057	21,2
K2	12	50	0–550	7,3	0,065	21,2
K3	36	25	550–680	8,3	0,101	21,2
K4	20	0	680–310	8,1	0,121	21,2
K5	38	0	0	10,3	0,155	12,2
K6	2	0	0	9,5	0,072	24,4
K7	49	10	290	8,5	0,076	24,4

¹ PAK-Konzentrationen sind berechnet. Reale Konzentrationen können abweichen.

² Werte für TS_{BB} und B_{TS} sind Mittelwerte.

Wie Tabelle 2-9 und Bild 2-5 zu entnehmen ist, wurden insbesondere die geringen Eliminationen von Carbamazepin und Diclofenac im MBR ohne PAK-Dosierung bereits mit einer PAK-Dosierung von 10 mg PAK/l Zulauf deutlich gesteigert. Bei 50 mg PAK/l Zulauf werden Eliminationen für Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol von über 90 % und Permeatkonzentrationen unterhalb oder in der Nähe des Orientierungswertes von 100 ng/l erreicht. Die Ergebnisse der Versuchsphase K4 (keine PAK-Dosierung aber PAK im Belebtschlamm) zeigen, dass auch bei langer Verweilzeit ohne Zugabe frischer Pulveraktivkohle noch eine gesteigerte Spurenstoffelimination zu beobachten ist.

Tabelle 2-9: Spurenstoffkonzentrationen (Mittelwert) für MBR-Zulauf und MBR-Permeat bei verschiedenen PAK-Konzentrationen im MBR-Zulauf des Pilot-MBR (GKW Kaarst-Nordkanal)

PAK-Konz. im Zulauf		Carbamazepin [µg/l]	Diclofenac [µg/l]	Sulfamethoxazol [µg/l]	Benzotriazol [µg/l]
0 mg/l (K1, K5, K6) (n = 9)	Zulauf	0,82	2,93	0,80	8,81
	Permeat	0,82	2,43	0,37	3,04
0 mg/l (K4) n = 2	Zulauf	1,13	4,58	1,29	13,95
	Permeat	0,85	2,74	0,49	4,51
10 mg/l (K7) (n = 5)	Zulauf	0,72	3,07	0,67	8,68
	Permeat	0,15	0,90	0,16	1,92
25 mg/l (K3) (n = 4)	Zulauf	0,87	3,15	0,78	9,95
	Permeat	0,06	0,35	0,15	1,39
50 mg/l (K2) (n = 2)	Zulauf	0,74	3,11	0,88	7,13
	Permeat	0,03	0,10	0,07	0,95

Die Zunahme der Elimination durch zunehmende PAK-Konzentrationen hängt von der Adsorbierbarkeit der organischen Spurenstoffe ab. In Bild 2-5 ist deutlich zu erkennen, dass Benzotriazol vergleichsweise schlecht adsorbiert wird und Carbamazepin sehr gut. Der Summenparameter CSB dagegen wird durch die PAK-Dosierung kaum beeinflusst.

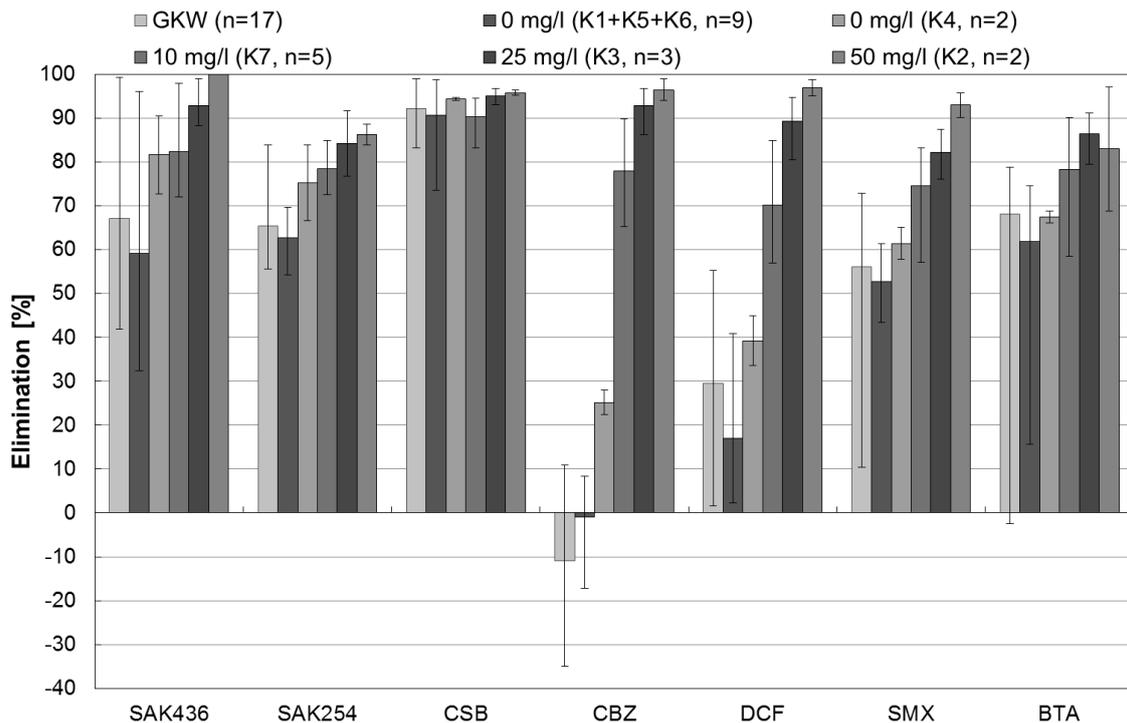


Bild 2-5: Eliminationen der PAK-MBR-Versuche in Kaarst (Mittelwerte mit Minima und Maxima)

Seelscheid

Für die Versuche auf der Kläranlage Seelscheid des Aggerverbands wurde ein Versuchs-MBR mit vorgeschalteter Denitrifikation genutzt (Gesamtbeckenvolumen: 49 m³). Die Filtration erfolgte mit zwei Membranmodulen vom Typ MaxFlow U70 der Firma MMF (Gesamtmembranfläche: 140 m², Material: Polyethersulfon (PES), Trenngrenze: 150 kDa). Bei einem konstanten flächenspezifischen Filtrationsfluss von 10,7 l/(m²·h) betrug die Filtrationsdauer 8 Minuten im Wechsel mit 2 Minuten Filtrationspause. Die Inbetriebnahme erfolgte mit Belebtschlamm aus der Kläranlage Seelscheid, welche ebenfalls als MBR betrieben wird. Es wurde ein Schlammalter - ähnlich dem der Kläranlage - von ca. 93 Tagen eingestellt. Der TS_{BB} betrug im Mittel über alle Versuchsphasen 11,9 mg/l. Die Schlammbelastung war mit weniger als 0,04 kg CSB_{hom}/(kg TS·d) gering. Die 24-Stunden-Mischprobenahmen des MBR-Zulaufs sowie des MBR-Permeats erfolgten analog zu den Versuchen in Kaarst um eine Stunde versetzt. Zusätzlich wurden Stichproben des Belebtschlammes genommen.

Nach zwei Versuchsphasen ohne PAK-Dosierung (Versuche S1 und S2), zwischen denen die Membranmodule ersetzt werden mussten, wurde mit Dosierung von 10 mg PAK/l Zulauf begonnen (Versuch S3). Die PAK-Konzentration im Belebtschlamm wurde zu Versuchsbeginn bei 0 mg/l belassen und betrug zu Versuchsende 215 mg/l (berechneter Wert). Die Gleichgewichtskonzentration von ca. 550 mg/l würde erst nach über einem Jahr erreicht.

Die Versuchsergebnisse bestätigen die Ergebnisse der Versuche in Kaarst was die Reihenfolge der Spurenstoffe bei Anordnung nach Höhe ihrer ermittelten Konzentrationen im MBR-Zulauf und -Permeat betrifft (siehe Tabelle 2-9 und Tabelle 2-10). So finden sich für Benzotriazol die höchsten Zulauf- und Permeatkonzentrationen, gefolgt von Diclofenac. Sulfamethoxazol und Carbamazepin haben ebenfalls Zulaufkonzentrationen in derselben Größenordnung, wobei in Seelscheid eine verhältnismäßig höhere Carbamazepin-Konzentration zu beobachten ist. Es bestätigt sich ebenfalls, dass Carbamazepin und Diclofenac keine nennenswerte Elimination durch biologische Prozesse erfahren, was sich auch mit den Versuchsergebnissen aus Xanten deckt.

Tabelle 2-10: Spurenstoffkonzentrationen und Eliminationen (Mittelwerte) für MBR-Zulauf und MBR-Permeat mit und ohne PAK-Dosierung für Versuchsanlage Seelscheid

PAK-Konz. im Zulauf		Carbamazepin	Diclofenac	Sulfamethoxazol	Benzotriazol
0 mg/l (S1, S2) (n = 11)	Zulauf [µg/l]	1,44	3,88	0,97	14,67
	Permeat [µg/l]	1,64	4,74	0,31	4,98
	Elimination [%]	-22,8	-48,4*	64,3	63,5
10 mg/l (S3) (n = 6)	Zulauf [µg/l]	0,97	3,78	0,67	8,43
	Permeat [µg/l]	0,04	0,23	0,02	0,70
	Elimination [%]	96,4	93,9	95,9	91,5

*-92,5 % in Versuchsphase S1 und 39,9 % in Versuchsphase S2

Bemerkenswert ist, dass in Seelscheid bei Dosierung von 10 mg PAK/l Zulauf ähnlich hohe Eliminationen erzielt wurden, wie in Kaarst bei Konzentrationen von 25 bis 50 mg PAK/l Zulauf. Dabei lag die berechnete PAK-Konzentration im Belebtschlamm in Seelscheid während des gesamten Versuchs unter der Konzentration in Kaarst.

Wie Tabelle 2-11 zu entnehmen ist, lassen sich die Eliminationen durch Pulveraktivkohle-dosierung für fast alle untersuchten Spurenstoffe deutlich steigern. Insbesondere die Eliminationen der normalerweise schlecht zu entfernenden Substanzen Carbamazepin und Diclofenac können mit diesem Verfahren auf deutlich über 80 % gesteigert werden. Amidotrizoesäure und Benzotriazol werden dagegen mit dieser geringen PAK-Konzentration nur mittelmäßig gut entfernt. Bei der Amidotrizoesäure-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze im MBR-Zulauf ohne PAK-Dosierung handelt es sich vermutlich um einen Messfehler, da üblicherweise deutlich höhere Konzentrationen im Abwasser vorliegen. Für

die Abnahme der Eliminationen von Benzotriazol und Ritalinsäure bei PAK-Dosierung gegenüber den Werten ohne PAK-Dosierung gibt es keine schlüssige Erklärung. Die Genauigkeit der Analytikverfahren könnte hier eine Rolle spielen. Im Mittel wurden während der PAK-Dosierung Eliminationen von über 90 % für Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Benzotriazol erzielt (Tabelle 2-10).

Tabelle 2-11: Spurenstoffkonzentrationen (Einzelmesswerte) für MBR-Zulauf und -Permeat mit und ohne PAK-Dosierung für Versuche in Seelscheid

Substanz	0 mg PAK/l (S1)			10 mg PAK/l (S3)		
	Zulauf [µg/l]	Permeat [µg/l]	Rückhalt [%]	Zulauf [µg/l]	Permeat [µg/l]	Rückhalt [%]
Carbamazepin	1,07	1,20	-11,7	2,15	0,12	94,7
Diclofenac	3,56	2,44	31,5	3,88	0,56	85,6
Metoprolol	4,39	1,15	73,8	9,82	0,42	95,8
Sulfamethoxazol	0,96	0,12	87,8	1,00	0,10	90,1
Benzotriazol	5,93	1,41	76,2	6,70	2,03	69,7
Amidotrizesäure	< 0,01	1,59	n.b.	0,46	0,26	44,5
Bisphenol A	0,81	0,14	82,6	1,05	0,07	93,0
TCPP	2,2	0,3	86,4	1,9	0,3	84,2
EDTA	36,7	7,95	78,3	47,1	9,04	80,8
Ritalinsäure	0,13	0,02	87,5	0,20	0,08	61,8

n.b.: nicht bestimmbar, da die Zulaufkonzentration bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze lag.

Alle Messwerte von PFOS und PFOA lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l.

Für Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Benzotriazol wurden die höchsten Permeatkonzentrationen während der PAK-Dosierungsphase zu Beginn des Versuchs gemessen. Dies deutet darauf hin, dass neben der PAK-Konzentration im Zulauf auch die PAK-Konzentration im Belebtschlamm entscheidend für die Elimination organischer Spurenstoffe ist. Bei der Adsorbierbarkeit der Spurenstoffe zeigt sich in beiden Versuchsanlagen die gleiche Reihenfolge Carbamazepin>Diclofenac>Benzotriazol>Sulfamethoxazol. Diese Reihenfolge wurde im Vorfeld auch in Laborversuchen beobachtet, die im Rahmen des Teilprojektes 6 - „Elimination von Arzneimitteln in kommunalen Kläranlagen“ - durchgeführt wurden (ARGE, 2011). Beispielhaft ist in Bild 2-6 die Zunahme der Eliminationen durch PAK-Adsorption im Vergleich zum konventionell betriebenen MBR zu sehen.

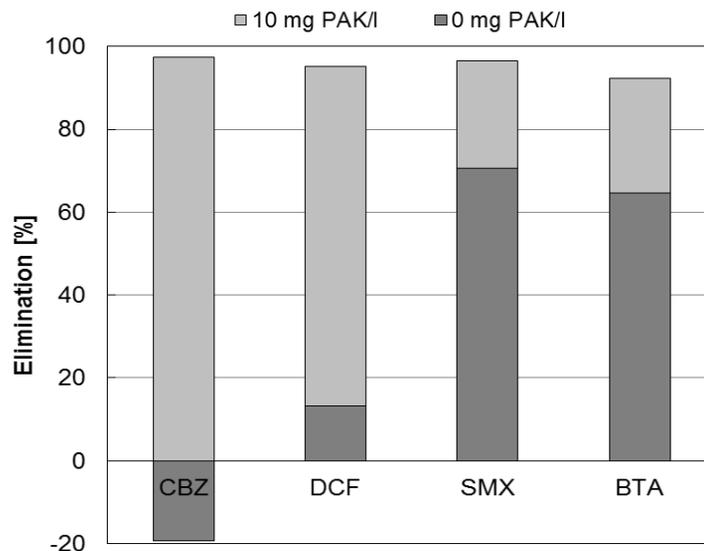


Bild 2-6: Vergleich der Eliminationen der Versuchsanlage in Seelscheid mit und ohne PAK-Dosierung (Mediane)

Bei beiden Versuchsanlagen wurde ein positiver Einfluss der Pulveraktivkohle auf den Verlauf der Membranpermeabilität beobachtet. So blieb die Permeabilität während der Dosierung von 50 und 25 mg PAK/l Zulauf annähernd konstant. Bei der Dosierung von 10 mg PAK/l Zulauf war der Permeabilitätsrückgang in Kaarst weniger stark als ohne PAK-Dosierung. In Seelscheid wurde sogar eine Permeabilitätszunahme beobachtet. Ferner waren eine deutliche Reduzierung der Schwimmschlamm- und eine bessere Absetzbarkeit des Belebtschlammes sowie eine vollständige Entfärbung des Belebtschlammüberstands zu beobachten. In Kaarst führte die Sedimentation von PAK zur Verstopfung kleinerer Rohrleitungen. Um dies zu vermeiden, ist auf ausreichend hohe Fließgeschwindigkeiten zu achten oder alternativ eine Pulveraktivkohle mit geringerer Korngröße zu wählen.

2.3.2 AP3b: PAK-MF

Die Versuche wurden an einer einstraßigen Versuchsanlage mit keramischer Mikrofiltration der Fa. Metawater (Japan) in Kombination mit PAK- und Flockungsmitteldosierung auf der KA Moers-Gerdt (LINEG, Auslegungsgröße: 250.000 EW, Anschlussgröße: 190.000 EW bezogen auf N_{gesamt} -Tagesfracht, industrieller Anteil: 40 %) durchgeführt.

Der Betrieb der Membranmodule (Membranfläche: 0,4 m², Membranmaterial: Al₂O₃, nominale Porengröße: 0,1 µm) erfolgte im Dead-End-In/Out-Modus. Das Rohwasser wurde direkt aus dem Kläranlagenablauf entnommen und über eine Kreiselpumpe der Membran zugeführt. Direkt vor der Kreiselpumpe wurden Flockungsmittel und Pulveraktivkohle (PAK Dosierstelle 1) als Suspension kontinuierlich zudosiert. Zwischen Kreiselpumpe und Membranmodul befand sich die Flockungsstrecke mit bis zu 60 Sekunden Verweilzeit der Pulveraktivkohle (30 m Schlauchleitung, Schlauchdurchmesser 12 mm). Nach der Flo-

ckungsstrecke konnte vergleichend an einer zweiten Dosierstelle (PAK Dosierstelle 2) ohne Einmischung durch einen zusätzlichen Mischer eine kürzere Verweilzeit von 10 Sekunden untersucht werden. Membranrückspülungen erfolgten für 2–20 Sekunden mit 5 bar Rückspüldruck. Anschließend folgte ein 2–3-sekündiger Air Flush mit Druckluft von 2 bar, mit dem die abgelöste Deckschicht aus den Feedkanälen ausgespült wurde. Zusätzlich erfolgte in bestimmten Abständen eine chemisch unterstützte Rückspülung mit Schwefelsäure (pH 2 im Rückspülwasser), die 10 Minuten einwirken konnte.

Während der Versuche wurden die Parameter Flux (100 l/(m²·h)), Filtrationszeit (30 Minuten), chemisch unterstützte Rückspülungen (6/Tag) und Flockungsmittelkonzentration (6 mg Fe/l) nicht verändert. Eine pH-Wert-Einstellung bei der Flockung mit Eisenchlorid fand nicht statt. Untersucht wurden der Einfluss unterschiedlicher Pulveraktivkohlearten (Typ 1 und Typ 2, siehe nächster Absatz) und Pulveraktivkohlekonzentrationen (10, 20 und 50 mg PAK/l) sowie der Kontaktzeit (10 und 60 Sekunden bei kontinuierlicher Dosierung oder einmaliger Dosierstoß zu Beginn des Filtrationsintervalls) auf den Rückhalt organischer Spurenstoffe. Jede Versuchseinstellung wurde für ca. 1 Woche beibehalten.

Es wurden zwei verschiedene Pulveraktivkohletypen verwendet. Typ 1 war eine besonders feingemahlene Pulveraktivkohle der Fa. Jacobi (ColorSorb 5000 P PAC-MG) mit einer Korngröße von D₅₀ = 3 µm. Die Pulveraktivkohle SAE SUPER der Fa. Norit hatte eine Korngröße von D₅₀ = 15 µm (Typ 2) und wurde speziell für die Abwasserreinigung entwickelt. Die Pulveraktivkohle wurde als Suspension mit vollentsalztem Wasser zugegeben.

Bild 2-7 zeigt, dass mit der feineren Pulveraktivkohle (Typ 1) deutlich bessere Rückhalte erzielbar sind.

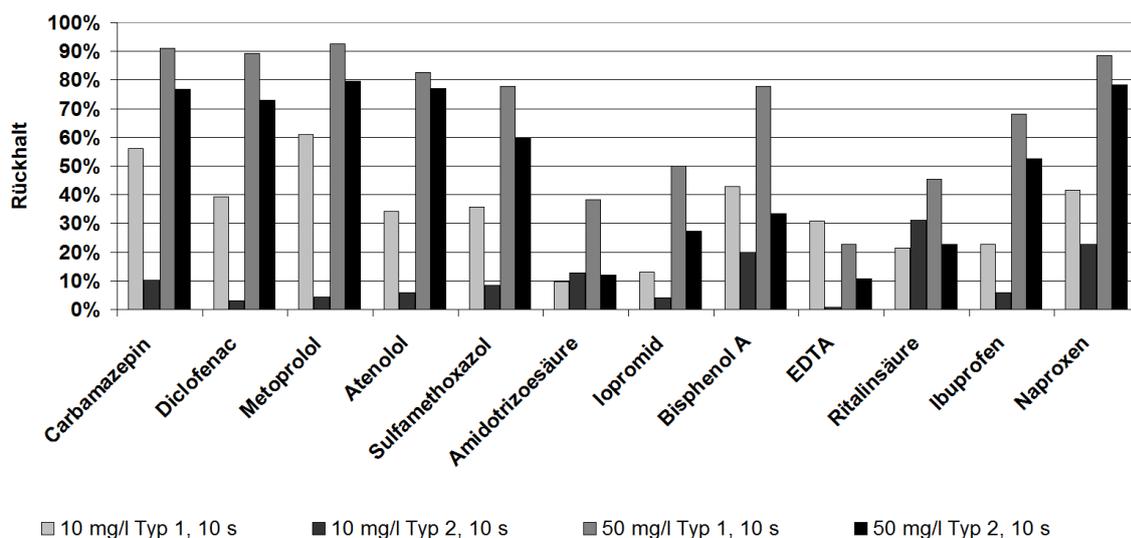


Bild 2-7: Kontinuierliche Pulveraktivkohledosierung, Vergleich PAK Typ 1 u. 2

Die Ergebnisse (siehe Tabelle 2-12) zeigen, dass Amidotrizoesäure, Ritalinsäure und EDTA zu den schlechter adsorbierbaren Spurenstoffen zählen. Amidotrizoesäure und Ritalinsäure lassen sich jedoch mit 50 mg/l Dosierkonzentration zu etwa 40–60 % entfernen. Die Ergebnisse für EDTA zeigen hier kein eindeutig interpretierbares Bild. Alle anderen Stoffe lassen sich sehr weitgehend mit PAK entfernen, teilweise sogar vollständig.

Tabelle 2-12: Gesamtübersicht über den Rückhalt von Spurenstoffen in den PAK-MF-Versuchen

n = 1	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Atenolol	Sulfamethoxazol	Amidotrizoesäure	Iopromid	Bisphenol A	EDTA	Ritalinsäure	Ibuprofen	Naproxen
				[%]								
10 mg/l Typ 1, 60 s	73,6	35,1	76,1	69,4	32,1	19,5	23,5	>94,9	14,8	8,3	22,7	31,5
10 mg/l Typ 1, 10 s	56,1	39,4	60,9	34,3	35,7	9,6	12,9	42,9	30,7	21,4	22,7	41,5
20 mg/l Typ 1, 60 s	84,9	75,7	85,9	43,1	49,4	20,2	>50	88,2	50,8	21,1	37,5	71,4
20 mg/l Typ 1, 10 s	82,6	65,0	89,2	43,4	62,8	21,1	37,5	85,7	4,6	35,7	41,4	60,0
50 mg/l Typ 1, 60 s	96,8	92,5	94,6	54,5	85,1	47,3	>79,2	25,0	22,8	61,9	50,0	>92,3
50 mg/l Typ 1, 10 s	91,1	89,3	92,7	>82,8	77,8	38,3	>50	>77,8	22,7	45,5	68,2	88,6
10 mg/l Typ 2, 10 s	10,2	3,1	4,3	5,9	8,3	12,7	4,0	20,0	0,9	31,0	5,9	22,8
50 mg/l Typ 2, 10 s	76,7	72,9	79,5	76,9	59,8	12,0	27,3	33,3	10,7	22,7	52,6	78,4
20 mg/l Typ 1, Einmaldosis						23,9						
50 mg/l Typ 1, Einmaldosis						36,0						

Im Mittel steigt der Rückhalt bei einem Anstieg der Konzentration von 10 mg/l auf 20 mg/l um etwa 20 % und bei einem Anstieg der Konzentration von 20 mg/l auf 50 mg/l um weitere etwa 15 %. Einen erheblich geringeren Einfluss auf den Rückhalt hat die Kontaktzeit. Bei den geringen Dosierkonzentrationen von 10 mg/l und 20 mg/l steigt der Rückhalt bei der längeren Kontaktzeit im Mittel um ca. 10 %, bei der hohen Konzentration sinkt sie sogar um etwa 5 %. Möglicherweise beeinflusst die Reihenfolge der Dosierstellen bei den höheren Konzentrationen das Ergebnis.

Es konnte kein signifikanter Unterschied in Bezug auf die Art der Kohledosierung gefunden werden. Die Eliminationen für Amidotrizoesäure bei Einmaldosierung waren ähnlich wie bei kontinuierlicher Dosierung.

Die Permeabilität der Keramikmembran verbesserte sich nach Erhöhung der PAK-Konzentration von 20 mg/l auf 50 mg/l von 130 l/(m²·h·bar) auf 200 l/(m²·h·bar). Die Permeatausbeute konnte nach Beendigung der Versuche mit Spurenstoffanalysen von 93,6 % bei 94,4 % Verfügbarkeit auf 98,4 % bei 98,7 % Verfügbarkeit gesteigert werden. Hierzu wurde die Filtrationszeit zwischen zwei Rückspülungen von 30 Minuten auf 120 Minuten erhöht. Der mittlere TMP stieg durch diese Maßnahme um 0,6 bar an, wobei die Permeabilität auf einem stabilen Niveau gehalten werden konnte. Die hohen Permeatausbeuten bedeuten, dass nur 2–5 % des behandelten Abwasservolumenstroms zur weiteren Behandlung in die Kläranlage zurückgeführt werden müssen. Dort können die partikulären Bestandteile des Rückspülwassers in der Nachklärung mit dem Überschussschlamm ausgetragen werden.

2.3.3 AP3c: Spezifische Adsorption mit molekular geprägten Polymeren

Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene Untersuchungen mit molekular geprägten Polymeren (MIPs) durchgeführt. Die verwendeten MIPs wurden an der FHNW hergestellt, wobei in der Literatur beschriebene Herstellungsmethoden und Materialien aus Studien mit den gleichen oder anderen Zielsubstanzen angewendet wurden (vgl. SUN et al., 2008; VALTCHEV et al., 2009; XIAO und SHAHGALDIAN, 2009). Zielmoleküle zur Erzeugung der Prägungen waren Diclofenac und Sulfamethoxazol. Für die beiden MIP-Arten wurden zwei unterschiedliche Herstellungsprozesse verwendet. Für die Versuche zur spezifischen Adsorption von Diclofenac wurden die geprägten und nicht geprägten Polymere (MIPs und NIPs für molecularly imprinted polymers und non-imprinted polymers) mit Hilfe der Fällungspolymerisation unter Verwendung des Monomers Methacrylsäure (MAA) sowie des Vernetzungsmittels Trimethylolpropantrimethacrylat (TRIM) synthetisiert. Die Herstellung der MIPs mit dem Zielmolekül Sulfamethoxazol sowie der entsprechenden NIPs erfolgte mit den funktionalen Monomeren Methacrylsäure und Itaconsäure, Dimethylformamid, den Vernetzungsmitteln Ethylenglycol-Dimethacrylat und Divinylbenzol sowie dem Initiator Azobis(isobutyronitril).

Die Adsorptionsversuche mit Diclofenac-MIPs und -NIPs erfolgten mit einer Diclofenackonzentration von 6 µg/l und mit MIP- bzw. NIP-Konzentrationen von 0,1 bis 500 mg/l in Kläranlagenablauf (KA Birsfelden, Basel, Schweiz) sowie in Reinstwasser. Da für die Herstellung des MIP Diclofenac als freie Säure verwendet wurde, das für die Untersuchungen angewendete Diclofenac jedoch als Diclofenac-Salz dosiert wurde, welches in der Flüssigphase bei unterschiedlichen pH-Werten auch als freie Säure vorliegen kann, wurden Versuche bei pH 7 und bei pH 4 durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten einen deutlichen pH-

Einfluss auf die Adsorptionsleistung sowohl der getesteten MIPs als auch der NIPs. Während bei einem pH-Wert von 7 für eine Abtrennung von 60 % des Zielmoleküls 500 mg/l Polymere nötig waren, konnte bei pH 4 schon bei einer Polymerkonzentration von 10 mg/l eine Adsorption von über 80 % gezeigt werden. Eine bessere Adsorptionsleistung der MIPs gegenüber den NIPs konnte nicht festgestellt werden.

Für die Adsorptionsversuche mit Sulfamethoxazol-MIPs und -NIPs betrug die Sulfamethoxazolkonzentration 25 µg/l bei MIP- bzw. NIP-Konzentrationen von 10 bis 2.000 mg/l. Die Versuche wurden bei pH 7 in Permeat eines Labor-MBR sowie in Reinstwasser durchgeführt. Die MIPs, welche auf die Adsorption von Sulfamethoxazol hin untersucht wurden, erreichten bei einer Konzentration von 250 mg Polymeren/l eine Adsorption von 80 % des Zielmoleküls. Auch bei den Sulfamethoxazol-MIPs zeigte sich bei den Suspensionsversuchen kein signifikanter Unterschied der Adsorptionsleistung zwischen MIPs und NIPs, was sich jedoch mit den Beobachtungen von VALTCHEV et al. (2009) deckt.

Die Untersuchungen von molekular geprägten Polymeren hinsichtlich der Adsorptionsfähigkeit von Spurenstoffen, besonders in der Zielmatrix "Ablauf einer kommunalen Kläranlage" erscheinen auf Basis der beschriebenen Ergebnisse nicht als zielführend. Aufgrund der komplexen Zusammenhänge bei der Herstellung der molekularen Prägungen, die vielen Einflussfaktoren unterliegen, ist es im Rahmen dieses Projektes nicht sinnvoll, weitere Untersuchungen mit anderen Zielmolekülen oder anderen Herstellungsmethoden oder Materialien durchzuführen.

3 Fazit

Die Ergebnisse der sieben Arbeitspakete des Teilprojektes MIKROMEM zeigen, dass Membranverfahren sehr gut geeignet sind, um in Abwässern vorkommende organische Spurenstoffe in hohem Maße zu entfernen. Die niedrigsten Ablaufkonzentrationen lassen sich dabei mit den dichten Membranverfahren wie zum Beispiel der Nanofiltration erreichen. Bei der Verwendung poröser Membranen in MBR kann die biologische Elimination durch Bioaugmentation und optimierte Prozessführung gesteigert werden. Um mit MBR-Anlagen signifikant höhere Eliminationen als in der konventionellen Abwasserreinigung zu erzielen, ist hier jedoch eine Kombination mit Adsorptionsmitteln nötig. Pulveraktivkohle kann dabei entweder direkt in die Belebungsstufe des MBR gegeben werden oder vor einer Filtration des Kläranlagenablaufs zudosiert werden.

In Tabelle 3-1 sind zusammenfassend die Eliminationsleistungen und Ablaufkonzentrationen der untersuchten Verfahren für einzelne Spurenstoffe verzeichnet. Die Ergebnisse der Versuche zur Bioaugmentation sowie zur spezifischen Adsorption mit molekular geprägten Polymeren sind nicht aufgeführt, da es sich hierbei um Laborversuche handelte, die nur einen bzw. zwei Spurenstoffe betrachtet haben. Die Werte zu MBR und PAK-MBR beziehen

sich auf die Versuche in Seelscheid. Für PAK-MF sind die gemittelten Eliminationen von zwei Versuchen mit unterschiedlichen PAK-Kontaktzeiten verzeichnet. Hier ist außerdem zu beachten, dass sich die Eliminationen auf ein Rohwasser beziehen, das bereits eine biologische Abwasserreinigung durchlaufen hat. Die Gesamteliminationen bezogen auf das Rohabwasser sind entsprechend höher.

Tabelle 3-1: Vergleich der in den einzelnen Arbeitspaketen gemessenen Eliminationen und Ablaufkonzentrationen

	DNF/ MBR-NF		Prozessop- timierung		MBR		PAK-MBR 10 mg PAK/l		PAK-MF 20 mg PAK/l	
	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A
Carbamazepin	1	1	5	5	5	5	1	1	2	3
Diclofenac	1	1	5	5	5	5	1	3	3	4
Metoprolol	1*	1*	5	5	3*	5*	1*	3*	2	3
Sulfamethoxazol	1	1	5	5	3	3	1	1	4	3
Benzotriazol	5	5	5	5	4	5	1	4	n.v.	n.v.
Amidotrizoesäure	1*	1*	n.b.	1	n.b.*	5*	4*	3*	5	5
Bisphenol A	5*	5*	1	1	2*	3*	1*	2*	2	1
PFOS	n.b.*	1*	5	1	n.b.*	1*	n.b.*	1*	n.v.	n.v.
PFOA	n.v.*	1*	5	1	n.b.*	1*	n.b.*	1*	n.v.	n.v.
TCPP	1*	3*	5	3	2*	3*	2*	3*	n.v.	n.v.
EDTA	5*	5*	5	5	3*	5*	2*	5*	5	5
Ritalinsäure	n.v.	n.v.	n.b.	1	2*	1*	3*	2*	5	2

* Einzelmesswerte, n.v.: Wert nicht verfügbar, n.b.: nicht bestimmbar, Zulaufkonzentration unterhalb Bestimmungsgrenze

Legende zu Tabelle 3-1

	E: Entfernung	A: Ablaufkonzentration
1	> 90 %	< 50 ng/l
2	80–90 %	50–100 ng/l
3	60–80 %	100–500 ng/l
4	30–60 %	500–1000 ng/l
5	< 30 %	> 1.000 ng/l

4 Literaturverzeichnis

ARGE (2011): Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Schlussbericht Phase 1 der „Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6“ (Arge). Förderkennzeichen: IV-7-042 600 001F, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV). URL:

http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Arzneimittelr_Abschlussbericht.pdf.

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

BORNEMANN, C., KOLISCH, G., HACHENBERG, M., OSTHOFF, T., TAUDIEN, Y., BENSTÖM, F., HERR, J., KAUB, M., LYKO, S., PLATZ, S., STEPKES, H., WETT, B. (2012): Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle. Förderkennzeichen: IV-7-042 600 001E, Arge "Forschung Spurenstoffe NRW", Teilprojekt 5, Abschlussbericht im Auftrag des MKULNV NRW. Am 18.09.2012 noch unveröffentlicht.

CIRJA, M., ZÜHLKE, S., IVASHECHKIN, P., SCHÄFFER, A., CORVINI (2006): Fate of a¹⁴C-Labeled Nonylphenol Isomer in a Laboratory-Scale Membrane Bioreactor. *Environmental Science & Technology* 40 (19), S. 6131-6136. DOI: 10.1021/es060668z.

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

FAHLENKAMP, H., NÖTHE, T., NOWOTNY, N., LAUNER, M. (2008): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Teil 3. Förderkennzeichen.: IV-9-0421720030, Universität Dortmund, Abschlussbericht im Auftrag des MUNLV NRW. URL: <http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht%20-%20Stand%20-%2020080327.pdf>.

IVASHECHKIN, P. (2006): Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Dissertation, RWTH Aachen. Auch in: Pinnekamp, J. (Hrsg.): Schriftenreihe Gewässerschutz - Wasser - Abwasser, Band 205. ISBN 3-938996-11-0.

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

PINNEKAMP, J., BEIER, S., CRAMER, C., SCHRÖDER, H. F., MAUER, C., SELKE, D. (2009): Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern mit Membrantechnik und weitergehenden Behandlungsverfahren – Pilotprojekt Kreiskrankenhaus Waldbröl. Förderkennzeichen IV – 9 – 042 1B4 0020, RWTH Aachen, Abschlussbericht im Auftrag des MUNLV NRW. URL: <http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussberichtpilotprojektw.pdf>.

RADJENOVIĆ, J., PETROVIĆ, M., BARCELÓ, D. (2009): Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research* 43 (3), S. 831-841. DOI: 10.1016/j.watres.2008.11.043.

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

SEDLAK, D. L., PINKSTON, K. E. (2001): Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals released to the aquatic environment. In: Proceedings 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting chemicals in water, Minneapolis, USA, 09.–11.10.2001, National groundwater association.

SUN, Z., SCHÜSSLER, W., SENGL, M., NIESSNER, R., KNOPP, D. (2008): Selective trace analysis of diclofenac in surface and wastewater samples using solid-phase extraction with a new molecularly imprinted polymer. *Analytica Chimica Acta* 620 (1–2), S. 73-81. DOI: 10.1016/j.aca.2008.05.020.

TANGHE, T., DHOOGHE, W., VERSTRAETE, W. (1999): Isolation of a Bacterial Strain Able To Degrade Branched Nonylphenol. *Applied and Environmental Microbiology* 65 (2), S. 746-751.

VALTCHEV, M., PALM, B. S., SCHILLER, M., STEINFELD, U. (2009): Development of sulfamethoxazole-imprinted polymers for the selective extraction from waters. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2–3), S. 722-728. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.007.

XIAO, P., SHAHGALDIAN, P. (2009): MIP specific for Bisphenol-A and Levofloxacin. Interne Präsentation des Instituts für Chemie und Bioanalytik, FHNW, Schweiz.

ZÜHLKE, S. (2004): Verhalten von Phenazonderivaten, Carbamazepin und estrogenen Steroiden während verschiedener Verfahren der Wasseraufbereitung. Dissertation, TU Berlin.