

Stand 03.11.2022

Alle Rechte vorbehalten

Satz: Institut für Wasser und Gewässerentwicklung
 Fachbereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft
 Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
 KIT - Die Forschungsuniversität in der Helmholtz-Gemeinschaft

Vorwort

Mit Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) sind immissionsbezogene Anforderungen stärker in den Vordergrund des Gewässerschutzes getreten. Sie sind zu erfüllen vor dem Hintergrund einer komplexen Gemengelage aus verschiedenen Stoffen und Herkunftsbereichen sowie Transport- und Transformationsprozessen.

Trotz der hohen Ausbaustandards der Abwasserreinigung können nicht alle Stoffe vollständig aus dem Abwasserstrom entfernt werden und belasten die Oberflächengewässer und mit ihnen verbundenen Ökosysteme. Die Einleitung von gereinigtem Abwasser führt stoffspezifisch zur Überschreitung von Grenzwerten und ist u.a. mitverantwortlich für das zunehmende Auftreten von Antibiotika Resistenzgenen in der Umwelt.

Selbst für einen „Klassiker“ der Abwasserreinigung, das nachhaltige Management von P-Phosphorflüssen besteht nach wie vor Handlungsbedarf. Mit Neuerungen der Klärschlammverordnung müssen sich ab 2029 alle Kläranlagen intensiv mit der Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm oder Klärschlammasche befassen.

Die Kläranlagen sind jedoch nicht die einzige Quelle für Stoffeinträge in die Gewässer im urbanen Raum. Für zahlreiche Spurenstoffe ist der Niederschlagsabfluss von befestigten Flächen eine wesentliche Quelle. Moderne Gebäudehüllen, Verkehrsaktivitäten, aber auch die Stadtmöblierung stellen ein breites Stoffportfolio bereit, das bei Regenwetter mobilisiert und in die Gewässer eingetragen wird. Eine Begrenzung der resultierenden Gewässerbelastung ist alleine mit technischen Maßnahmen kaum zu erreichen.

Im ersten Vortragsblock der diesjährigen Flockungstage wird vertieft in angerissenen Themen eingeführt, um in den nachfolgenden thematischen Blöcken moderne Lösungsansätze zu präsentieren und zu diskutieren.

Am ersten Tag der Veranstaltung sind dies die Themen SARS-Co2 und Antibiotika-Resistenz. Am zweiten Tag werden wir uns mit einem Fokus auf thermischer Behandlung und Ammonium-Magnesium-Phosphat-Fällung mit Strategien zur Phosphorrückgewinnung befassen. Im zweiten Teil liegt der inhaltliche Schwerpunkt auf Fragen der Energieeffizienz, die beispielsweise durch den Einsatz von aeroben Granular oder der Hauptstrom-Deammonifikation erhöht werden kann.

Wir bedanken uns bei allen, die zum erfolgreichen Gelingen der Karlsruher Flockungstage beitragen. Dies gilt selbstverständlich auch für alle Teilnehmerinnen und Teilnehmer, die durch ihr Kommen und ihren Input den fachlichen Austausch in

schwierigen Zeiten möglich machen. Ein besonderer Dank gilt den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachbereiches, ohne sie wäre diese Veranstaltung nicht möglich.

Karlsruhe, November 2022

Stephan Fuchs und Mohammad Azari

Inhaltsverzeichnis

Mikroschadstoffe im Regenwasser Burkhardt, M.; Rohr, M.; Englert, A.; Patrick, M.	9
Aktueller Stand beim Phosphorrecycling Kraus, F.	19
Abwasser-basierte Epidemiologie für SARS-CoV-2: Methoden, Beispiele und Einflussfaktoren Thiem, A.; Ho, J.; Stange, C.	27
Nachweis und Elimination von Antibiotikaresistenten Bakterien und Resistenzgenen Stange, C.; Thiem, A.	38
Verfahren und Standorte der Phosphorrückgewinnung sowie verfügbare Kapazitäten der thermischen Klärschlammbehandlung Montag, D.; Allwicher, I.; Stark, K.; Schnell, M.	48
Phosphorrückgewinnung im Pilotmaßstab: Ergebnisse des Phos4You-Projektes Klein, D.	54
Herausforderung und Erfahrungen in Planung, Bau und Inbetrieb- nahme der ersten großtechnischen Nereda®-Anlage in Deutschland Schmidt, Ch.; Dierker, M.	64
Optimales und energieeffizientes Belüftungssystem für Membran- bioreaktoren (MBR) Setiadi, R.	77

Mikroaerobe Stickstoffelimination in Kläranlagen

Azari, M. 85

Ausstellerverzeichnis 89

Schriftenreihe SWW 91



Ihr Experte für die mechanische Vorreinigung von Abwasser

Maßgeschneidert und effizient.
Setzen Sie auf erfolgreich, weltweit
eingesetzte Produkte von FSM mit ihrer
beeindruckenden Reinigungsleistung.

- 
- Grob-/Feinrechen
 - Rechengutbehandlung
 - Sandbehandlung
 - Kompaktanlagen
 - Fördertechnik
 - Schlammbehandlung

Mikroschadstoffe im Regenwasser

Michael Burkhardt

Mirko Rohr

Alexander Englert

Michael Patrick

OST - Ostschweizer Fachhochschule,

Institut für Umwelt- und

Verfahrenstechnik (UMTEC)

1 Einleitung

Zahllose Stoffe gelangen durch die tägliche Anwendungspraxis mit dem Schmutz- oder Regenwasser in die Umwelt. Zusammengefasst werden die synthetisch hergestellten, organischen Stoffe zu "Spurenstoffen" oder "Mikroverunreinigungen", die Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel, Biozidprodukte und Industriechemikalien umfassen. Bemerkenswert ist, dass viele Spurenstoffe eine hohe Mobilität und Ökotoxizität aufweisen können. Von "Mikroplastik" wird gesprochen, wenn die partikuläre Fraktion aus Polymeren besteht und maximal 5 mm Größe aufweist. Mikroplastik wiederum figuriert als sekundäre Quelle von gelösten Spurenstoffen, die als Additive zur Herstellung der Polymere beigegeben werden.

Der Eintrag von Spurenstoffen in die Gewässer erfolgt punktuell über Kläranlagen und diffus aus Siedlungen, Verkehr und Landwirtschaft (Björklund et al. 2009, Wittmer et al. 2011, Clara et al. 2014). Zu den diffusen urbanen Eintragswegen zählen die Mischwasserentlastung, Versickerung und Direkteinleitung via Trennsystem (Abb. 1).

Erst mit der Kenntnis zu den relevanten Quellen lassen sich Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung quellenorientiert oder nachgeschaltet zielgerichtet umsetzen.

2 Diffuser Eintrag von Spurenstoffen in Gewässer

Vielen urbanen Quellen ist gemeinsam, dass die Stoffe nur bei Regenwetter freigesetzt werden und diese in kleinen Vorflutern zu lokalen und zeitlich begrenzten Stoßbelastungen führen (Wicke et al. 2017). So gelangen beispielsweise bei Regenwetter verschiedene Spurenstoffe aus Baumaterialien, von Verkehrsflächen oder Kunstrasenplätzen über die Trennkanalisation in die Gewässer, häufig kombiniert mit einer Mikroplastik-Fraktion (Abb. 1).

Im Bereich von Versickerungsanlagen wurden Spurenstoffe nachgewiesen (Lange et al. 2017). In der Schweiz ergab eine systematische Auswertung von Grundwassermessstellen, dass z.B. Diuron, ein Biozid in Beschichtungsprodukten für Gebäudefassaden, an einigen Messstellen im oberflächennahen Grundwasser vorkommt (Burkhardt et al. 2019). In welchem Umfang das Grundwasser durch versickerndes Niederschlagsabwasser verunreinigt wird, lässt sich dennoch schwer abschätzen, da Grundwasser-Monitoring in Siedlungsräumen eher selten durchgeführt wird und meistens nicht auf Spurenstoffe ausgerichtet ist.

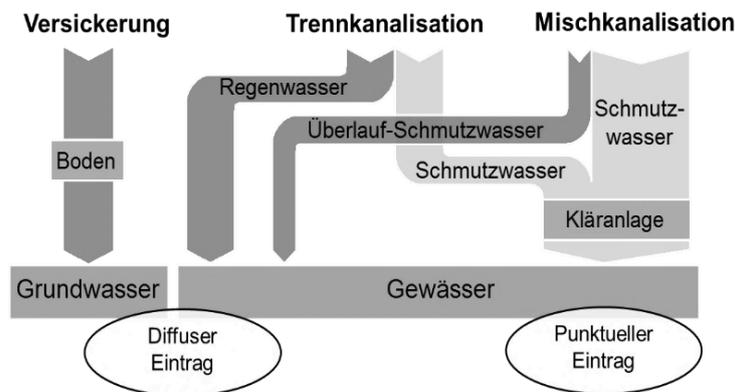


Abbildung 1: Eintragswege von Niederschlagsabwasser aus Siedlungen in die Gewässer, die für Spurenstoffe relevant sind (dunkel).

Bekannt ist jedoch, dass beispielsweise im Baubereich viele organische Additive eingesetzt werden, um den wachsenden Anforderungen der Bauherren und Architekten nach günstigen und leicht zu verarbeitenden Produkte gerecht zu werden. Verbreitete Stoffe sind beispielsweise Durchwurzelungsschutzmittel, Vulkazite, Biozide, Weichmacher und Betonzusatzmittel. Durch den Witterungseinfluss und beeinflusst durch die Stoff- und Materialeigenschaften gelangen wasserlösliche Additive ins Regenabwasser (Wicke et al. 2021).

2.1 Bitumenbahnen - von der Leidsubstanz zur Leitsubstanz

Vor fast 25 Jahren wurde veröffentlicht, dass in wurzelfesten Bitumendichtungsbahnen für Flach- und Tiefgaragendächern chemische Durchwurzelungsschutzmittel eingesetzt und in Kontakt mit Regenwasser der Wirkstoff Mecoprop freigesetzt werden (Bucheli et al. 1998). Mit dem abfließenden Niederschlagswasser gelangt seither der Wirkstoff via Regenwasserkanal oder Mischwasserüberläufe in Oberflächengewässer. Im Kanton Zürich war Mecoprop in rund ein Drittel aller Gewässerproben nachweisbar, und war damit der am häufigsten gefundene Wirkstoff. Über Versickerungen wird der Stoff auch ins Grundwasser eingetragen (Zobrist et al. 1999, Burkhardt et al. 2019).

In wurzelfesten Bitumenbahnen kam zunächst der schnell hydrolysierende Glykolester des Mecoprop (Preventol B2) zur Anwendung. Mecoprop ist ein Wirkstoff, der auch als Herbizid in der Landwirtschaft und im nichtlandwirtschaftlichen Bereich zur Rasenpflege (z.B. Golf- und Rasenplätze) verbreitet ist. Dieser Glykolester wurde in der Schweiz, als Folge von einem breit abgestützten Projekt, 2009 durch die Hersteller mit einem Ethyl- und Octylester ersetzt, die deutlich langsamer hydrolysieren (Burkhardt et al. 2008). Unter Einbezug der deutlich geringeren Einsatzkonzentrationen (ca. 10 - 20 g/m²) reduzierte sich die Freisetzung um 90 %.

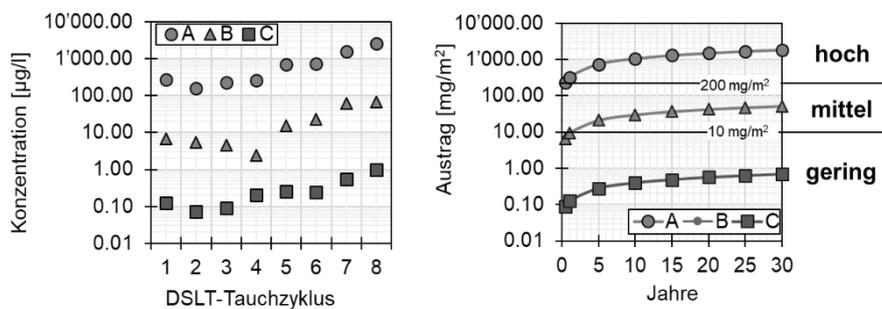


Abbildung 2: Auswaschresultate für drei Bitumenbahnen ermittelt mit dem DSLT (links) und extrapoliert auf 30 Jahre Nutzungsdauer (rechts) (BAFU, 2017).

Die Reduktion stellte aber nur einen Zwischenschritt dar. Durch das BAFU Schweizer Bundesamt für Umwelt wurde zur Bestimmung der Auswaschung von Bitumenbahnen 2017 ein europaweit harmonisierter Labortest (Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung DSLT, DIN CEN/TS 16637-2:2014) sowie eine Bewertungsmatrix empfohlen (BAFU, 2017). Auf Grundlage der Laborergebnisse erfolgt eine Zuordnung zu drei Belastungsklassen: Gering, mittel und hoch (Abb. 2).

Die drei Belastungsklassen orientieren sich an der Schweizer VSA-Richtlinie zur Regenwasserbewirtschaftung (VSA, 2019a).

Bei hoher Auswaschung (Belastungsklasse hoch: > 200 mg/m² MCPP in 30 Jahren) ist das Niederschlagsabwasser in der Kläranlage oder beim Versickern dezentral mit nachweislich hochwirksamen Adsorbersubstrat zu behandeln. In der Schweiz führen heutige Bitumenbahnen in der Regel zu einer mittleren Belastung des Niederschlagswassers (10 - 200 mg/m² MCPP in 30 Jahren). Niederschlagsabwasser von Bitumenbahnen, welches als „mittel“ belastet gilt, ist vor der Einleitung in ein oberirdisches Gewässer durch eine für den Stoffrückhalt geeignete Bodenpassage oder Adsorbersubstrate mit mindestens ebenbürtiger Reinigungswirkung zu versickern. Niederschlagsabwasser von Bitumenbahnen mit geringer Belastung (< 10 mg/m² MCPP in 30 Jahren) darf ohne Maßnahmen versickert oder in ein oberirdisches Gewässer eingeleitet werden. Durch die Befreiung vom kostenintensiven Behandlungsgebot wurde für gering belastende Produkte ein effektiver Anreiz geschaffen. Deshalb wurden durch Hersteller neue Produkte entwickelt, die entweder keinen chemischen Durchwurzelungsschutzmittel enthalten oder die ausgewaschenen Mengen so gering sind, dass diese als unkritisch gilt.

Durch die Vermeidung von MCPP-Stoffeinträgen werden die Gewässer entlastet und Gründächer, die als ökologisch vorteilhaft gelten, von einem jahrelangen Makel befreit. Kantone weisen auf die damit vorteilhafte Entwässerungsplanung hin (www.ecobau.ch/index.cfm?Nav=29&ID=313). Für Planer, Bauherren und Hersteller erweisen sich die innovativen Produkte auch als wirtschaftlich vorteilhaft. Dieser anreizbasierte Weg zum Wohle des Gewässerschutzes lässt sich auch auf andere Quellen ausdehnen.

Seit wenigen Jahren wird MCPA (2-Methyl-4-chlorphenoxy-essigsäure) als Alternative zu MCPP eingesetzt. Dieser Wirkstoff hat vor allem in Deutschland Verbreitung gefunden. Durch die in der sogenannten Musterbauordnung definierten "Grenzwerte" für MCPP und MCPA, die höher liegen als in der Schweiz, werden fehlen Anreize zur Produktverbesserung. Vermutlich alle Produkte erfüllen die Anforderungen.

2.2 Schlagregen an Fassadenbeschichtungen

Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) stellen ein Beschichtungssystem dar. Die Dämmung wird mit einer 2 - 3 mm dicken Schlussbeschichtung (Putz, Farbe)

abgedeckt. Solche Oberflächen werden durch Biozide (Filmschutzmittel) bewuchshemmend ausgerüstet, die gemäß Biozidverordnung (Richtlinie 98/8/EG) angewendet werden dürfen. Zur Erreichung einer Schutzwirkung werden die Wirkstoffe in Konzentrationen von je ca. 500 - 6000 mg/m² zugesetzt. Bekannt sind beispielsweise Terbutryn, Diuron und Isoproturon, die sich durch langsamen Abbau und hohe Ökotoxizitäten aus aquatische Organismen auszeichnen.

Die Biozide werden mit dem sogenannter "Schlagregen" abgewaschen (Burkhardt et al. 2012). Die Stofffracht ist an neuen Beschichtungen besonders hoch und sinkt anschließend stark (Abb. 3). Im abfließenden Regenabwasser von Neubaugebieten treten deshalb hohe Konzentrationen im Regenabwasser auf (Wicke et al. 2021). Die Austragsmenge umfasste nach zwei Jahren rund 1,6 % der eingesetzten verkapselten Biozidmenge. Die Konzentrationen im Fassadenabfluss liegen bei nicht verkapseltem Terbutryn 2 – 5-mal höher, jedoch sind in Deutschland mittlerweile > 80 % aller Produkte verkapselt. Diese Lösung wurde durch die Hersteller über rund 10 Jahre entwickelt und breit umgesetzt.

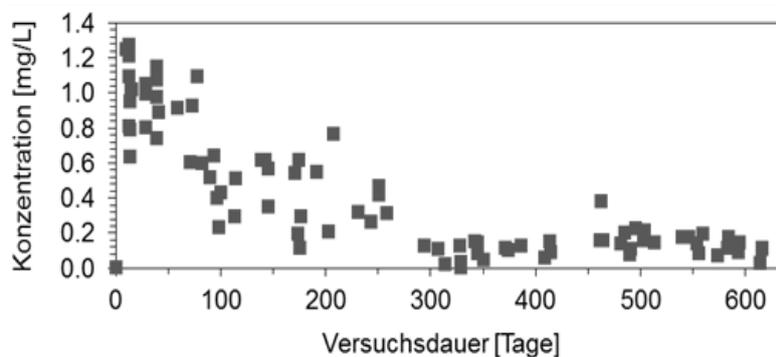


Abbildung 3: Auswaschung von verkapseltem Terbutryn aus einer verputzten Gebädefassade mit Westorientierung über 2 Jahre Versuchsdauer in Zürich.

Auf Grundlage von Felddaten wurde die Auswaschung von Terbutryn mit hoher zeitlicher Auflösung simuliert (Tietje et al. 2018; Software www.comlearn.ch). Entsprechend der Niederschlagsverteilung und in Abhängigkeit zur bevorzugten Windrichtung ergeben sich die höchsten Auswaschungen an der Westfassade während der ersten ein bis zwei Jahren. Die Konzentrationen von Terbutryn in einem Bach mit 50 L/s Abfluss überschreiten den Anforderungswert von 0,1 µg/l pro Pestizid im Fließgewässer.

2.3 Spurenstoffe im Straßenabwasser

Im städtischen Raum nehmen der Straßenverkehr und die versiegelten Verkehrsflächen zu. Nicht nur die oberflächlich abfließende und versickerbare Menge an Niederschlagsabwasser steigt, sondern damit auch die Belastung des Straßenabwassers.

Mit der großen Menge Reifenabrieb gelangen auch darin enthaltene Additive in die Umwelt, wie Vulkazite (Benzothiazol, 2-Mercaptobenzothiazol, Mercaptobenzothiazolsulfid), Antioxidantien (Amine, Phenole), Weichmacher und Stabilisatoren (z. B. Nonylphenol, DEHP, Bisphenol A) (Wagner et al. 2018). Mercaptobenzothiazol erreicht im Straßenabwasser bis einige hundert Mikrogramm pro Liter, wirkt aber schon bei 0,8 µg/l (chronisch) toxisch auf aquatische Organismen. Vom in Reifen eingesetztem Vulkanisationsbeschleuniger 1,3-Diphenylguanidin (DPG) emittieren rund 50%, die anteilig in den mobilen Stoff Anilin umgewandelt werden. Das Antioxidationsmittel 6PPD (N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-Phenyl-P-Phenylenediamin) wird durch Ozon in 6PPD-Quinon umgewandelt, das schon bei 0,8 µg/l eine letale Wirkung (LC50) auf junge Lachse zeigt und im Straßenabwasser bis 19 µg/l gefunden wurde (Tian et al. 2020, Steiner 2022). Die Fülle nachgewiesener Spurenstoffe ist immens, wie auch das europäische Projekt Microproof im Auftrag der Conference of European Directors of Roads (CEDR) zeigt.

3 Behandlung von Niederschlagsabwasser

Gelangen Spurenstoffe ins abfließende urbane Niederschlagswasser, so werden diese vielfach noch immer unbehandelt oder wegen ungeeigneter Behandlungsverfahren versickert oder in die Gewässer eingeleitet.

Gemäß Schweizer Gewässerschutzverordnung und VSA-Richtlinie (VSA, 2019a) ist belastetes Regenabwasser vor der Versickerung oder Einleitung ins Oberflächengewässer zu behandeln. Geeignete Böden müssen eine hohe Wasserleitfähigkeit, der Oberboden auch einen leicht erhöhten Anteil von organischer Substanz zur besseren Schadstoffbindung und mikrobiellen Aktivität, aufweisen. Die Leistungsfähigkeit bestehender Regenwasserbehandlungsanlagen zur Entfernung organischer Spurenstoffe ist weitgehend unbekannt.

Vor dem Hintergrund der hydraulischen Limitierung und der beschränkten Wirkung traditioneller Bodenfilter beim Rückhalt organischer Spurenstoffe und fehlender Flächen im innerstädtischen Bereich, haben technische Behandlungsanlagen für den Boden- und Gewässerschutz an Bedeutung gewonnen. Dieser Entwicklung wird in der Schweiz mit einer Leistungsprüfung für Adsorberanlagen Rechnung getragen (VSA 2019b). Zu ermitteln ist die Leistungsfähigkeit für die abfiltrierbaren Stoffe (AFS), die Schwermetalle Kupfer und Zink, sowie die Spurenstoffe Mecoprop und Diuron.

Abbildung 4 zeigt die Elimination von fünf organischen Spurenstoffen aus dem Regenwasserabfluss im Einzugsgebiet bei Bern (Burkhardt et al. 2017). Der Mischadsorber erreichte im Mittel 80 % Rückhalt von Carbendazim und Diuron, beides vergleichsweise gut adsorbierende Pestizide (unpolar), und 50 % für die schlecht adsorbierenden Stoffe Mecoprop (eine polare Verbindung) und DEET (ein kleines Molekül). Mecoprop und DEET weisen auch einen geringen Rückhalt in Kläranlagen auf. Terbutryn lag mit 60 % Rückhalt zwischen beiden Gruppen. Schlecht adsorbierenden Stoffe sollten mit Maßnahmen an der Quelle reduziert werden.

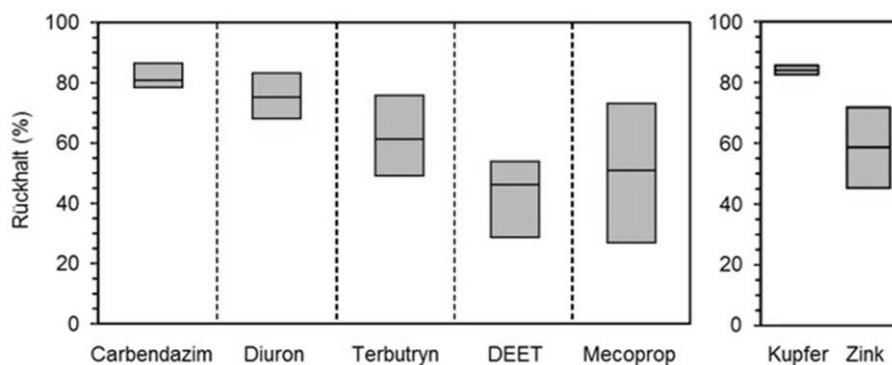


Abbildung 4: Rückhalt von fünf Spurenstoffen, Kupfer und Zink mit einem Mischadsorber (25 Ereignisse).

4 Schlussfolgerungen

Generell ist bei der Planung zu klären, wie die Belastung von Niederschlagsabwasser vermieden oder verringert werden kann. In der Schweiz wird von "Priorität 0" gesprochen (VSA, 2019a). Quellen von Spurenstoffen sollten besonders in den Fokus gerückt werden, weil viele Verbindungen langlebig, ökotoxisch und mobil sind.

Konzepte sind zu forcieren, um Problemstoffe über Anreize zu substituieren oder die Freisetzung zu reduzieren, sowie nachgeschaltete Behandlungskonzepte. Verkehr beruhigen (reduzieren, verlangsamen) und die Straßenreinigung intensivieren wirkt gleichfalls quellenorientiert gegen Stoffbelastungen.

Trotz der möglichen Belastung sollte die getrennte Erfassung der Oberflächenabflüsse der Mischkanalisation vorgezogen werden, da hierbei die Verschmutzungen gezielt an der Quelle behandelt, bestenfalls durch planerische und technische Maßnahmen vermindert oder gar vermieden werden können.

5 Literatur

- BAFU (2017): "Information über Mecoprop in Bitumen-Dachbahnen", Schweizer Bundesamt für Umwelt BAFU, Bern
- Björklund, K., Cousins, A.P., Strömvall, A.-M., Malmqvist, P.-A. (2009): "Phthalates and nonylphenols in urban runoff: Occurrence, distribution and area emission factors", *Sci. Total Environ.*, 407(16), 4665-4672
- Bollmann, U., Vollertsen, J., Carmeliet, J., Bester, K. (2014): "Dynamics of biocide emissions from buildings in a suburban stormwater catchment - Concentrations, mass loads and emission processes", *Water Research* 56:66-76
- Bucheli, T.D., Müller, S., Voegelin, A., Schwarzenbach, R.P. (1098): "Bituminous Roof Sealing Membranes as Major Sources of the Herbicide (R,S)-Mecoprop in Roof Runoff Waters: Potential Contamination of Groundwater and Surface Waters", *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3465-3471
- Burkhardt, M., et al. (2008): "Mecoprop in Bitumenbahnen - Auswaschung von Mecoprop aus Bitumenbahnen und Vorkommen im Regenabwasser", BAFU, S. 28
- Burkhardt, M., Zuleeg, S., Vonbank, R., Bester, K., Boller, M., Carmeliet, J., Wangler, T.P. (2012): "Leaching of Biocides from Façades under Natural Weather Conditions", *Environmental Science & Technology*, 46 (10), 5497–5503
- Burkhardt, M., Schmidt, S., Gohl, M., Zenker, A., Schmocker, M., Zbinden, D., Loretz, A., Bigler, R., Boller, M. (2017): "Behandlung von Regenwasser -

- Grosstechnische Erfahrung mit unterirdischer Retention und nachgeschaltetem Adsorberfilter", *Aqua und Gas*, 4:78-85
- Burkhardt, M., Hodel, P. (2019): "Abschwemmung von Metallflächen und Eintrag ins Grundwasser - Literaturrecherche und Messungen unter Berücksichtigung von drei urbanen Pestiziden", Bericht im Auftrag des Schweizer Bundesamts für Umwelt (BAFU), Rapperswil, S. 44
- Clara, M., Ertl, T., Giselbrecht, G., Gruber, G., Hofer, T., Humer, F., Kretschmer, F., Kolla, L., Scheffknecht, C., Weiß, S., Windhofer, G. (2014): "Spurenstoffemissionen aus Siedlungsgebieten und von Verkehrsflächen", Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien, Österreich
- Lange, J., Olsson, O., Jackisch, N., Weber, T., Hensen, B., Zieger, F., Schuetz, T., Kümmerer, K. (2017): "Urbane Regenwasserversickerung als Eintragspfad für biozide Wirkstoffe in das Grundwasser?", *Korrespondenz Wasserwirtschaft*, 10(4):198-202
- Tian, Z. et al (2020): "A ubiquitous tire rubber derived chemical induces acute mortality in coho salmon", *Science* 371, 185–189
- Tietje, O., Rohr, M., Burkhardt, M., Schoknecht, U., Borho, N. (2018): "Emissions- und Übertragungsfunktionen für die Modellierung der Auslaugung von Bauprodukten", UBA-Texte 28, Umweltbundesamt, Dessau-Rosslau
- VSA (2019a): "Abwasserbewirtschaftung bei Regenwetter. Basismodul B", Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute, Glattbrugg
- VSA (2019b): "Leistungsprüfung für Adsorbermaterialien und dezentrale technische Anlagen zur Behandlung von Niederschlagswasser", Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute, Glattbrugg
- Wagner, S. et al. (2018): "Tire wear particles in the aquatic environment - a review on generation, analysis, occurrence, fate and effects", *Water Res.*, 139: 83–100
- Wittmer, I., Scheidegger, R., Bader, H.-P., Singer, H., Stamm, C. (2011): "Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides", *Science of the Total Environment*, 409:920–932

- Wicke, D., Matzinger, A., Sonnenberg, H., Caradot, H., Schubert, R.-L., Rouault, P., Heinzmann, B., Dünnbier, U., von Seggern, D. (2017): "Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins", KA Korrespondenz Abwasser, Abfall, 5:394-404
- Wicke, D., Tatis-Muvdi, R., Rouault, P., Zeball-van Baar, P., Dünnbier, U., Rohr, M., Burkhardt, M. (2021): "Bauen und Sanieren als Schadstoffquelle in der urbanen Umwelt. – Abschlussbericht", Texte 155/2021, Deutsches Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
- Zobrist, S., Müller, S.R., Ammann, A., Bucheli, T.D., Mottier, V., OCHS, M., Schönenberger, R., Eugster, J., Boller, M. (2000): "Quality of Roof Runoff for Groundwater Infiltration", Wat. Res., 34(5), 1455-1462

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. Michael Burkhardt

OST – Ostschweizer Fachhochschule,
Institut für Umwelt- und
Verfahrenstechnik (UMTEC)

Oberseestrasse 10, 8640 Rapperswil,
Schweiz

Tel. +41 58 257 4870

E-Mail: michael.burkhardt@ost.ch

Aktueller Stand beim Phosphorrecycling

Fabian Kraus

Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH
Berlin

1 Einleitung

Die Klärschlammverordnung von 2017 (AbfKlärV 2017) verpflichtet die Abwasserwirtschaft zur Phosphatrückgewinnung. Je nach Ansatzpunkt sind damit zu erzielende Rückgewinnungsraten und - unter Berücksichtigung von angeschlossenen Einwohnerwerten und den Ablaufzielen der Abwasserverordnung für Phosphat – daraus resultierende größenabhängige Produktionsmengen an Phosphat je Abwasserverband vorgeschrieben. Momentan verfügbare Rückgewinnungsverfahren im Bereich Abwasser bzw. Klärschlamm erreichen hinsichtlich der Vorgaben der AbfKlärV nur unzureichende Rückgewinnungsraten bzw. Reduktionsraten und kommen daher für viele Betreiber nicht infrage. Vor dem Hintergrund diverser Projekte zur Errichtung von Monoverbrennungsanlagen zur Klärschlammmentsorgung ist zudem absehbar, dass ein Großteil des Phosphats aus der dort anfallenden Asche zurückgewonnen werden muss. Dies ist mit einem erheblichen thermischen oder chemischen Aufwand verbunden, welcher bei einer Anlage auf der „grünen Wiese“ durchschnittliche Kosten von etwa 200 Euro pro Tonne Asche (bei realistischer Anlagengröße ohne potentielle Produkterlöse) verursacht (Kraus, Zamzow et al. 2019). Auch wenn sich beispielsweise die Einkaufskosten für Chemikalien durch eine

geeignete Standortwahl reduzieren lassen, bewegen sich die Kosten der P-Rückgewinnung pro Tonne Asche über den jetzigen Entsorgungspreisen für Asche.

Zur Aufstellung eines langfristig tragfähigen Geschäftsmodells für die P-Rückgewinnung aus Klärschlammasche sind daher eine Abschätzung zukünftiger Produkterlöse bzw. eines Mindestprodukterlöses sowie eine Strategie für Vermarktung der Produkte (wie z.B. Phosphorsäure, Phosphatsalzen oder asche-ähnliche Gemische aus Phosphaten und anderen Aschebestandteilen, welche aus Aschen zurückgewonnen werden) zwingend notwendig.

2 Phosphorrückgewinnungsverfahren und ihre Produkte

Tabelle 1 zeigt die die Einordnung verschiedener Verfahren mit Fokus auf den Produkten und möglichen Nachbehandlungs- und Verwertungsoptionen.

Tabelle 1: Einordnung verschiedener P-Rückgewinnungsverfahren mit Fokus auf Produkten und möglichen Nachbehandlungs-/ Verwertungsoptionen

Rechtlicher Geltungsbereich	Wasserrecht	Abfallrecht	Abfallrecht
Absatz in der AbfKlärV	Artikel 5 §3 (4)	Artikel 5 §3 (2) Nr. 1 und §3b (1)	Artikel 5 §3 (2) Nr. 2
Zielwert nach AbfKlärV	< 20 g P/kg TM	80 % Rückgewinnung	Verwertung unter Nutzung des Phosphorgehalts
Ansatzpunkt	Schlammwasser, Roh-, bzw. Faulschlamm, ggf. entwässerter Schlamm, soweit wasserrechtlich genehmigungspflichtig	Asche	Asche oder kohlenstoffhaltiger Rückstand
Charakteristika von Verfahren	Extraktion von Phosphat durch Fällung und Abtrennung (aus der Flüssigphase)	Extraktion von Phosphat ggf. durch Fällung i.d.R. nach saurem Aufschluss aus der Flüssigphase	Umwandlung in eine pflanzenverfügbare Form durch nass- oder thermo-chemische Behandlung

Verbleib der Schwermetalle u.a. Schadstoffe	Verbleiben überwiegend im Schlamm	Separate Abtrennung oder Verbleib im Rückstand	Verbleiben (zu erheblichen Teil) im Produkt
Verfahren bezogen auf Ansatzpunkt	Diverse Fällungsverfahren mit oder ohne Vorbehandlung	TetraPhos, Ash2Phos, EcoPhos	SeraPlant, AshDec, ggf. Pyreg, EuPhoRe o.ä.
Typische Produkte	Struvit, ggf. Calciumphosphate oder Vivianit	Phosphorsäure, Calciumphosphate	Pflanzenverfügbare Asche oder Aschekohle (Mischung aus Calciumphosphaten, Eisenoxiden, Quarz und anderen Stoffen)
Nachbehandlung/ Verwertung	Direktvermarktung (Konfektionierung ggf. notwendig) oder spezielle Aufbereitung vor Einsatz in der Düngemittelindustrie	Direkter Einsatz in der Düngemittelindustrie möglich	Direktvermarktung (Konfektionierung notwendig)

3 Marktpotentiale einzelner Recyclingphosphate

Anmerkung: die im Folgenden genannten potentiellen Marktpreise sind als ungefähre Orientierungswerte aus dem Jahr 2020 für Düngemittel zu verstehen. Die Düngemittelpreise sind kürzlich wieder erheblich gestiegen, insofern sind ggf. etwas höhere Erlöse als hier postuliert zu erwarten. Letztlich sind die lokalen Spezifika, der Marktzugang, das Verhandlungsgeschick des Einzelnen und die allgemeinen Marktpreise für P-Dünger entscheidend!

Im Folgenden wird auf mögliche Direktvermarktungsstrategien und Integrationsstrategien in die konventionelle Düngemittelindustrie für einzelner Recyclingphosphate genauer eingegangen:

3.1 Struvit und andere Mg-basierte P-Salze

Struvit ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) stellt heute das einzige mengenmäßig relevante Recyclingphosphat dar. Es ist vielmehr das Resultat einer Betriebsoptimierung der

Bio-P als das Resultat gezielter Phosphorrückgewinnung. Es handelt sich um ein Produkt dessen Pflanzenverfügbarkeit nachweislich bestätigt wurde (Kratz, Vogel et al. 2019). Das Phosphat ist kaum wasserlöslich, weist aber eine sehr hohe Neutralammoniumcitrat (NAC)- und Zitronensäure (CA)-löslichkeit auf (Kratz, Vogel et al. 2019). Zudem weist das Struvit der Kläranlagen eine geringe Schadstoffbelastung auf (Kraus, Zamzow et al. 2019). Je nach Verfahren und Umsetzung weist rückgewonnenes Struvit eine eher pulverige bzw. kristalline Struktur auf. Einige Verfahren sind in der Lage Granulen-ähnliche Kügelchen zu produzieren, welche kommerzielle Qualitätskriterien für Düngemittel aufweisen. Letztere können mit entsprechendem pro-aktiven Marketing (Beispiel Ostara). zu kommerziellen Phosphat-Düngemittelpreisen vertrieben etwa 500 EUR/t P_2O_5 bzw. etwa 125 EUR/t Struvit werden (Marktpreise schwanken erheblich). Dies erfordert i.d.R. jedoch eine gezielte Vermarktung durch ein Drittunternehmen. Andere pulverige bzw. kristalline Struvite, welche nicht direkt verwendet werden können oder nicht pro-aktiv vermarktet werden, werden weitaus günstiger durch Kläranlagenbetreiber vertrieben, z.B. etwa 80 EUR/t P_2O_5 bzw. etwa 20 EUR/t Struvit. Entsprechende Produkterlöse rechtfertigen nicht die Investitions- oder Betriebskosten der Struvitfällung. Die operativen Effekte (Vermeidung von Inkrustationen, Reduktion der Schlammmentsorgungskosten) waren und sind für die Implementierung solcher Verfahren und die Bereitstellung der Produkte entscheidend.

3.2 Calciumphosphate aus der Nassschlamm oder aus Klärschlammasche

Prinzipiell können Dicalciumphosphate ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ als Brushit), sowie Apatite ($Ca_5(PO_4)_3X$, $X = OH, Cl, F$) gefällt werden.

Das Dicalciumphosphat bzw. sein Dihydrat – das Brushit – ist Zielsubstanz einiger Verfahren aus Nassschlamm-Zentrat in Kombination mit einer sauren Faulung oder Bioversauerung. Das Fällungsoptimum liegt im leicht sauren (pH 5-6,5) und es weist eine eher pulverige Struktur auf. Es ist zu vermuten, dass sowohl das Kristallwachstum als auch die Kinetik, gegenüber der bei der Bildung von Struvit eher nachteilig ist. Ebenso liegt das Löslichkeitsgleichgewicht geringer, sodass oft Struvit anstelle von Brushit in großtechnischen Anlagen gefällt wird. Dabei ist Brushit vom Marktpotential definitiv interessanter als Struvit. Es weist ebenso eine geringe Wasserlöslichkeit, aber

eine hohe NAC- und CA-löslichkeit auf (Kratz, Vogel et al. 2019). Somit könnte es nach entsprechender physikalischer Aufbereitung direkt vermarktet werden. Ebenso kann es direkt in der Düngemittelindustrie eingesetzt werden und dort entweder beigemischt werden oder mit, vergleichsweise zum Rohphosphat, relativ wenig Säure zum Superphosphat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) oder zu Phosphorsäure weiterverarbeitet werden und somit ein weites Anwendungsspektrum finden. Jedoch ist die Fällung von Brushit bislang aufgrund der o.g. Schwierigkeiten eher ein Ziel als aktuelle Realität. Eine reale großtechnische Anlage mit dem Endprodukt Brushit ist den Autoren nicht bekannt. Abnahmepreise für Brushit sind ebenso wenig bekannt, liegen allerdings wahrscheinlich zwischen den Preisen für kommerziellen P-Düngemittelpreise und Rohphosphat, realistischer Preis bei etwa 350 EUR/t P_2O_5 bzw. etwa 150 EUR/t Brushit.

Apatite können ebenfalls aus Nassschlamm-Zentrat gefällt werden. Das Fällungsoptimum liegt hier im eher basisch ($> \text{pH } 8$). Im Bereich der Verfahren zur Phosphatrückgewinnung aus Klärschlammasche wird Hydroxylapatit durch das Ash2Phos-Verfahren von Easy Mining gewonnen. Hydroxylapatit weist eine geringe Wasserlöslichkeit und eine geringe NAC- bzw. CA-Löslichkeit auf (Kratz, Vogel et al. 2019). Daher ist ein direkter Einsatz als Dünger, wenn überhaupt nur auf sehr sauren Böden denkbar. Hier bietet sich vielmehr die direkte Einspeisung in die Düngemittelindustrie an, welche die Calciumphosphate flexibel zu allen konventionellen P-Düngemitteln verarbeiten kann. Potentielle Abnahmepreise (bei derzeitigen Weltmarktpreisen) belaufen sich auf etwa 200 EUR/t P_2O_5 und etwa 90 EUR/t Tricalciumphosphat bzw. etwa 70 EUR/t Apatit. Bei entsprechender Reinheit können geringfügig höhere Preise erzielt werden.

3.3 Vivianit

Vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) könnte ein interessantes Recyclingphosphat für Kläranlagen mit chemischer P-Fällung werden. Ein von dem niederländischen Forschungszentrum WETSUS entwickeltes und durch die schwedische KEMIRA patentiertes Verfahren gewinnt paramagnetisches Vivianit im Pilotmaßstab mittels Magnetseparator zurück. Ähnlich wie bei der Rückgewinnung von Struvit könnten operative Vorteile für den Kläranlagenbetrieb (bis zu 15 % geringere Schlammmenge durch Abtrennung des Vivianits) ausschlaggebend sein. Vivianit (Eisen(II)-Phosphat)

weist im Gegensatz zum Strengit (Eisen(III)-Phosphat) eine höhere Löslichkeit in NAC und CA auf (Kratz, Vogel et al. 2019). Die Wirkung von Vivianit direkt als Dünger ist allerdings umstritten. Jedoch lässt es sich durch gezielte Verfahren in seine Einzelkomponenten (z.B. in Calciumphosphate und Eisen(II)-Sulfat) zerlegen, welche wiederum vermarktet werden können.

3.4 Phosphorsäure

Phosphorsäure ist die Zielkomponente vieler Ascheverfahren (z.B. TetraPhos, Parforce, Phos4Life) mit teils relativ komplexer Aufbereitungstechnik (z.B. Ionenaustauscher, Elektrodialyse etc.). Es ist zu erwarten, dass die Phosphorsäure dieser Verfahren eine für Düngemittel ausreichende Reinheit aufweist und entsprechend an die Düngemittelindustrie vermarktet werden kann. Im Düngemittelbereich kann von etwa 550 EUR/t P_2O_5 bzw. von 300 EUR/t H_3PO_4 (70%) ausgegangen werden. Bei entsprechender Reinheit können geringfügig höhere Preise erzielt werden. Einige Verfahrensanbieter gehen von weit höheren Erlösen für Phosphorsäure aus, da diese nach eigenen Angaben Futtermittelqualität aufweist. Bei höherwertigen Phosphaten steigt die Reinheit ebenso wie der Preis (Düngemittel < Futtermittel < Reinigungsmittel < Lebensmittel < Flammenschutzmittel), wobei das Marktvolumen hingegen sinkt. Zudem ist der rechtliche Status von Stoffen aus dem Abwasserpfad und deren Verwendung in der Futtermittelindustrie nach EC 767/2009 Anhang 3 zu klären.

3.5 Ascheähnliche Produkte aus nasschemischen Verfahren (Mischung aus Superphosphat, Quarz und Hämatit u.a.)

Einige Verfahren (u.a. SeraPlant, Pontes Pabuli) verfolgen den direkten Aufschluss der Asche mit verschiedenen Säuren und anschließender Granulierung. Es ergeben sich Mischungen aus wasserlöslichem Superphosphat ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$) (Kratz, Vogel et al. 2019) und den übrigen Aschebestandteilen, insb. Quarz und Hämatit, dessen Bestandteil Eisen wiederum Phosphat im sauren Milieu des Superphosphats gut binden kann. Problematisch ist das die Schwermetalle nur geringfügig oder gar nicht entfernt werden können. Die Kontamination des Düngeprodukts kann in Abhängigkeit der Kontamination der Klärschlammasche düngemittelrechtlich bedenklich sein. Eine Integration solcher Produkte in die konventionelle Düngemittelindustrie erscheint u.a. aufgrund der hohen Eisengehalte undenkbar, d.h.

die Produkte müssen direkt vermarktet werden. Welcher Marktpreis erzielt werden kann, bleibt offen. Hier ist die Vermarktungsstrategie entscheidend. Die Autoren gehen von einem Preislevel unterhalb von 400 EUR/t P_2O_5 aus.

3.6 Ascheähnliche Produkte aus thermischen Verfahren (Mischung aus Rhenaniaphosphat, Quarz und Magnetit u.a.)

Andere Verfahren verfolgen wiederum die thermische Umwandlung von Asche in pflanzenverfügbare Phosphate. Die Herstellung von pflanzenverfügbaren Aschen (z.B. durch das AshDec-Verfahren) führt zu Bildung von Rhenaniaphosphat ($CaNaPO_4$), welche gemischt mit anderen Spezies (u.a. Quarz und Magnetit vorliegt. Rhenaniaphosphat wurde bereits in der Vergangenheit als Düngemittel verwendet. Es ist ähnlich wie das Struvit ein eher basisches Produkt, welches ebenso eine hohe NAC- und CA-Löslichkeit aufweist (Kratz, Vogel et al. 2019). Ebenso wie bei den o.g. Ascheähnlichen Produkten kann die Belastung des Düngers mit Schwermetallen problematisch sein. Die Integration eines solchen Produktes in die konventionelle Düngemittelindustrie wird nicht forciert, d.h. die Produkte müssen direkt vermarktet werden. Die Autoren gehen von einem Preislevel unterhalb von 400 EUR/t P_2O_5 aus.

4 Schlussfolgerungen

Tendenziell sind die Verwendung von Recyclingphosphaten in Abhängigkeit des Produktes als Rohmaterial in der Düngemittelindustrie und über eine Direktvermarktung denkbar. Als Rohmaterialien für die Düngemittelindustrie sind Calciumphosphate, Phosphorsäure und ggf. Ammoniumphosphate bei höheren Produktionsmengen interessant, da diese direkt in die konventionellen Produktionsprozesse eingespeist werden können. Andere Substanzen, wie z.B. Struvit könnten am Ende des Prozesses geringfügig beigemischt werden, oder müssten gezielt vorher zu o.g. Stoffen aufbereitet werden. Für alle anderen Produkte, insbesondere ascheähnliche Produkte bleibt die Direktvermarktung ein gangbarer Weg. Die Integration in die konventionelle Düngemittelindustrie hat gegenüber der Direktvermarktung den Vorteil, das Abnahmemengen und Abnahmepreise besser geschätzt und diese unabhängig von der Entwicklung des Düngemittelmarktes hinsichtlich spezifischer Nährstoffmischungen verarbeitet werden können. Mit der Direktvermarktung und den zugehörigen Verfahren legt sich der Vertreiber auf ein

spezifisches Produkt fest, welches durch den Markt angenommen werden kann, aber nicht muss. Somit ergibt sich insbesondere bei den Ascheverfahren aufgrund entsprechender Aufbereitungskosten ein erhöhtes Restrisiko, was ggf. durch eine Gebühr für die Ascheannahme (Gate-fee) letztlich durch den Kläranlagenbetreiber getragen wird.

Hinsichtlich der Logistische Aufwendungen sind thermische Ascheverfahren durchaus am Standort von Monoverbrennungsanlagen auszuführen. Für nasschemische Verfahren bieten sich hingegen zentralere Lösungen in Chemieparcs an, da sowohl Kosten als auch der logistische Aufwand entscheidend reduziert werden kann.

5 Literatur

AbfKlärV (2017). Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung. N. Bundesministerium für Umwelt, Bau und Reaktorsicherheit. Bonn, Bundesanzeigerblatt Jahrgang 2017.

Kratz, S., et al. (2019). "Agronomic performance of P recycling fertilizers and methods to predict it: a review." *Nutr Cycl Agroecosyst*.

Kraus, F., et al. (2019). Ökobilanzieller Vergleich der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserstrom mit der Düngemittelproduktion aus Rohphosphaten unter Einbeziehung von Umweltfolgeschäden und deren Vermeidung - Abschlussbericht, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Proman Management GmbH, Umweltbundesamtes. UBA Texte 13/2019.

Anschrift der Verfasser:

Fabian Kraus, M.Sc.

Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH
Cicerostraße 24
D-10709 Berlin

Tel. +49 30 53 653 842

E-Mail: fabian.kraus@kompetenz-wasser.de

Abwasser-basierte Epidemiologie für SARS-CoV-2: Methoden, Beispiele und Einflussfaktoren

Andreas Tiehm

Johannes Ho

Claudia Stange

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser

Karlsruhe

1 Einleitung

Infizierte Personen scheiden SARS-CoV-2-Biomarker mit dem Stuhl aus. Daher kann Abwasser für ein integrales Monitoring eines Einzugsgebietes genutzt werden. Der methodische Ansatz beruht dabei auf der Erfassung von kurzen Abschnitten des viralen Genoms mit molekularen Methoden. Die Abwasser-basierte Epidemiologie gewährt unabhängige Einblicke in die Virenlast und Dynamik der gegenwärtigen COVID-19 Pandemie. Die durch die Überwachung von SARS-CoV-2 RNA im Zulauf von Kläranlagen gewonnenen Daten ermöglichen außerdem einen Überblick über die Zirkulation von problematischen Varianten.

Das TZW befasst sich bereits seit dem Frühjahr 2020 mit dem Abwassermonitoring auf SARS-CoV-2. Es konnte frühzeitig eine empfindliche und spezifische Nachweismethodik etabliert werden und für ein Monitoring an verschiedenen Modell-standorten genutzt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen das Potential des Abwassermonitorings sowie die Einflüsse verschiedener Faktoren auf die Konzentration der Biomarker im Abwasser.

2 Allgemeines zur Abwasserbasierten Epidemiologie

Das Monitoring von Abwasser zur Erfassung von SARS-CoV-2-RNA wurde frühzeitig vorgeschlagen, da über diesen Weg auch asymptomatische und präsymptomatische Personen erfasst werden können (Medema et al., 2020). Ein Beispiel für ein erfolgreiches Abwassermonitoring für Viren war zuvor bereits das Poliovirus – der Auslöser der Kinderlähmung (Asghar et al., 2014).

Die auf Abwasser basierende Epidemiologie für SARS-CoV-2 beruht auf der Analyse von kurzen RNA-Sequenzen als spezifische Biomarker, die mittels molekularbiologischer Verfahren erfasst werden können (Medema et al., 2020).

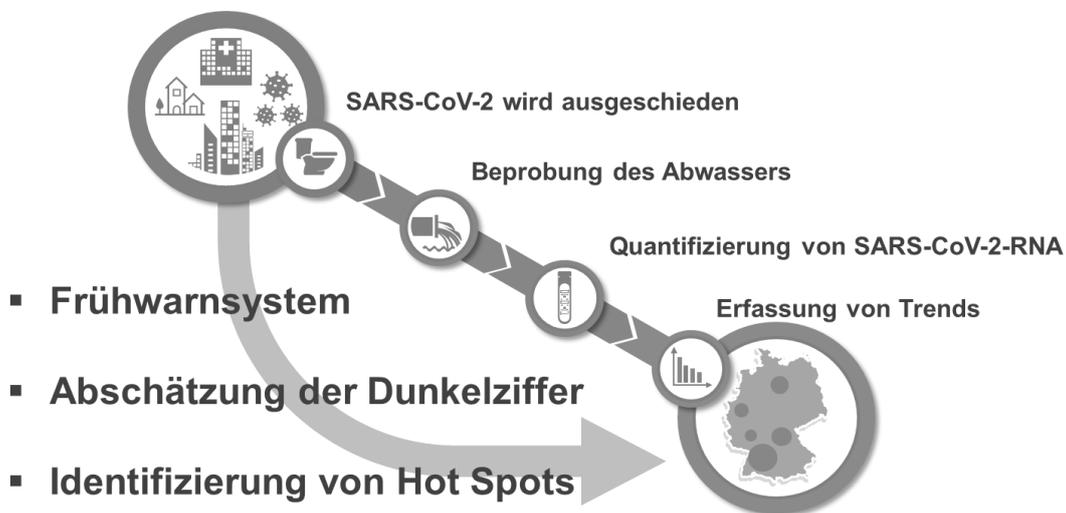


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Abwasser-basierten Epidemiologie.

3 Methodik – Nachweis von SARS-CoV-2 RNA im Abwasser

3.1 Das Nachweisverfahren

Für das Abwassermonitoring wird das Erbgut von SARS-CoV-2 – analog zur medizinischen Diagnostik – mittels Polymerase-Ketten-Reaktion (PCR)-basierter Verfahren erfasst. Insgesamt zeigt der PCR-Nachweis also die Präsenz viralen Erbmaterials. Die präzise Messung der Biomarker in einer komplexen Abwassermatrix erfordert eine speziell entwickelte Methodik mit angepassten Qualitätskontrollen, die sich von klinischen Tests unterscheiden (Stange et al. 2020 a und b). Der Nachweis

umfasst mehrere Schritte (siehe Abbildung 2), die nachfolgend genauer beschrieben sind.

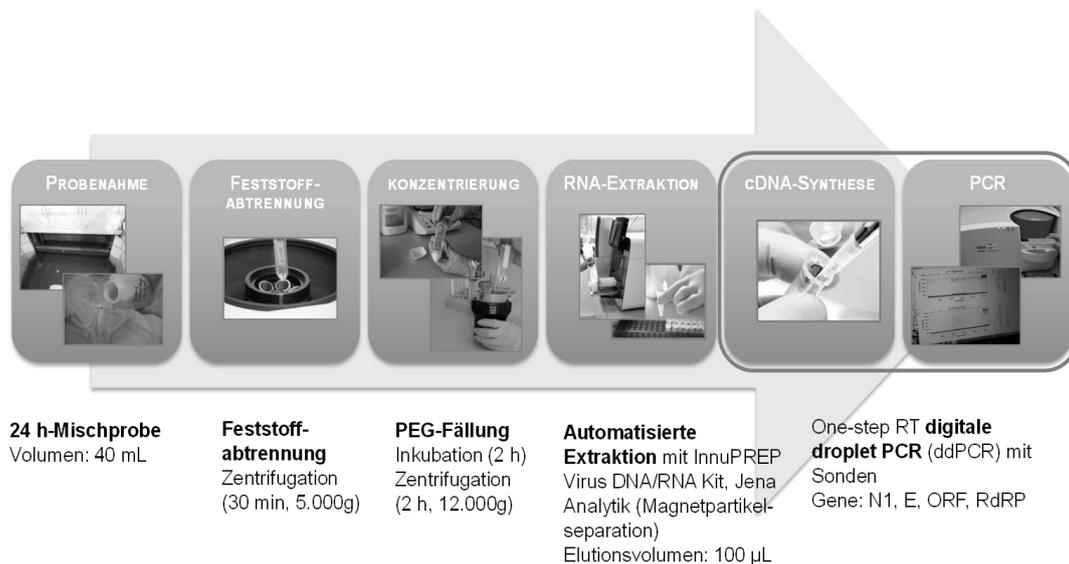


Abbildung 2: Vorgehen am TZW zur Probenaufbereitung und PCR-Analytik von Abwasserproben (Stange et al., 2020a)

Aufkonzentrierung der Viren

Um PCR-basierte Verfahren für die Untersuchung von Wasserproben nutzen zu können, müssen Viren in einem ersten Schritt konzentriert werden. Am TZW wird in der Regel die Fällung mit Polyethylenglykol (PEG) für die Konzentrierung von SARS-CoV-2 aus Rohabwasser genutzt. Die Probe wird zunächst zentrifugiert, um störende Feststoffe abzutrennen. Danach wird in den Überstand PEG dosiert, um die Viren auszufällen. Mit einem zweiten Zentrifugationsschritt können die Viren so von der restlichen Probe getrennt werden.

Extraktion und Aufreinigung der viralen Nukleinsäure

Im Anschluss an die Anreicherung muss die virale RNA isoliert und aufgereinigt werden (RNA-Extraktion). Am TZW werden hierzu automatisierte, Kit-basierte Extraktionsverfahren auf Basis von Magnetpartikeln eingesetzt. Die Viren werden dabei aufgeschlossen und die frei gewordene RNA bindet an die Magnetpartikel. Ein Elektromagnet hält die Magnetpartikel mit der RNA zurück, während die verbleibende Flüssigkeit entfernt wird. Nach mehreren Waschschritten wird die virale RNA anschließend eluiert.

Umschreiben der RNA in cDNA (Reverse Transkription)

Nach der Extraktion der RNA wird diese durch das Enzym Reverse Transkriptase (RT) in komplementäre cDNA umgeschrieben. Erst jetzt kann eine PCR und somit der eigentliche Nachweis durchgeführt werden.

PCR-Amplifikation von spezifischen Nukleinsäure-Abschnitten

In der PCR werden spezifische Abschnitte des Genoms des Zielorganismus vervielfältigt. Hierzu werden kurze Oligonukleotide – zwei Primer und eine Sonde – benötigt. Die Primer flankieren das zu vervielfältigende Fragment und stellen den Startpunkt der DNA-Synthese dar.

Die PCR läuft zyklisch ab und in jedem Zyklus findet eine spezifische Verdopplung des Fragmentes zwischen den Primern statt. Die Konzentration der anfänglich wenigen SARS-CoV-2 DNA Fragmente steigt exponentiell an. Sobald die Sonde an die Zielsequenz bindet, fluoresziert ein gekoppelter Reporterfarbstoff. Die Fluoreszenz steigt mit jedem PCR-Zyklus an. Der Zyklus, an dem die Fluoreszenz messbar wird, wird auch Ct-Wert genannt.

Vergleich verschiedener Nachweismethoden

Seit dem Ausbruch von COVID-19 wurde eine Vielzahl an Primer- und Sondensystemen publiziert. Versuche mit verschiedenen Kombinationen am TZW zeigten, dass nicht alle der publizierten Methoden für ein Monitoring von SARS-CoV-2 gleichermaßen geeignet sind. Aufgrund dieser Ergebnisse und des erhöhten Mutationspotenzials von Coronaviren empfehlen wir den parallelen Nachweis von mindestens zwei, besser drei oder mehr Zielsequenzen, um die Robustheit der Methode zu erhöhen.

Auch für den Nachweis verschiedener SARS-Cov-2-Varianten sind bereits Primer und Sonden veröffentlicht. Diese ermöglichen einen spezifischen Nachweis einzelner oder mehrerer Mutationen, wie beispielsweise der Mutation S:N501Y, die in der Variante Alpha, Beta, Gamma, Mu und Omikron vorkommt. Andere Mutationen kommen nur in einzelnen Varianten vor. Somit ist mit der PCR ein spezifischer Nachweis einzelner oder Gruppen von Varianten möglich.

Digitale PCR

Die digitale PCR (dPCR) ist eine Weiterentwicklung der klassischen quantitativen PCR. Bei der digitalen PCR wird ein Reaktionsansatz auf tausende Einzelreaktionen (Partitionen) verteilt, so dass jede Einzelreaktion nur eine sehr geringe Anzahl an DNA- oder RNA-Molekülen des gesuchten Gentargets enthält. In jedem dieser Einzelreaktionen läuft nun eine PCR ab, die nicht mittels Ct-Wert, sondern mit positiv/negativ bewertet wird. Die Betrachtung aller Einzelreaktionen zusammen ermöglicht eine absolute Quantifizierung. Durch den Einsatz der dPCR kann eine höhere Sensitivität erreicht werden, da PCR-Inhibitoren wie auch die Competition von Hintergrund-DNA und Zielmolekülen eine vernachlässigbare Rolle spielen.

4 Fallbeispiel Karlsruhe

Seit April 2020 wird der Zulauf der Kläranlage Karlsruhe-Neureut regelmäßig untersucht. Mitarbeiter der Kläranlage entnehmen 24-Stunden-Mischproben aus dem Zulauf (nach Fettfang und Grobrechen). Zu jedem Probenahmetermin werden zwei Proben parallel prozessiert. Die Proben werden am TZW entsprechend der beschriebenen Methodik aufbereitet und analysiert. Für die Auswertung wird der gleitende Mittelwert aus den Zielgenen E und ORF als Genkopien pro ml Abwasser dargestellt. Die Konzentration an Genkopien des SARS-CoV-2 Biomarkers werden vergleichend zu den COVID-19-Fallzahlen betrachtet.

Ergebnisse des Monitorings und Vergleich mit Fallzahlen

Der Vergleich der Abwasserergebnisse für Karlsruhe mit den offiziellen COVID-19-Infektionszahlen zeigte bereits im Herbst 2020 das Potenzial der Abwasser-basierten Epidemiologie zur frühzeitigen Erkennung von Trends im Infektionsgeschehen. Steigende oder fallende Trends der Infektionszahlen waren in den Werten der Abwassermessungen mindestens 12 Tage vorher erkennbar (Ho et al., 2022). Basierend auf der Korrelation und einer methodischen Nachweisgrenze von 2,5 Genkopien pro mL Abwasser liegt die theoretische Bestimmungsgrenze für das Abwassermonitoring bei 18 Infektionen pro 100.000 Einwohner.

Um Minderbefunde aufgrund von Regenereignissen zu vermeiden, erfolgt eine Normalisierung mittels zusätzlicher Analysen von konstant ausgeschiedenen fäkalen

Markern (CrAssPhage, PMMoV) sowie der hydraulischen Daten (Mitranescu et al., 2022).

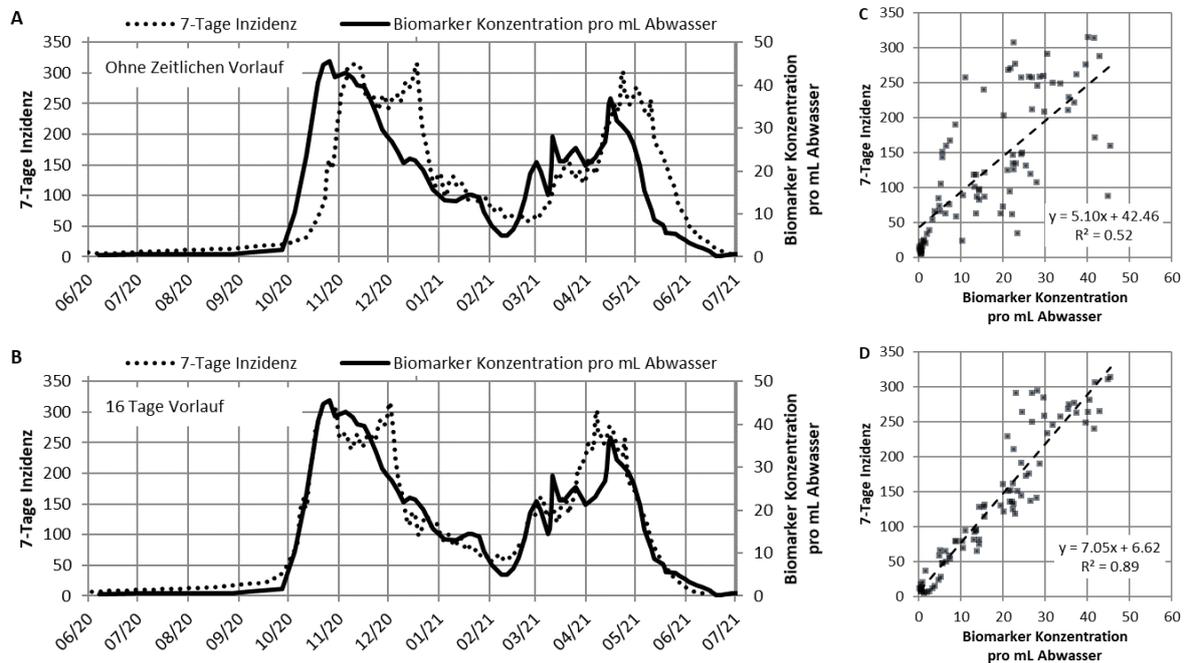


Abbildung 3: Vergleich der Biomarker-Konzentration mit der 7-Tage Inzidenz ohne (A) und mit zeitlichem Vorlauf (B). Aus den jeweiligen Daten ergibt sich die lineare Regression ohne (C) und mit zeitlichem Vorlauf (D).

Die folgende Abbildung zeigt die positiven COVID-19 Fälle im Einzugsgebiet und die gemessene Konzentration der Biomarker in den Abwasserproben seit 07/2021. Dabei wird die veränderte Relation in Abhängigkeit der vorherrschenden Varianten deutlich.

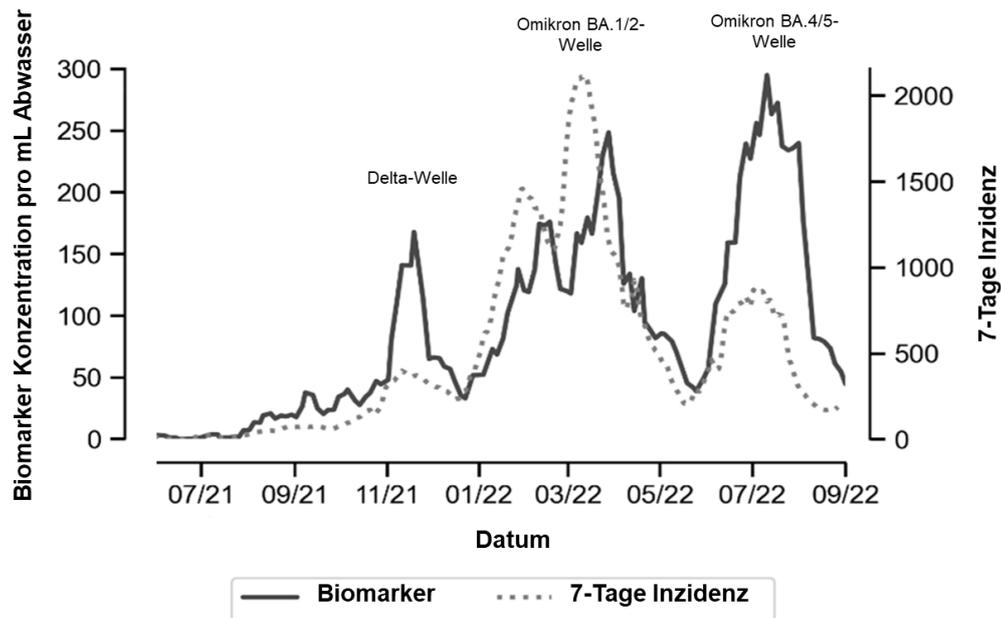


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf der Biomarker-Konzentration im Abwasser und der 7-Tages Inzidenz am Standort Karlsruhe während der Delta- und Omikron-Wellen.

Nachweis von Varianten

Im Zulauf der Kläranlage Karlsruhe-Neureut wurde nicht nur die Gesamtheit an SARS-CoV-2 sondern auch das Auftreten von Varianten erfasst. Das Auftreten z.B. der N501Y-Mutation im Karlsruher Abwasser war konsistent mit dem Auftreten der Alpha-Variante (B.1.1.7) in Patiententests in Baden-Württemberg. Vergleichbare Daten konnten für die Varianten Delta und die aktuell vorherrschende Omikron-Variante erhoben werden. Die Untersuchungen belegen, dass die Verbreitung der Varianten in einem Einzugsgebiet auch mittels Abwassermonitoring erfasst werden kann.

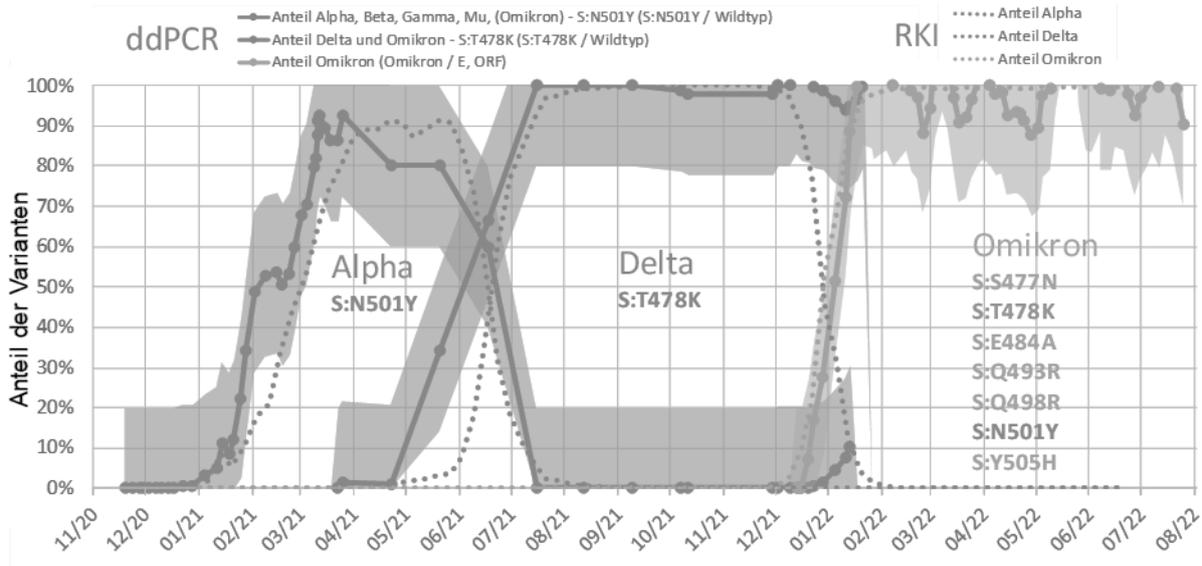


Abbildung 5: Zeitverlauf des Anteils der Varianten Alpha, Delta und Omikron für PCR-Ergebnisse (durchgezogene Linien mit Unsicherheitsbereich) und RKI-Daten (gestrichelte Linien).

Weitergabe der Daten

Die am Modellstandort Karlsruhe gewonnenen Daten aus dem Abwassermonitoring auf SARS-CoV-2 werden regelmäßig an den Verwaltungsstab der Stadt Karlsruhe übermittelt und für das Pandemiemanagement genutzt.

5 Fazit und Ausblick

Insgesamt belegen die Ergebnisse der Abwasserüberwachung im Zuge der COVID-19-Pandemie die Vorteile dieses Ansatzes. Über das Abwasser werden sowohl symptomatische als auch asymptomatische und präsymptomatische Infektionen erfasst. Daher stellt das Abwassermonitoring eine kosteneffektive Möglichkeit dar, das Infektionsgeschehen in Kommunen zu erfassen, wie z.B. für Karlsruhe (Stange et al., 2020 a und b, Ho et al., 2022; Mitranescu et al., 2022) und das Berchtesgadener Land (Mitranescu et al., 2022; Rossmann et al., 2021 a und b) frühzeitig gezeigt wurde. Es ist eine wichtige Ergänzung zur bestehenden Überwachung des öffentlichen Gesundheitswesens, da es unabhängig von Individualtests ist.

Die Europäische Kommission hat eine Empfehlung zur Überwachung von SARS-CoV-2 und seiner Varianten in Abwässern in der EU veröffentlicht (EU-Kommission, 2021). Die Empfehlung zielt auf die Einrichtung eines nationalen

Abwasserüberwachungssysteme für Großstädte mit mehr als 150.000 Einwohnern. Als Reaktion startete in Deutschland im November 2021 das Projekt ESI-CorA mit der finanziellen Förderung von 20 Kläranlagen, begleitet von einer wissenschaftlichen Auswertung durch die laufenden BMBF-Projekte. Die zunehmende Akzeptanz der Methodik zeigt sich auch in dem geplanten nationalen „Pandemie-Radar“, welches unter anderem auch ein umfassenderes Abwassermonitoring beinhalten soll (<https://www.tagesschau.de/inland/coronaradar-rki-101.html>).

6 Danksagung

Diese Studie wurde durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des Förderprogramms Nachhaltige Wasserwirtschaft (NaWaM-RiSKWa) finanziell gefördert (Biomarker, Förderkennzeichen 02WRS1557). Wir danken unseren KollegInnen an der TU München unter Leitung von Prof. Jörg Drewes und dem Tiefbauamt der Stadt Karlsruhe unter der Leitung von Dipl.-Ing. Martin Kissel für die gute Zusammenarbeit.

7 Literatur

Asghar, H.; Diop, O. M; Weldegebriel, G.; Malik, F.; Shetty, S.; El Bassioni, L.; Akande, A. O.; Al Maamoun, E., Sohail; A., Adekunle J; Burns, C. C; Deshpande, J.; Oberste, M. S.; Lowther, S. A. (2014): „Environmental surveillance for polioviruses in the Global Polio Eradication Initiative“, The Journal of Infectious Diseases 210,1, 294-303

EU Kommission: Empfehlung (EU) 2021/472 der Kommission vom 17. März 2021 über einen gemeinsamen Ansatz zur Einführung einer systematischen Überwachung von SARS-CoV-2 und seinen Varianten im Abwasser in der EU, <https://eur-lex.europa.eu/legal-ontent/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32021H0472&from=EN>.

Ho, J.; Stange, C.; Suhrborg, R.; Wurzbacher, C.; Drewes, J. E.; Tiehm, A. (2021): „SARS-CoV-2 wastewater surveillance in Germany: long-term PCR monitoring, suitability of primer/probe combinations and biomarker stability“, Water Research, 210, 117977

Medema, G.; Heijnen, L.; Elsinga, G.; Italiaander, R.; Brouwer, A. (2020): „Presence of SARS-coronavirus-2 RNA in sewage and correlation with reported COVID-

19 prevalence in the early stage of the epidemic in the Netherlands“, Environmental Science and Technology Letters, 7, 7, 511–516

Mitrancescu A.; Uchaikina A.; Kau, A.-S.; Stange, C.; Ho, J.; Tiehm, A.; Wurzbacher, C.; Drewes, J. E. (2022): „Wastewater-based epidemiology for SARS-CoV-2 biomarkers: evaluation of normalization methods in small and large communities in Southern Germany.“ Environmental Science and Technology, in press

Roßmann, K.; Clasen, R.; Münch, M.; Wurzbacher, C.; Tiehm, A.; Drewes, J. E. (2021): SARS-CoV-2 crisis management with a wastewater early-warning system in the Bavarian district of Berchtesgadener Land, Germany, Deutsches Ärzteblatt international 118, 27-28, 479-480. E

Roßmann, K.; Großmann, G.; Frangoulidis, D.; Clasen, R.; Münch, M., Hasenkopf, M.; Wurzbacher, C.; Tiehm, A.; Stange, C.; Ho, J.; Woermann, M.; Drewes, J.E. (2021): „Innovatives SARS-CoV-2 Krisenmanagement im öffentlichen Gesundheitswesen: Corona-Dashboard und Abwasserfrühwarnsystem am Beispiel Berchtesgadener Land“, Bundesgesundheitsblatt.

Stange, C.; Ho, J.; Tiehm, A. (2020b): „Nachweisverfahren und Relevanz von SARS-Coronavirus-2 in der Wasserwirtschaft. Ergebnisse einer Literaturstudie“, KA Korrespondenz Abwasser Abfall, 68, 1, 29–39

Stange, C.; Ho, J.; Tiehm, A. (2020a): „SARS-CoV-2 im Kontext der Wasserversorgung“, Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser, ISSN 1434-5765, TZW-Band 93

Anschrift der Verfasser:**Prof. Dr. Andreas Tiehm**

TZW: DVGW-Technologiezentrum
Wasser
Karlsruher Str. 84
D-76139 Karlsruhe

Tel. +49 721 9678 - 137

Fax: +49 721 9678 - 101

E-Mail: Andreas.Tiehm@tzw.de

Dr. Claudia Stange

TZW: DVGW-Technologiezentrum
Wasser
Karlsruher Str. 84
D-76139 Karlsruhe

Tel. +49 721 9678 - 134

Fax: +49 721 9678 - 101

E-Mail: Claudia.Stange@tzw.de

Dr. Johannes Ho

TZW: DVGW-Technologiezentrum
Wasser
Karlsruher Str. 84
D-76139 Karlsruhe

Tel. +49 721 9678 - 136

Fax: +49 721 9678 - 101

E-Mail: Johannes.Ho@tzw.de

Nachweis und Elimination von antibiotikaresistenten Bakterien und Resistenzgenen

Claudia Stange
Andreas Thiem

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruhe

1 Einleitung

Die weltweite Zunahme antibiotikaresistenter Bakterienstämme wird von der World Health Organisation als eine der derzeit größten Herausforderungen für die Menschheit angesehen (WHO 2014). In Folge des Antibiotika-Einsatzes in der Human- und Tiermedizin kam es auch zu einer weiten Verbreitung von Resistenzen in der Umwelt.

Bereits 2016 wurde im Bundesgesundheitsblatt ein Beitrag mit dem Titel „Antibiotikaresistente Erreger in Deutschland“ veröffentlicht (Idelevich et al. 2016), der zu folgendem Fazit kam: „Sowohl die Human- als auch die Veterinärmedizin müssen künftig durch rationale(re)n Antibiotikaeinsatz (auch unter Berücksichtigung innovativer pharmazeutischer Konzepte sowie soziologischer Forschung), Barriere- und Dekolonisierungsmaßnahmen und andere Infektionskontrollstrategien versuchen, im Sinne eines „One-Health“-Gedankens die Verbreitung von multi-resistenten Erregern einzudämmen. Dies schließt die Betrachtung der Umwelt ein, insbesondere muss die Bedeutung von Abwässern und Oberflächengewässern intensiver untersucht werden.“

Das TZW befasst sich bereits seit mehreren Jahren mit dem Auftreten von antibiotikaresistenten Bakterien und Antibiotikaresistenzgenen in der aquatischen Umwelt sowie ihrer Elimination bei der Wasserbehandlung. Dieser Beitrag gibt einen Überblick über diese Forschungsaktivitäten.

1.1 Antibiotikaresistenzen – ein komplexes Thema

Die Entdeckung antibiotisch wirksamer Substanzen sowie deren industrielle Herstellung in großem Umfang revolutionierte die medizinische Behandlung von Infektionskrankheiten. Die zunehmende Anwendung von Antibiotika in der Human- und Veterinärmedizin führte aber in den letzten Jahren zu einer besorgniserregenden Ausbreitung von Antibiotikaresistenzen. Oftmals zeigen Antibiotika keinen therapeutischen Effekt mehr, da die Krankheitserreger resistent geworden sind.

Antibiotika und antibiotikaresistente Bakterien werden über die Ausscheidungen von Mensch und Tier und durch unsachgemäße Entsorgung in die Umwelt eingetragen. Die ausgeschiedenen Antibiotika, deren Metaboliten und die antibiotikaresistenten Bakterien gelangen über den Abwasserpfad in die Kläranlagen. Dort werden sie während der Abwasserreinigung jedoch nicht vollständig entfernt und erreichen so die Oberflächengewässer (Berendonk et al. 2015). Auch Veterinärpharmaka werden durch tierische Exkremente oder Gülle auf Felder ausgetragen und führen zu einer zusätzlichen Boden- und Grundwasserbelastung (Stoob et al. 2005). Kläranlagen und Güllelager sind „hot spots“ der bakteriellen Evolution (Berendonk et al. 2015; Calero-Cáceres et al. 2014). Hier kommen hohe Bakterienkonzentrationen, ein breites Spektrum an Nährstoffen, und verschiedene Antibiotika, aber auch Desinfektionsmittel oder Metallverbindungen, die einen Selektionsdruck verursachen können, zusammen. Dies begünstigt genetische Veränderungen in den Mikroorganismen.

Die Zusammenhänge der Entstehung und Verbreitung von Antibiotikaresistenzen sind sehr komplex und werden von vielen Faktoren beeinflusst (Berendonk et al. 2015). Die Ausbreitung von Resistenzgenen kann durch Vermehrung der resistenten Bakterien (vertikaler Gentransfer von den „Eltern zu den Nachkommen“) aber auch durch horizontalen Gentransfer erfolgen. Im Gegensatz zu höheren Lebewesen können Mikroorganismen Teile ihres genetischen Materials auch über Art- und Gattungsgrenzen hinweg austauschen. Diese horizontale Resistenzübertragung ist für die Ausbreitung besonders wichtig, da ein Austausch zwischen pathogenen und nicht-pathogenen Organismen erfolgen kann.

1.2 Nachweisverfahren für Antibiotikaresistenzen

Traditionell werden Antibiotikaresistenzen durch Kultivierung auf sogenannten Selektivmedien, denen Antibiotika zugesetzt wurden, nachgewiesen. Bakterien, die auf diesen Selektivmedien wachsen können, sind offensichtlich resistent. Für den Nachweis von multiresistenten Infektionserregergruppen, wie Extended Spectrum β -Laktamase (ESBL)-bildende Enterobacteriaceae, Vancomycin-resistente Enterokokken (VRE) und Methicillin-resistente *Staphylococcus aureus* (MRSA) stehen auch kommerzielle CHROM-Agar-Platten zur Verfügung, die einen spezifischen Nachweis dieser Gruppen ermöglichen (Voigt et al. 2020).

Eine geeignete Methode zur Ermittlung von Antibiotikaresistenzmustern bei Bakterienisolaten ist die Bestimmung der minimalen Hemmkonzentration (MHK, englisch MIC). Dabei werden die zu testenden Antibiotika in aufsteigender Konzentration in den Vertiefungen einer Mikrotiterplatte aufgebracht. Die Platte wird dann mit einer Suspension des zu testenden Bakteriums angeimpft, inkubiert und das Wachstumsverhalten ausgewertet. Auf diese Weise werden die Keime in die Gruppen sensibel, intermediär und resistent eingeteilt. Alternativ kann auch der Agardiffusions-test für die Ermittlung von Antibiotikaresistenzmustern – und damit Multiresistenzen – genutzt werden. Hierfür wird auf einem Nährmedium die Zellsuspension eines zu testenden Isolates ausgestrichen und Plättchen mit verschiedenen Antibiotika aufgelegt (Stange et al. 2016). Nach Bebrütung werden Hemmhöfe um die Plättchen mit Antibiotika sichtbar, gegen die das Isolat empfindlich ist. Die Existenz bzw. der Durchmesser des Hemmhofes wird zur Bewertung herangezogen.

Antibiotikaresistenzgene in einer Wasserprobe lassen sich mittels molekularbiologischer Methoden nachweisen (Stoll et al., 2012; Stange et al., 2019b, Stange und Tiehm 2020). Bei diesem kultivierungs-unabhängigen Verfahren werden die Bakterien zunächst auf einem Membranfilter angereichert, aus dem im Anschluss die bakterielle DNA extrahiert wird. Mit Hilfe der Polymerase-Ketten-Reaktion (Polymerase chain reaction, PCR) lässt sich die DNA aller in der Probe enthaltenen Bakterien empfindlich auf das Vorkommen bestimmter Sequenzen wie z. B. Antibiotika-resistenzgene untersuchen. Mit den PCR-basierenden Nachweisverfahren

lassen sich große Probenzahlen in relativ kurzer Zeit untersuchen. Daher sind sie für ein Monitoring besonders gut geeignet.

Die genetische Vielfalt von Antibiotikaresistenzgenen ist aber sehr hoch, weshalb die Erfassung aller Resistenzgene über die PCR nicht möglich ist. Die Erfassung der Gesamtheit an Antibiotikaresistenzgenen (auch Resistome genannt) wird durch Sequenzierungsansätze ermöglicht (Sidhu et al. 2020). Der Nachweis der Gene erfolgt über den bioinformatischen Abgleich der ermittelten Sequenzdaten mit Referenz-datenbanken. Die Kosten für metagenomische Sequenzierungen sind verhältnismäßig hoch. Sie ergeben sich aus der Notwendigkeit, wahllos die gesamte DNA in einer Umweltprobe zu sequenzieren, von der das Resistom oft nur einen sehr geringen Bruchteil ausmacht. Daher können Gene bei einer nicht ausreichenden Sequenzierungstiefe und -abdeckung entweder unterrepräsentiert oder unentdeckt bleiben.

1.3 Ausgewählte Forschungsergebnisse

1.3.1 Reduktion von Bakterien und Antibiotikaresistenzen in einer Kläranlage mit Aktivkohlebehandlung

Abwassereinleitungen können einen erheblichen Anteil der Belastung der Oberflächengewässer mit humanpathogenen Bakterien verursachen. Um die mikrobiologische Gesamtbelastung zu erfassen, die durch das behandelte Abwasser einer konventionellen Kläranlage mit einer zusätzlichen Pulveraktivkohlebehandlung in die aquatische Umwelt eingetragen wird, wurden *E. coli*, ESBL *E. coli* und Antibiotikaresistenzgene über die Abwasserbehandlung erfasst.

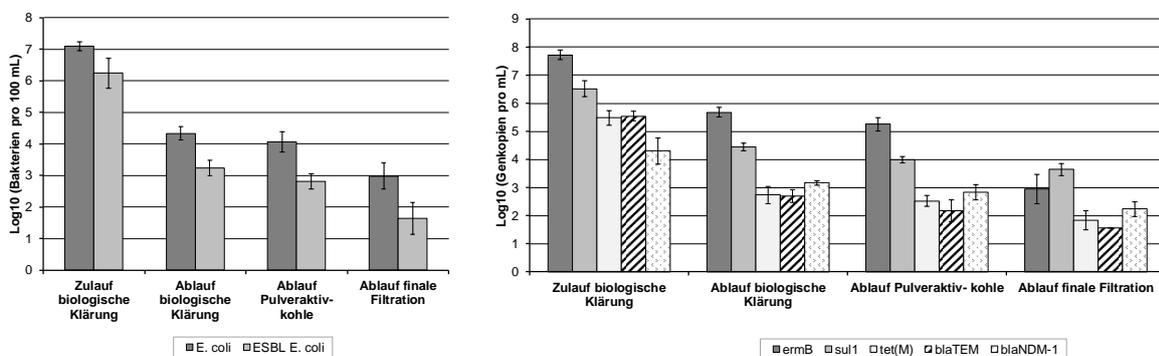


Abbildung 1: Konzentration der Bakterien, resistenten Bakterien und Antibiotikaresistenzgene an den unterschiedlichen Probenahmestellen (Mittelwerte und Standardabweichung von drei Probenahmen)

Kläranlagen nach dem Stand der Technik reduzieren die Keimbelastung um 99 bis 99,9% (2 bis 3 Log-Stufen, Nafo et al. 2016). Dies gilt auch für die antibiotikaresistenten Bakterien und Antibiotikaresistenzgene. Die im Rahmen dieser Studie durchgeführten Analysen belegen dies auch für die untersuchte Kläranlage. Trotzdem werden mit dem Ablauf der Kläranlage pro L circa 10^4 *E. coli*, 10^2 ESBL *E. coli* und bis zu 10^3 Kopien pro Resistenzgen in den Vorfluter eingetragen.

1.3.2 Erfassung von antibiotikaresistenten Bakterien und Antibiotikaresistenzgenen in Oberflächenwässern

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „HyReKA - Biologische bzw. hygienisch-medizinische Relevanz und Kontrolle antibiotikaresistenter Krankheitserreger in klinischen, landwirtschaftlichen und kommunalen Abwässern und deren Bedeutung in Rohwässern“ (BMBF, FKZ 02WRS1377G) wurden am TZW Oberflächenwasserproben auf ESBL-bildende *E. coli*, Vancomycin-resistente Enterokokken und Methicillin-resistente *Staphylococcus aureus* untersucht. Methicillin-resistente *Staphylococcus aureus* konnten in keiner untersuchten Probe nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu, wurden ESBL-bildende *E. coli* und Vancomycin-resistente Enterokokken in 68,2 bzw. 38,6% der Proben detektiert.

Die Ergebnisse der molekularbiologischen Untersuchungen zeigen, dass neben den antibiotikaresistenten Krankheitserregern auch ein breites Spektrum an Antibiotikaresistenzgenen in Oberflächengewässern nachweisbar ist (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Antibiotikaresistenzgene in Oberflächenwässern

Antibiotikaresistenzgene	Anteil positiver Befunde (n=108)
<i>bla</i> _{TEM}	49,1 %
<i>ermB</i>	58,9 %
<i>bla</i> _{CTX-M-32}	19,1 %
<i>bla</i> _{CMY-2}	16,5 %
<i>bla</i> _{NDM-1}	5,7 %
<i>mcr-1</i>	0 %

Insgesamt belegen die Ergebnisse die weite Verbreitung von resistenten Krankheitserregern und Antibiotikaresistenzgenen in Oberflächengewässern.

1.3.3 Elimination von Antibiotikaresistenzen durch reaktive Verfahren

Ausgehend von der weiten Verbreitung von antibiotikaresistenten Bakterien und Antibiotikaresistenzgenen in der aquatischen Umwelt stellt sich die Frage, wie diese reduziert werden können. Im Rahmen einer DVGW-geförderten Studie (Förderkennzeichen W4/04/09) wurden die wesentlichen zur Wasseraufbereitung eingesetzten Desinfektionsverfahren, d. h. Ozonung, UV-Behandlung und Desinfektion mit Natriumhypochlorit, in Bezug auf die Verminderung von Antibiotikaresistenzgenen untersucht.

Hierzu wurden Proben eingesetzt, die mit Modellkeimen aufdotiert wurden. Die Koloniezahlen wurden mittels Kulturverfahren und die Kopienzahl ausgewählter Antibiotikaresistenzgene mittels molekularbiologischer Methoden bestimmt. Bei der Untersuchung der verschiedenen Wasseraufbereitungsverfahren nahm die Anzahl der kultivierbaren *E. coli* mit steigender Chlor-, Ozon- und UV-Dosis im erwarteten Maß ab (Stange und Tiehm 2017, Stange 2019a).

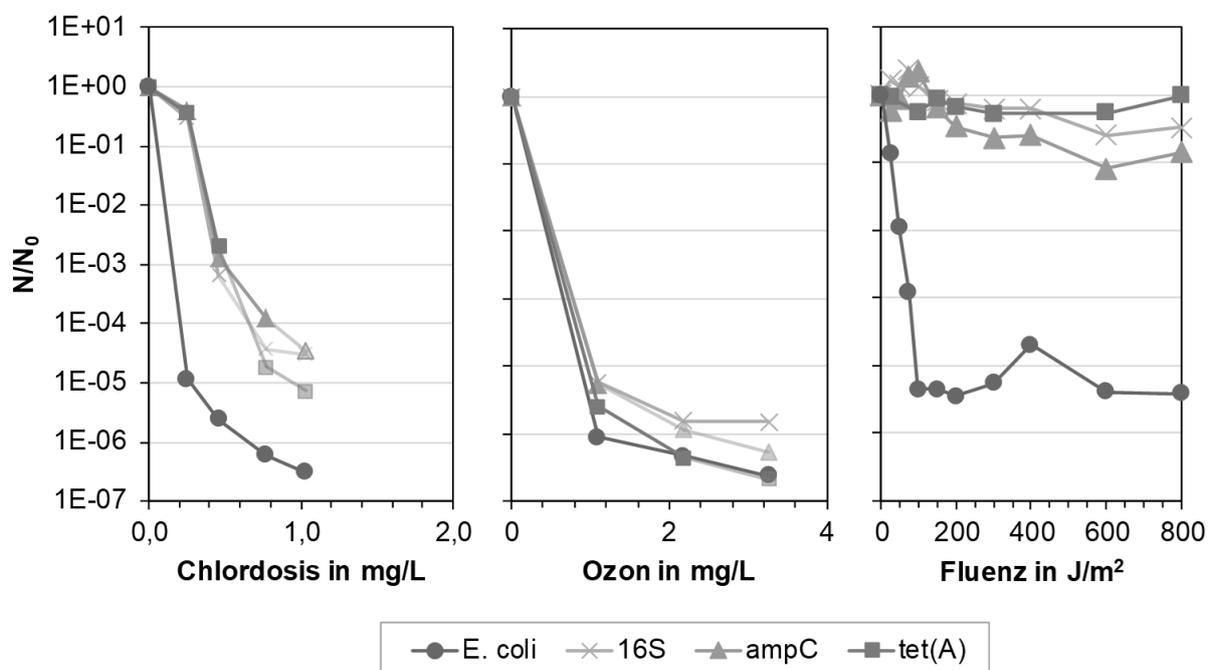


Abbildung 2: Verhalten von Antibiotikaresistenzgenen und *E. coli* bei der Wasseraufbereitung mit Chlor (links), Ozon (Mitte) und UV (rechts).

Beim Eliminationsverhalten der Antibiotikaresistenzgene zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den untersuchten Wasseraufbereitungsverfahren. Bei der Ozonung war eine gleichzeitige Abnahme der Keimzahlen und Resistenzgene zu beobachten, während bei der Chlorung die Abnahme der Resistenzgene im Vergleich zur Keimzahl langsamer vorstättenging. Durch Chlor werden die Bakterienzellen derart geschädigt, dass sie nicht mehr kultivierbar sind, die DNA aber zunächst intakt bleibt. Auch bei der UV-Bestrahlung wurde eine geringe Reduktion der Antibiotikaresistenzgene im Vergleich zur Abnahme der Bakterienzahlen im Kulturverfahren ermittelt.

1.3.4 Fazit und Ausblick

Die Entwicklung von Antibiotikaresistenzen ist eine bereichsübergreifende und zunehmende Bedrohung für die globale Gesundheit und droht die jahrzehntelangen Fortschritte bei der Behandlung von Infektionskrankheiten zu untergraben. Verlässliche Informationen, die das globale Auftreten und die Übertragung von Resistenzen genau beschreiben und charakterisieren, sind unerlässlich, um diese Herausforderung zu bewältigen und die Festlegung nationaler und globaler Prioritäten und Maßnahmen im Bereich der öffentlichen Gesundheit zu unterstützen.

Insgesamt belegen die Ergebnisse die weite Verbreitung von resistenten Krankheitserregern und Antibiotikaresistenzgenen. Um gezielt das Vorkommen von antibiotikaresistenten Bakterien und Antibiotikaresistenzgenen zu kontrollieren und Ausbreitungswege zu überwachen, müssen standardisierte Nachweisverfahren für den Umweltbereich eingesetzt werden. Nur so ist es möglich, eine Vergleichbarkeit von Studien zu erreichen. Auf Basis erweiterter Monitoringprogramme können Verbreitungspfade für Antibiotikaresistenzen besser beurteilt und gezielte Maßnahmen zur Reduktion des Austrages in die Umwelt (im Sinne eines ganzheitlichen One Health-Ansatzes) getroffen werden.

Ein Ansatz zu Erfassung der Verbreitung von Antibiotikaresistenzen in der Bevölkerung ist die abwasserbasierte Epidemiologie. Aus Sicht der Überwachung sind städtische Abwässer attraktiv, da sie Probenmaterial der gesamten Bevölkerung in einem Einzugsgebiet umfassen. Die erfassten antibiotikaresistenten Bakterien und Resistenzgene im Abwasser sind abhängig von den aktuellen und historischen Praktiken im Umgang mit Antibiotikaresistenzen (z. B. Art und Menge der verwendeten

Antibiotika). Ein gezieltes und gut konzipiertes Untersuchungsprogramm könnte dazu beitragen, den Ausgangswert der Antibiotikaresistenz in einem bestimmten Einzugsgebiet zu ermitteln, eine wirksame Politik für den Einsatz von Antibiotika und Praktiken der Abwasserbehandlung zu entwickeln und anschließend als Vergleichsmaßstab für die Bewertung der Auswirkungen solcher Maßnahmen dienen.

2 Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung und Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches für die finanzielle Förderung.

3 Literatur

- Berendonk, T. U., Manaia, C. M., Merlin, C., Fatta-Kassinos, D., Cytryn, E., Walsh, F., Bürgmann, H., Sorum, H., Norström, M., Pons, M.-N., Kruezing, N., Huovinen, P., Stefani, S., Schwartz, T., Kisand, V., Baquero, F., Martinez, J. L. (2015): "Tackling antibiotic resistance: the environmental framework". *Nature Reviews Microbiology* 13 (5): 310-317
- Calero-Cáceres W., Melgarejo A., Colomer-Lluch M., Stoll C., Lucena F., Jofre J., Muniesa M. (2014): "Sludge as a potential important source of antibiotic resistance genes in both the bacterial and bacteriophage fraction." *Environmental Science and Technology* 48 (13): 7602-7611
- Idelevich, E. A., Lanckohr, C., Horn, D., Wieler, L. H., Becker, K., Köck, R. (2016): „Antibiotika-resistente Erreger in Deutschland“. *Bundesgesundheitsblatt* 59: 113-123
- Nafu I. et al. 2016. Bewertung von Abwasserreinigungstechniken zur Reduktion klinisch relevanter Infektionserreger und Determinanten von Antibiotikaresistenzen (REDU-ANTIRESIST). Abschlussbericht; Förder-Nr. ZMVI1-2515NIK003.
- Sidhu, J.P.S., Gupta, V.V.S.R., Stange, C., Ho, J., Harris, N., Barry, K., Gonzalez, D., van Nostrand, J.D., Zhou, J., Page, D., Tiehm, A., Toze, S. (2020): "Prevalence of antibiotic resistance and virulence genes in the biofilms from an aquifer recharged with stormwater." *Water Research* 185: 116269

- Stange C., Sidhu J.P.S., Tiehm A., Toze S. (2016): "Antibiotic resistance and virulence genes in coliform water isolates." *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 219: 823-831
- Stange C., Tiehm A. (2017): „Verhalten von Antibiotika-Resistenzgenen bei der Trinkwasseraufbereitung.“ *Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser*, ISSN 1434-5765, TZW-Band 76
- Stange, C., Sidhu, J.P.S., Toze, S., Tiehm, A. (2019a): "Comparative removal of antibiotic resistance genes during chlorination, ozonation, and UV treatment." *International journal of hygiene and environmental health* 222, 3: 541–548
- Stange, C., Tiehm, A. (2020): "Occurrence of antibiotic resistance genes and microbial source tracking markers in the water of a karst spring in Germany." *The Science of the Total Environment* 742: 140529
- Stange, C., Yin, D., Xu, T., Guo, X., Schäfer, C., Tiehm, A. (2019b): "Distribution of clinically relevant antibiotic resistance genes in Lake Tai, China." *Science of the Total Environment* 655: 337–346
- Stoll C., Sidhu J.P.S., Tiehm A., Toze S. (2012): "Prevalence of clinically relevant antibiotic resistance genes in surface water samples collected from Germany and Australia." *Environmental Science and Technology* 46: 9716-9726
- Stoob K., Schmitt H., Wanner M. (2005): „Antibiotikaeinsatz in der Landwirtschaft – Folgen für die Umwelt“. *EAWAG news*, 59d: 12-15
- Voigt, A.M., Zacharias, N., Timm, C., Wasser, F., Sib, E., Skutlarek, D., Parcina, M., Schmithausen, R.M., Schwartz, T., Hembach, N., Tiehm, A., Stange, C., Engelhart, S., Bierbaum, G., Kistemann, T., Exner, M., Faerber, H.A., Schreiber, C. (2020): "Association between antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in anthropogenic wastewater - An evaluation of clinical influences." *Chemosphere* 241: 125032
- World Health Organization (WHO) (2014): "Antimicrobial resistance - Global report on surveillance"

Anschrift der Verfasser:

Dr. Claudia Stange

TZW: DVGW-Technologiezentrum
Wasser
Karlsruher Str. 84
D-76139 Karlsruhe

Tel. +49 721 9678 - 134
Fax: +49 721 9678 - 101
E-Mail: Claudia.Stange@tzw.de

Prof. Dr. Andreas Tiehm

TZW: DVGW-Technologiezentrum
Wasser
Karlsruher Str. 84
D-76139 Karlsruhe

Tel. +49 721 9678 - 137
Fax: +49 721 9678 - 101
E-Mail: Andreas.Tiehm@tzw.de

Verfahren und Standorte der Phosphorrückgewinnung sowie verfügbare Kapazitäten der thermischen Klärschlammbehandlung

David Montag

ISA der RWTH Aachen University

Isabell Allwicher

Aachen

Kirsten Stark

TEER der RWTH Aachen University

Matthias Schnell

Aachen

1 Einleitung

Klärschlamm wird in Deutschland aktuell hauptsächlich thermisch behandelt sowie in der Landwirtschaft und der sonstigen stofflichen Verwertung eingesetzt. Durch den steigenden öffentlichen und politischen Fokus auf Boden-, Pflanzen- und Umweltschutz wird die direkte Ausbringung von Klärschlamm in der Landwirtschaft jedoch zunehmend kritisch bewertet. Dies ist durch das Risiko einer möglichen Freisetzung der enthaltenen organischen und anorganischen Schadstoffe in die Umwelt (Boden, Grundwasser) begründet. Mit der Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung (AbfKlärV) aus dem Jahr 2017 wird die landwirtschaftliche Verwertung daher zukünftig eingeschränkt. Klärschlamm enthält jedoch auch wichtige Nährstoffe, dazu zählt insbesondere Phosphor (P), welcher von der EU-Kommission bereits seit 2014 als kritischer Rohstoff eingestuft ist (EU COM, 2017). Als wesentlicher Bestandteil der novellierten AbfKlärV wird die P-Rückgewinnung aus Klärschlamm daher zukünftig gesetzlich vorgeschrieben.

Aktuell bearbeiten ISA und TEER der RWTH Aachen das vom Umweltbundesamt geförderte ReFoPlan-Projekt EvKK (FKZ 3720 34 306 0) und stellen hierbei u.a.

aktuelle und absehbar einsetzbare Verfahrenstechniken und Standorte der Phosphorrückgewinnung sowie entsprechende Kapazitäten der thermischen Klärschlammbehandlung zusammen.

2 Grundlagen und rechtliche Vorgaben

Im Jahr 2020 wurden in Deutschland etwa 1,33 Mio. t Trockenmasse (TM) Klärschlamm thermisch behandelt. Dies entspricht ca. 75 % des Gesamtaufkommens (DESTATIS, 2022a). Der Großteil wurde in Monoverbrennungsanlagen und Kohlekraftwerken verbrannt bzw. mitverbrannt (Abbildung 1).

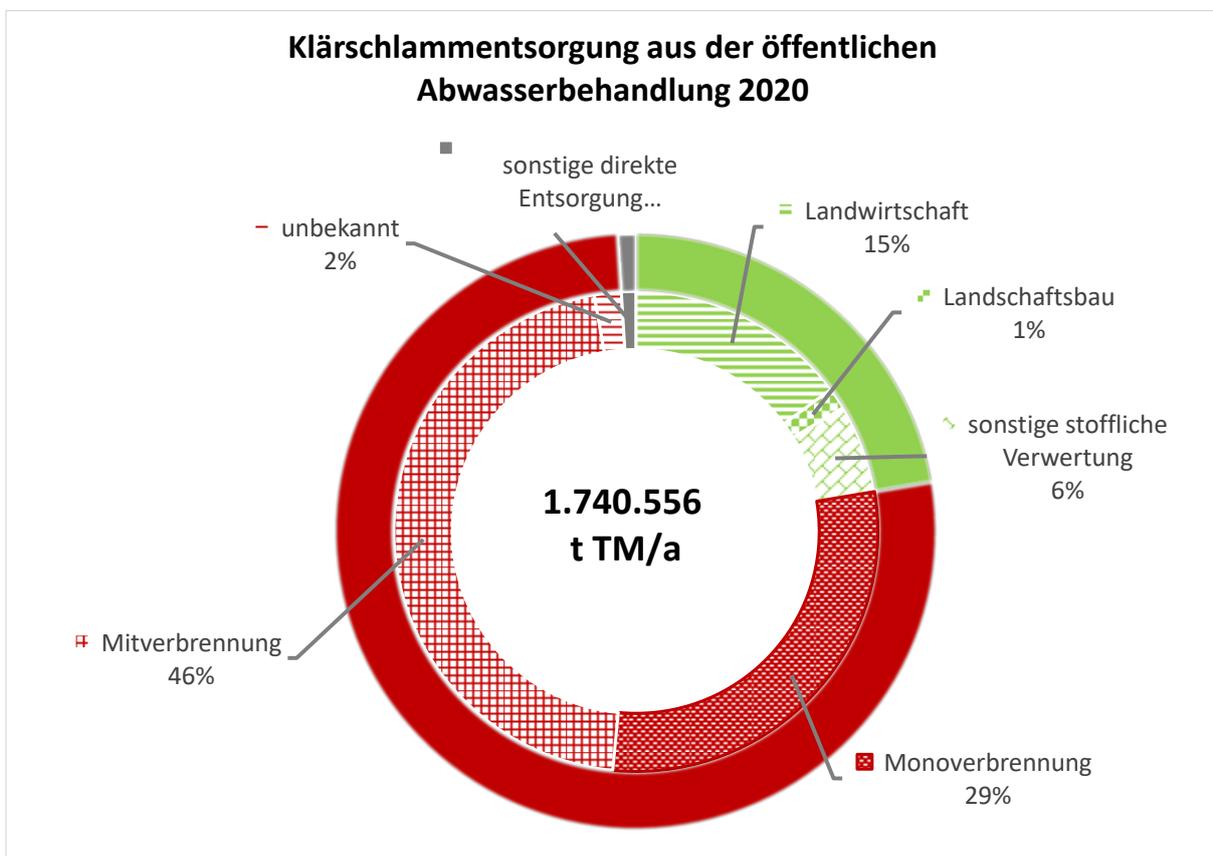


Abbildung 1: Klärschlamm Entsorgung aus der öffentlichen Abwasserbehandlung 2020 (DESTATIS, 2022a)

Mit Inkrafttreten von Artikel 5 (1.1.2029) und Artikel 6 (1.1.2032) der AbfKlärV wird für Kläranlagen größer 100.000 bzw. 50.000 Einwohnerwerte schrittweise die thermische Behandlung verpflichtend. Bei einem Phosphorgehalt größer 2 % in der Klärschlamm-Trockenmasse (> 20 g P/kg TM) besteht zudem die Vorgabe, entweder vor oder nach erfolgter thermischer Behandlung eine P-Rückgewinnung durchzuführen. Bereits bis

Ende 2023 sind Klärschlammerzeuger verpflichtet, gegenüber den Behörden die geplanten und erzielten Maßnahmen zur Sicherstellung der P-Rückgewinnung darzulegen.

Auf Basis der Daten des Jahres 2019 unterliegen ab 2029 in Deutschland 238 öffentliche Abwasserbehandlungsanlagen der P-Rückgewinnungspflicht abseits der bodenbezogenen Verwertung; Anfang 2032 erhöht sich die Anzahl um 310 Anlagen der GK 4b auf 548 Anlagen (Tabelle 1). Unberücksichtigt in diesen Zahlen sind die Anlagen, die eine Ausbaugröße < 50.000 E und einen P-Gehalt > 20 g P/kg TM aufweisen und nicht bodenbezogen verwerten können und somit Phosphor ebenfalls über technische Prozesse rückgewinnen müssen. Damit sind etwa zwei Drittel der genehmigten Gesamtausbaugröße bzw. der angeschlossenen Einwohnerwerte der Kläranlagen in Deutschland direkt verpflichtet, für die anfallenden Klärschlämme eine gezielte P-Rückgewinnung vorzusehen (DESTATIS, 2022b).

Tabelle 1: Verteilung der Abwasserbehandlungsanlagen auf die Größenklassen (DESTATIS, 2022b)

Größenklasse	Ausbaugröße in EW	Anzahl öffentlicher Abwasserbehandlungsanlagen	Anteil [%]	Gesamtausbaugröße in Mio. EW	Anteil [%]	Jahresmittelwert der angeschlossenen EW in Mio. EW	Anteil [%]
GK 1	< 1.000	3.644	41,0	1,4	0,9	1,05	0,9
GK 2	1.000 - 5.000	2.228	25,1	5,8	3,8	4,33	3,7
GK 3	5.001 - 10.000	879	9,9	6,8	4,5	5,16	4,5
GK 4a	10.001 - 50.000	1.592	17,9	38,9	25,6	29,13	25,2
GK 4b	50.001 - 100.000	310	3,5	23,3	15,3	16,96	14,7
GK 5	> 100.000	238	2,7	75,9	49,9	58,81	51,0
Summe		8.891	100	152,1	100	115,43	100

3 Überblick zu den Verfahren der P-Rückgewinnung

Die grundsätzlich möglichen und in unterschiedlicher Ausprägung favorisierten Einsatzstellen für eine P-Rückgewinnung im Zusammenhang mit der kommunalen Abwasserbehandlung sind vielfach diskutiert worden (u.a. Montag et al., 2019). Dies sind:

- 1) Ablauf der Nachklärung
- 2) Schlammwasser
- 3a) Faulschlamm
- 3b) Entwässerter Klärschlamm
- 4) Klärschlammmasche

Auch wenn verfahrenstechnische Lösungen, die beispielsweise im Schlammwasserbereich ansetzen, formal nicht unter den Geltungsbereich der AbfKlärV fallen (greift ab entwässertem Klärschlamm), werden diese im Rahmen des Projekts mit betrachtet, da sie ebenfalls Lösungen für den Ressourcenschutz darstellen.

Eine Vielzahl der P-Rückgewinnungsverfahren befinden sich noch im Entwicklungsstadium. Dadurch ist derzeit nicht in jedem Fall abzusehen, welche dieser Technologien zum geforderten Zeitpunkt technisch ausgereift und mit ausreichender Behandlungskapazität verfügbar sein werden. Abbildung 2 zeigt für verschiedene in Deutschland umgesetzte bzw. geeignete Verfahren den aktuellen Technologiereifegrad (TRL).

2		3a		3b		4	
Abwasser/ Schlammwasser		Faulschlamm		Klärschlamm		Klärschlammmasche	
NuReSys		Air-Prex	TRL 9	Drehrohrkessel		Ash2Phos	TRL 6
Braunschweig	TRL 8	MSE-Verfahren	TRL 8-9	Werkstätten	TRL 8-9	AshDec	TRL 7
Pearl	TRL 9	PARFORCE (erw.)	TRL 6-7	EuPhoRe	TRL 7	PARFORCE	TRL 6
P-RoC	TRL 6-7	Pirmasenser V.	TRL 6-7	Multi-Fuel- Conversation	TRL 5-6	Phos4Life	TRL 6-7
		Stuttgarter V.	TRL 7-8	PYREG	TRL 8-9	PHOS4green/ Seraplant	TRL 8-9
						TetraPhos	TRL 8

Abbildung 2: Technologiereifegrade (TRL) verschiedener Verfahren zur P-Rückgewinnung, Stand Oktober 2022

Hierin ist alleine die Bewertung der Technologie berücksichtigt und keine technisch-rechtliche Einschätzung der Rezyklat-Verwertbarkeit impliziert. Auf Basis der recherchierten bestehenden und erwarteten Anlagen lässt sich der Kapazitätsbedarf bis zum Jahr 2029 prognostizieren und somit Kapazitätslücken aufdecken. Diese Arbeiten sind zum Zeitpunkt der Beitragsverfassung noch nicht abgeschlossen.

Die jeweiligen Mengen bzw. Kapazitäten der thermischen Behandlung von Klärschlamm in einer Monoverbrennungsanlage lassen direkt auf die nachfolgend benötigten Kapazitäten für eine P-Rückgewinnung aus der Asche schließen. Im Jahr 2020 wurden ca. 508.000 t TM Klärschlamm in Monoverbrennungsanlagen verbrannt (Destatis, 2022a) und dabei ca. 200.000 t bis 250.000 t Asche erzeugt. Nach Umstellung der Klärschlamm Entsorgung und Anpassung an die geltenden Vorschriften der aktuellen Klärschlammverordnung wird zukünftig ein Ascheanfall von ca. 500.000 t bis 600.000 t resultieren, die einer P-Rückgewinnung zuzuführen sind. Aktuell existieren nur etwa zehn Prozent an Behandlungskapazität für diese Menge.

4 Ausblick

Um exakte Voraussagen zu den zukünftig nötigen Kapazitäten zur P-Rückgewinnung aus dem Klärschlamm bzw. der Klärschlamm asche zu erstellen, sind die P-Rückgewinnungstechniken hinsichtlich ihrer Effizienz und Technologiereife sowie im Hinblick auf die Erfüllung der AbfKlärV-Vorgaben zu betrachten. Eine Angabe der im Jahr 2029 zur Verfügung stehenden P-Rückgewinnungstechnologien lässt sich jedoch zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht vornehmen. Dafür sind die Verfahren noch nicht ausreichend erprobt und die überwiegende Mehrzahl der Betreiber hat sich noch nicht auf ein Verfahren festgelegt. Daher werden im Projekt EvKK verschiedene Szenarien-Betrachtungen durchgeführt, um verschiedene praxisnahe Situationen abzubilden. Im Projekt spielen zudem die Kapazitäten der thermischen Klärschlammbehandlung eine entscheidende Rolle, die nicht in diesen Beitrag eingeflossen sind.

5 Dank

Die Projektbearbeiter danken dem Umweltbundesamt für die Förderung der Forschungsarbeiten sowie die fachliche Begleitung des REFOPLAN-Projekts EvKK – Evaluierung verfügbarer Kapazitäten thermischer Klärschlammbehandlung sowie zur Phosphorrückgewinnung (FKZ 3720 34 306 0).

6 Literatur

Destatis (2022a): Statistisches Bundesamt. Klärschlamm Entsorgung aus der öffentlichen Abwasserbehandlung. URL: <https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/Wasserwirtschaft/Tabellen/liste-klärschlammverwertungsart.html> [Stand: 06.10.2022]

Destatis (2022b): Statistisches Bundesamt. Öffentliche Abwasserbehandlung und –entsorgung – Fachserie 19 Reihe 2.1.2 – 2019. URL: https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/Wasserwirtschaft/inhalt.html#_k96m52rym [Stand: 06.10.2022]

EU COM (2017): Mitteilung der Kommission an das europäische Parlament, den Rat, den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen über die Liste kritischer Rohstoffe für die EU 2017. Brüssel, 13.9.2017. COM(2017) 490 final.

Montag, D.; Ehm, J.-H.; Pinnekamp, J. (2019): Überblick und technische Reifegrade der Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammmasche. Müll und Abfall (51), Heft 11/2019, S. 533-538, ISSN 0027-2957.

Anschrift der Verfasser:

Dr.-Ing. David Montag
Isabell Allwicher, M.Sc.

Kirsten Stark, M.Sc.
Matthias Schnell, M.Sc.

Institut für Siedlungswasserwirtschaft der
RWTH Aachen University
D-52056 Aachen

Tel. +49 241 8025208

E-Mail: montag@isa.rwth-aachen.de

Lehr- und Forschungsgebiet Technologie
der Energierohstoffe
RWTH Aachen University
D-52056 Aachen

Phosphorrückgewinnung im Pilotmaßstab: Ergebnisse des Phos4You-Projektes

Daniel Klein

Emschergenossenschaft / Lippeverband

Essen

1 Einleitung

Im Rahmen des INTERREG-VB-Nordwesteuropa-Projektes Phos4You wurden insgesamt sieben verschiedene Verfahren zur Phosphorrückgewinnung pilotiert und evaluiert. Die Auswahl der Verfahren spiegelt die möglichen Einsatzbereiche (Ansatzstellen) der P-Rückgewinnung wider. Darüber hinaus wurden sowohl zentrale, als auch dezentrale Ansätze verfolgt, womit das Projekt insgesamt einen breiten Überblick zum Thema P-Recycling geben konnte. Ein wesentlicher Fokus lag zudem auf der Evaluierung der erzeugten Rezyklate an der Schnittstelle von Produzent und (potentiellem) Nutzer, um die Lücke zwischen Rückgewinnung und Recycling zu schließen.

Das Projekt wurde 2021 abgeschlossen. Eine ausführliche Dokumentation ist zum freien Download online verfügbar (siehe Literaturverzeichnis). Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse – mit Fokus auf den Untersuchungen bei/von EGLV – vorgestellt.

2 Zielsetzung des Projektes

Das INTERREG-VB-Nordwesteuropa-Projekt Phos4You (2016-2021; Abschlusskonferenz Sept. 2021) umfasste zwölf Partner aus den Niederlanden, Frankreich, der Schweiz, Irland, Schottland, Belgien und Deutschland. Im Rahmen des Projektes wurden insgesamt sieben Technologien für die Rückgewinnung von Phosphor untersucht. Alle Verfahren wurden im Demonstrationsmaßstab umgesetzt, um diese unter realen Bedingungen zu testen, zu optimieren sowie umfangreiche Praxiserfahrungen zu sammeln.

Neben dieser technischen Demonstration lag ein wesentlicher Fokus von Phos4You auf der Verwertung der entstehenden Stoffe. Aus diesen wurden in Zusammenarbeit mit der Düngemittelindustrie und weiteren Anwendern Produkte konzipiert, die dem Markt entsprechen (unterschiedliche Phosphordüngemittel sowie Phosphorsäure als Basischemikalie). Ein weiterer Schwerpunkt der Projektarbeit lag auf der Untersuchung und Standardisierung von Analyse- und Prüfmethoden zur Qualitätsbewertung von P-Rezyklaten.

Die Ergebnisse des Projektes sind u.a. im technologie- und verfahrensorientierten „Technical Report“ (Ploteau et al 2021a) sowie im „Final Report“ (Ploteau et al 2021b) dokumentiert.

3 Untersuchte Technologien

Die in Phos4You demonstrierten Technologien zur Rückgewinnung von Phosphor setzen an unterschiedlichen Stellen in den Prozessketten der Abwasserreinigung und Schlammbehandlung an und sind in Tabelle 1 dargestellt.

Im Folgenden werden die untersuchten Verfahren näher erläutert sowie die wesentlichen Ergebnisse dargestellt. Ein Schwerpunkt liegt hierbei auf den bei Emschergenossenschaft und Lippeverband untersuchten Verfahren (Kapitel 4). Auf die weiteren Verfahren wird in Kapitel 5 kurz eingegangen. Eine ausführliche Darstellung aller Verfahren findet sich in Ploteau et al (2021a).

Tabelle 1: Untersuchte / pilotierte Verfahren sowie deren Ansatzstellen (Schmelz et al 2020)

Inputmaterial	Verfahren	Prinzip	Land
Klärschlamm (entwässert)	EuPhoRe	Thermochemische Klärschlammbehandlung	Deutschland
Klärschlamm- asche	TetraPhos	Säureextraktion aus Verbrennungsaschen	Deutschland
Klärschlamm	PULSe	Säureextraktion aus Klärschlämmen	Belgien
Klärschlamm	METAPHOS/ STRUVIA	Biologische Vorversäuerung und Fällung aus dem Schlammwasser	Frankreich
Abwasser	Mikroalgen	Dezentrale biologische P-Elimination	Schottland
Abwasser	FiltraPHOS	Dezentrale Adsorption zur P-Elimination	Schottland
Kläranlagen- ablauf	STRUVIA	Dezentrale Fällung zur P-Elimination	Irland

4 Schwerpunkte der Untersuchungen bei EGLV

Der Lippeverband (LV) hat innerhalb der Projektlaufzeit verschiedene Verfahren zur nasschemischen Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammverbrennungsaschen (KSVA) testen lassen. Die EmscherGenossenschaft (EG) hat in Zusammenarbeit mit der EuPhoRe GmbH das thermochemische Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Klärschlamm nach dem EuPhoRe®-Prinzip durch den Bau und den Betrieb einer Pilotanlage am Standort in Dinslaken getestet.

4.1 Nasschemische Phosphorrückgewinnung

Der Lippeverband (LV) hat im Rahmen von Phos4You insgesamt drei nasschemische Behandlungsverfahren zur Rückgewinnung von Phosphor (REMONDIS TetraPhos®, Phos4Life™, PARFORCE) in Auftrag gegeben, um die Eignung der Verfahren speziell für die in der Emscher-Lippe-Region anfallenden KSVA zu prüfen. Der Fokus lag dabei vor allem auf Verfahren, die Phosphorsäure produzieren, da Phosphorsäure je nach Qualität vielseitig eingesetzt werden kann, z. B. in der Düngemittelindustrie oder anderen industriellen Anwendungen.

4.1.1 Allgemeine Informationen

Die nasschemischen Verfahren beruhen auf einem ähnlichen Grundprinzip (Abbildung 1). Zunächst werden die Phosphate mit Säure aus der KSVA-Matrix herausgelöst und der Ascherest abgetrennt. Da viele unerwünschte Begleitstoffe (u.a. Eisen, Aluminium und Calcium sowie Schwermetalle) mit in das Eluat übergehen, erfolgt im nächsten Schritt die Abtrennung der Verunreinigungen. Schließlich wird die gereinigte Phosphorsäure durch Eindampfen auf eine marktübliche Konzentration gebracht.

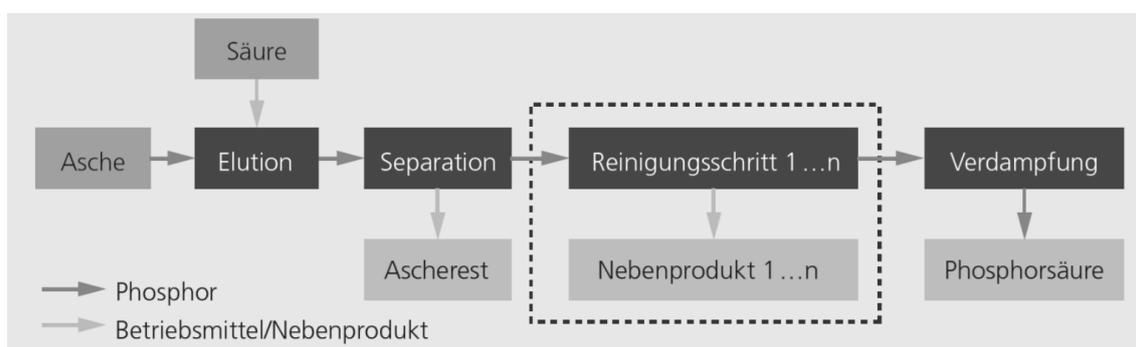


Abbildung 1: Grundlegende schematische Darstellung der P-Rückgewinnung aus KSVA (Blöhse et al 2021)

Neben diesem gemeinsamen Ansatz liegen die Unterschiede zwischen den Verfahren in der Art des Elutionsmittels (hier Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure), vor allem aber in den Verfahrensschritten zur Abtrennung von Verunreinigungen aus der Rohsäure. Hier kommen – je nach Verfahren – Ionenaustausch (IOX), Flüssig-Flüssig-Extraktion sowie Elektrodialyse zum Einsatz. Darüber hinaus fallen bei der Abtrennung von Begleitstoffen bzw. Verunreinigungen verschiedene Nebenprodukte an. Dazu gehören vor allem Eisen- und Aluminiumsalze sowie Calciumverbindungen. Weitere Details zu den untersuchten nasschemischen Verfahren sind in Blöhse und Nafó (2021) dargestellt.

Eine besondere Herausforderung lag in der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials. Die untersuchten, regionalen KSVA-Proben hatten im Vergleich mit dem Durchschnitt deutscher Verbrennungsaschen einen geringen Phosphorgehalt (5-6 % gegenüber meist >7 %) und teilweise höhere Begleitstoff-Konzentrationen. Um die Anforderungen an die untersuchten Verfahren zusätzlich zu erhöhen, wurden auch

industriell geprägte KSVA getestet. Diese weisen P-Gehalte von (nur) 3-4 % sowie weiterhin erhöhte Begleitstoffanteile auf.

4.1.2 Wesentliche Ergebnisse

Nachfolgend werden die wesentlichen Ergebnisse aus den Versuchen vorgestellt, die in (vor-)industriellen Pilotanlagen durchgeführt wurden (REMONDIS TetraPhos® sowie PARFORCE). Die Ergebnisse der ausschließlich im Labormaßstab durchgeführten Voruntersuchungen sind in Blöhse und Nafo (2021) beschrieben.

In den Pilotversuchen der beiden o.g. Verfahren wurden Elutionsraten für Phosphor zwischen 85-94 % erreicht. Da in den weiteren Reinigungsschritten lediglich geringe P-„Verluste“ zu verzeichnen waren, ist in Summe ein Transfer von mehr als 80 % des ausgelaugten Phosphors in die Phosphorsäure erfolgt. Mit einer Rückgewinnungsquote von 80 % ist somit die Konformität gemäß AbfKlärV grundsätzlich erreicht worden.

Die industriell geprägten KSVA konnten ebenfalls AbfKlärV-konform behandelt werden. Jedoch waren für ein zufriedenstellendes Ergebnis (insbesondere hinsichtlich der Produktqualität) ein höherer Aufwand sowie Prozessanpassungen notwendig.

Die Phosphorsäuren wurden in verschiedenen Qualitäten erzeugt. Die mit dem REMONDIS TetraPhos® Verfahren gewonnene Phosphorsäure REPACID® ist von hoher Qualität (technische Qualität) mit geringen Verunreinigungen. Die Phosphorsäure von PARFORCE hat nach der ersten IOX-Stufe eine leichte Grünfärbung und eine Reinheit von 88 %. Nach zusätzlicher Reinigung (2. IOX-Stufe) zur Abtrennung von insbesondere Aluminium erreicht auch die im PARFORCE Verfahren erzeugte Phosphorsäure eine hohe Qualität. Allgemein belegen die Untersuchungen, dass je nach Anwendungsfeld und Qualitätsanforderungen der Reinheitsgrad variiert und bei Bedarf gesteigert werden kann.

4.1.3 Nebenprodukte

Beim REMONDIS TetraPhos®-Verfahren wird als calciumbasiertes Nebenprodukt Gips erzeugt. Weiterführende Tests ergaben, dass die Rekristallisation von der vorliegenden Dihydratform zu Calciumsulfat-Halbhydrat möglich ist, wodurch es sich grundsätzlich als Rohstoff für die Herstellung von Baustoffen eignet. Beim PARFORCE

Verfahren wird ein Calciumchlorid-basiertes Streusalz erzeugt. Neben dem Streusalz wurde in den Pilotversuchen auch eine verwertbare Streusalzsole hergestellt.

Im Rahmen der Pilotversuche wurden zudem verschiedene Fe-/Al-Salzlösungen erzeugt. Dies umfasst einerseits Fe-/Al-Chlorid-Lösungen, die durch Regeneration der Ionenaustauscher mit Salzsäure entstehen. Andererseits wurden auch Sulfat-basierte Regenerationsmittel eingesetzt, so dass Fe-Al-Sulfat-Lösungen erzeugt wurden.

Weitere technische Details sowie Angaben zur möglichen Verwendung der Nebenprodukte finden sich in Blöhse et al (2021).

4.2 Thermochemische Rückgewinnung / EuPhoRe-Verfahren

Der EuPhoRe®-Prozess ist ein zweistufiger, thermochemischer Verbrennungsprozess in einem Drehrohrofen. In diesem wird der Klärschlamm zunächst getrocknet und durchläuft daraufhin eine Reduktions- sowie eine Oxidationszone. Ziel des Verfahrens ist es, eine Klärschlammverbrennungsgasche (KSVA) zu erzeugen, die im Hinblick auf die Schwermetall- und Schadstoffgehalte sowie die Pflanzenverfügbarkeit direkt als Düngemittel bzw. Düngemittelrohstoff verwertet werden kann.

4.2.1 Prozessbeschreibung

Die EuPhoRe®-Technologie ist ein thermochemisches Aufschlussverfahren, in dem entwässerter Klärschlamm in einem Drehrohr sukzessive eine Trocknungs-, eine Reduktions- sowie abschließend eine Oxidationszone durchläuft (Abbildung 2).

Im Reaktor erfolgt zunächst die Trocknung des feuchten Klärschlammes durch das im Gegenstrom zugeführte Rauchgas. Anschließend zersetzt das heiße, weitgehend sauerstofffreie Rauchgas den trockenen Klärschlamm in ein Asche-Kohlenstoff-Gemisch und in die flüchtigen Bestandteile, die sich zum Rauchgas hinzumischen. Dadurch werden die Feststoffe in eine ausgeprägte Reaktionsbereitschaft versetzt (Hedvall-Effekt). Dieser Effekt wirkt entscheidend auf die Produktqualität ein, da bereits unter diesen Bedingungen leicht- bis mittelflüchtige Schwermetalle in Gegenwart von Salzen in die Gasphase überführt werden. Zuletzt oxidiert unmittelbar das heiße Rauchgas, das in der Oxidationszone noch Sauerstoff enthält, den in der Asche enthaltenen Kohlenstoff. Die Schwermetallreduktion setzt sich hier durch eine weitere Temperaturerhöhung fort.

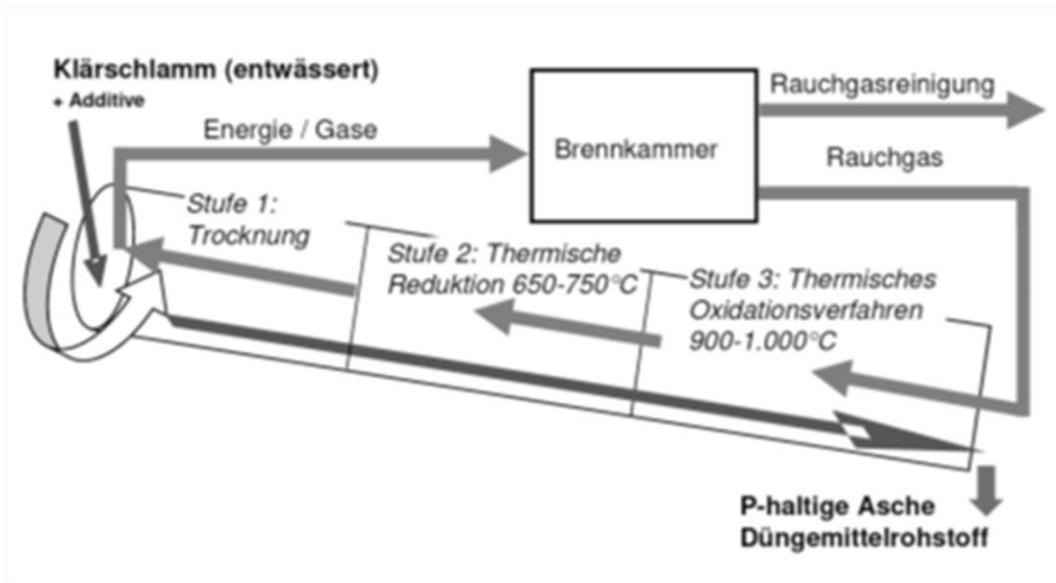


Abbildung 2: Schematische Darstellung des EuPhoRe®-Prozesses (Quelle: EuPhoRe GmbH, verändert)

Als Vorbehandlungsschritt werden Additive in Form von Alkali- und/oder Erdalkalisalzen dem Klärschlamm zugegeben. Dadurch kann die Effizienz des Schwermetallaustrags derart gesteigert und abgesichert werden, dass ein breites Schlammspektrum zur Phosphor-Rückgewinnung und Nutzung herangezogen werden kann. Die Schwermetalle werden in der Gasreinigung aus dem Abgasstrom entfernt und bilden den einzigen verbleibenden Rest. Ein weiterer Effekt der Additivierung ist die signifikante Verbesserung der Phosphatlöslichkeit in 2%iger Zitronensäure. Gleichzeitig führt die Verwendung von Magnesiumsalzen zu einer Anreicherung dieses wichtigen Makronährstoffs in der Asche.

Das finale Produkt ist eine kohlenstoffarme Klärschlammasche mit sehr geringen Schwermetallgehalten. Alle im Klärschlamm enthaltenen organischen Schadstoffe sowie Mikroplastikstoffe werden bei Prozesstemperaturen bis 1.000 °C eliminiert. Die Asche beinhaltet nahezu die gesamte Phosphatfracht des Inputmaterials (>95 %). Die gewonnenen Phosphate liegen nicht mehr als geringfügig pflanzenverfügbares Eisenphosphat (Strengit), sondern in gut pflanzenverfügbaren Phosphatverbindungen (Merrillit-, Stanfieldit-, Apatit-Typen) vor. Das Ascheprodukt kann somit nach einer Feinvermahlung und Staubbindung direkt in der Landwirtschaft eingesetzt oder Mehrkomponenten-Dünger beigemischt werden.

4.2.2 Ergebnisse

Die produzierte Asche wurde im Projektverlauf regelmäßig auf ihre Inhaltsstoffe (Schwermetalle, Nährstoffe) untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass das Verfahren dazu geeignet ist, Schwermetalle quantitativ aus dem Klärschlamm in die Gasphase zu überführen und hierdurch eine DüMV-konforme KSVA erzeugt werden kann. In Tabelle 2 ist das Ergebnis der Analytik – hier aus dem Frühjahr 2021 – für die relevanten Parameter der Düngemittelverordnung (DüMV) dargestellt. Die Ergebnisse wurden im weiteren Projektverlauf bestätigt.

Tabelle 2: Qualität der EuPhoRe-Asche in Bezug auf verschiedene Schwermetalle

Element	Konzentration EuPhoRe-Asche (April 2021; 6% Additiv) [ppm]	Grenzwert DüMV (de) [ppm]
As	9,3	40
Pb	15	150
Cd	<0,4	1,5
Cu	780	900
Ni	65	80
Hg	<0,05	1
Tl	<0,4	1

Im Hinblick auf die Nährstoffgehalte und die (Phosphor-)Verfügbarkeit weist die Laboranalytik ebenfalls auf eine gute Eignung der EuPhoRe-KSVA als Düngemittel hin. Der Wirksamkeitsnachweis konnte im Rahmen eines Gefäßversuchs erbracht werden (Abbildung 3).

Zum Nachweis der technischen Eignung der Asche als Düngemittel(-rohstoff) wurde diese vermahlen und anschließend im halbtechnischen Maßstab mit einer Salzlösung pelletiert. Das so erzeugte Produkt entspricht in seinen physikalischen Eigenschaften (Korngrößenverteilung, Druckstabilität, Auflösung) den Anforderungen an ein Düngemittel und könnte bspw. über einen Tellerstreuer ausgebracht werden.

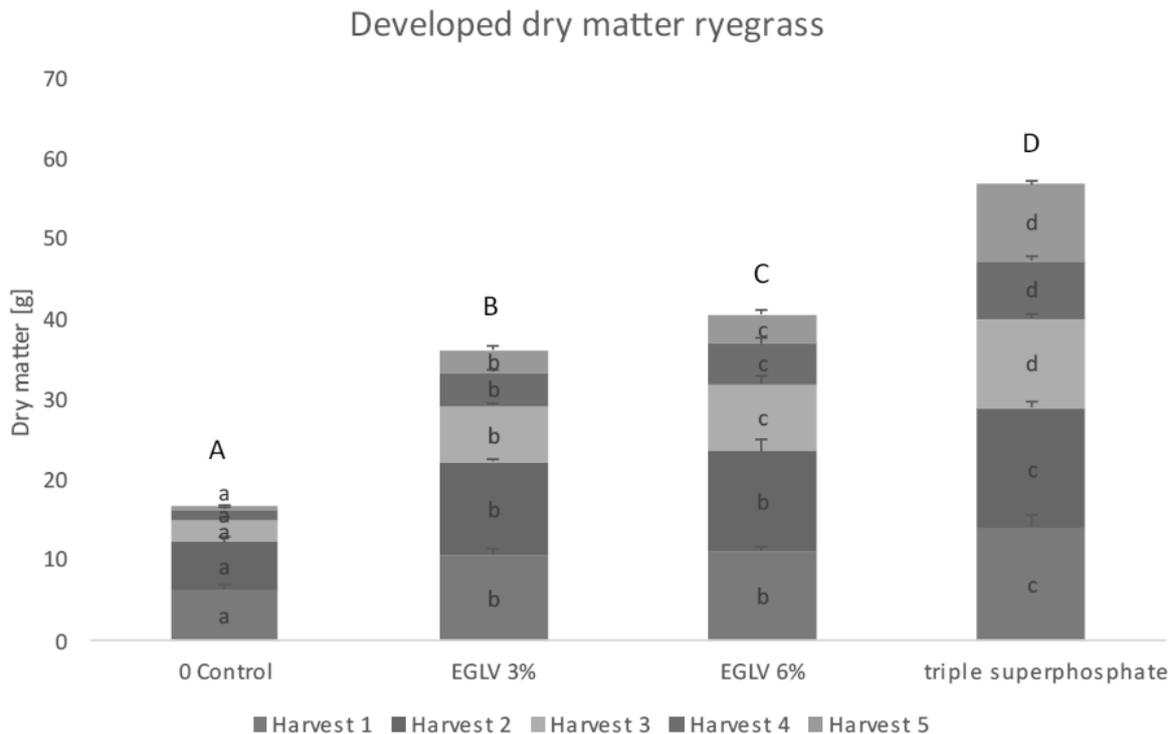


Abbildung 3: Biomassertrag von Weidelgras bei Düngung mit 2 verschiedenen EuPhoRe-Aschen im Vergleich zum Referenzdünger (TSP) sowie zur Nullprobe (HGoTech 2021; in Klein et al 2021)

4 Weitere Pilotierungen in Phos4You

Im Rahmen von Phos4You wurden weitere Verfahren im Pilotmaßstab erprobt, auf die hier nicht im Detail eingegangen werden kann. Diesbezüglich sei auf die Abschlussberichte des Projektes verwiesen (Technical Report (Ploteau et al 2021a); Final Report (Ploteau et al 2021b)).

5 Literatur

- Blöhse, D.; Klein, D.; Ploteau, M.-E.; Schmelz, K.-G.; Teichgräber, B.; Nafo, I. (2021): „P-Rückgewinnung bei Emschergenossenschaft und Lippeverband“. wwt wasserwirtschaft wassertechnik, Jahrgang 70, Nummer 10/21.
- Blöhse, D.; Nafo, I. (2021): „Demonstrator I2: Acid extraction of P from SSA (REMONDIS TetraPhos®, PARFORCE, Phos4Life™)“; in Ploteau et al (2021a), S. 42-79

Klein, D.; Schmelz, K.-G.; Pamuk, L.; Teichgräber, B.; Zepke, F. (2021): Demonstrator I1: Thermochemical solution to recover P from sewage sludge (EuPhoRe®); in Ploteau et al (2021a), S. 80-97

Ploteau, M.-E.; Althoff, A.; Nafu, I.; Teichgräber, B. (Hrsg., 2021a): "Technical report of the Phos4You partnership on processes to recover phosphorus from wastewater". September 2021, edited by LIPPEVERBAND, available at: www.nweurope.eu/phos4you; DOI 10.17185/dupublico/74788

Ploteau, M.-E.; Althoff, A.; Nafu, I.; Teichgräber, B. (Hrsg., 2021b): „Final report of the Phos4You partnership: deploying phosphorus recycling from wastewater in North-West Europe“. September 2021, available at: www.nweurope.eu/phos4you; DOI 10.17185/dupublico/75173

Schmelz, K.-G.; Klein, D.; Zepke, F. (2020): „Aufbau, Betrieb und erste Ergebnisse der EuPhoRe-Pilotanlage in Dinslaken“. wwt wasserwirtschaft wassertechnik, Jahrgang 69, Nummer 10/20.

Anschrift der Verfasser:

Dr.-Ing. Daniel Klein

Geschäftsbereich Grundlagen und
Entwicklung; Emschergenossenschaft /
Lippeverband
Kronprinzenstraße 24
D-45128 Essen

Tel. +49 201 104 - 2280

E-Mail: klein.daniel@eglv.de

Herausforderungen und Erfahrungen in Planung, Bau und Inbetriebnahme der ersten großtechnischen Nereda®-Anlage in Deutschland

Christian Schmidt
Marcel Dierker

Ruhrverband
Essen

1 Einleitung

Die im Märkischen Kreis des Sauerlands gelegene Kläranlage Altena wurde im Jahr 1984 in Betrieb genommen. 1992 erfolgte durch betriebliche Maßnahmen ein Umbau der Anlage auf eine weitergehende Nährstoffelimination. 2003 wurde die Anlage um eine maschinelle Schlammwässerung und ein BHKW erweitert. Die Ausbaugröße betrug 35.000 EW bei einem Mischwasserzufluss von $Q_M = 350$ l/s.

Aufgrund des Alters der Kläranlage standen vor allem im Bereich der Maschinen- und Elektrotechnik, aber auch der Betonsubstanz umfangreiche Reinvestitionen an. Für die Erneuerung der Kläranlage Altena wurden verschiedene Varianten untersucht. Danach stellte sich heraus, dass die Erneuerung der Kläranlage mit dem Neubau der Biologie nach dem Nereda®-Verfahren die wirtschaftlichste Lösung darstellt. Das innovative und patentierte Nereda®-Verfahren wird dabei erstmalig in Deutschland auf einer Kläranlage eingesetzt.

Die Anlage wird seit Mitte August 2022 im Vollstrom mit Abwasser beschickt und befindet sich derzeit in einer Einfahrphase. Bis zum Abschluss dieser Einfahrphase wird der Ablauf aus dem Nereda®-Prozess noch durch die Belebungsstufe der Altanlage geleitet.

2 Randbedingungen der Kläranlage Altena

Vor dem Hintergrund des demografischen Wandels mit deutlich rückläufiger Einwohnerzahl und Zulaufbelastung wurden im Rahmen einer Machbarkeitsstudie neben verschiedenen Sanierungs- und Umbauvarianten auch ein Anschluss an die rund 10 km entfernte Kläranlage Iserlohn-Letmathe untersucht. Aufgrund der topografischen Randbedingungen stellte sich jedoch der Weiterbetrieb der Kläranlage Altena als Satellitenanlage ohne Schlammbehandlung als die wirtschaftlichste Lösung dar. Eine der großen Herausforderungen bei der Konzipierung der Maßnahmen zur Erneuerung der Anlagentechnik stellten die begrenzten Platzverhältnisse auf dem Kläranlagengelände dar, welches in enger Tallage durch die Lenne und einen Bahndamm begrenzt wird (Abbildung 1). Weiterhin war der Einsatz größerer Baumaschinen nicht möglich, da die Zufahrt zur Kläranlage nur durch eine schmale Bahnunterführung erfolgen kann (Abbildung 2).



Abbildung 1: Luftbild der KA Altena

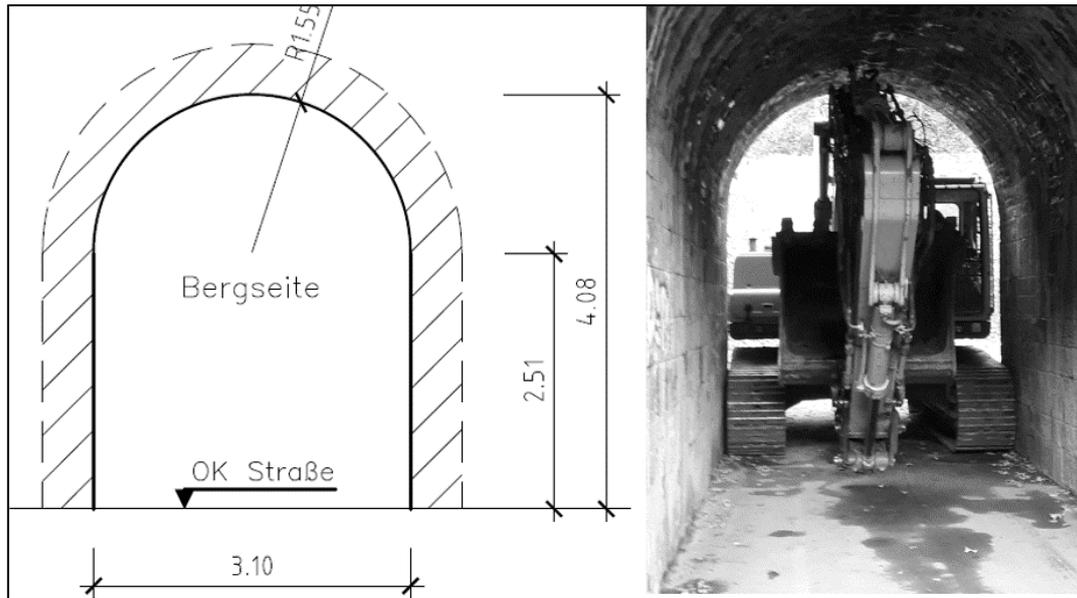


Abbildung 2: Zufahrt zur KA Altena

3 Das Nereda®-Verfahren

3.1 Beschreibung des Verfahrensprinzips

Das Nereda®-Verfahren wurde durch das Department of Biotechnology der TU Delft patentiert (u.a. EP1542932 „Method for the treatment of waste water with sludge granules“) und zusammen mit niederländischen Wasserbehörden und Royal HaskoningDHV (RHDHV) bis zur Marktreife entwickelt. Es ist ein biologisches Sequencing Batch Reactor (SBR)-Verfahren zur Abwasserreinigung und basiert im Wesentlichen auf der Bildung gut absetzbarer granulierter Biomasse. Das zu reinigende Abwasser wird zunächst mechanisch durch Rechen/Siebung und Sandfang gereinigt und in einem Pufferbecken vergleichmäßiggt. Die anschließende biologische Reinigung in den Nereda®-Reaktoren verläuft in drei Phasen: kombinierte Beschickungs-/Ablaufphase, Reaktionsphase und Absetzphase.

Während der Reaktionsphase kann die Länge der belüfteten und unbelüfteten Zeiten je nach Fracht und Umsatzleistung variabel angepasst werden. Während dieser Phase erfolgen der Kohlenstoffabbau sowie die Nährstoffelimination (Stickstoff und Phosphor (P)). Die Prozesssteuerung erfolgt durch die Nereda®-Controller-Software und umfasst die automatische Anpassung der Zykluslänge an den Zulaufvolumenstrom sowie die Anpassung der Belüftungszeiten anhand der gemessenen Prozessdaten

(u.a. Ammonium-, Nitrat- und Phosphorkonzentration). Die biologische Phosphorelimination wird, wenn nötig, durch eine chemische Fällung ergänzt. Zum einen wird simultan in den Reaktoren P gefällt, eine weitere Dosierstelle befindet sich im Ablaufgerinne der Nereda®-Reaktoren.

Die biologischen Prozesse unterscheiden sich dabei nicht grundsätzlich von den bekannten Umsatzvorgängen im klassischen Belebungsverfahren, sodass vergleichbare Reinigungsleistungen (Wirkungsgrade) und Ablaufkonzentrationen erwartet werden können. Der Einsatz aerober Granula bietet aber den Vorteil, dass die biologischen Prozesse (Kohlenstoffabbau, Nitrifikation, Denitrifikation und biologische P-Elimination) nicht - wie bei konventionellen Belebungsverfahren erforderlich - räumlich und zeitlich getrennt werden müssen, sondern gleichzeitig in einem Reaktor ablaufen können. In Kombination mit dem hohen erzielbaren Feststoffgehalt sind damit sehr hohe volumenspezifische Umsatzleistungen erreichbar. An Kläranlagenstandorten mit begrenzter Flächenverfügbarkeit kann damit auch eine biologische P-Elimination eingeführt werden, weil der sonst notwendige zusätzliche Flächenbedarf für eine vorgeschaltete anaerobe Zone entfällt.

Das Nereda®-Verfahren ist bereits in über 94 kommunalen und industriellen Kläranlagen weltweit im Einsatz bzw. projektiert. Eine Dokumentation der Leistungsfähigkeit wurde exemplarisch für die Kläranlagen Garmerwolde (Pronk, M. et al., 2015), Ryki und Vroomshoop (Giesen, et al., 2016) veröffentlicht.

3.2 Erwartungen an das Nereda®-Verfahren

Neben dem verringerten Flächenbedarf werden mit der Umsetzung der Nereda®-Technologie weitere positive Effekte erwartet, für die zu prüfen sein wird, ob sie sich am Standort Altena realisieren lassen:

- Vermeidung der Blähschlambildung durch die gezielte Betriebsführung;
- stabile Nitrifikationsrate auch im Winter, da die Nitrifikanten trotz niedriger Wachstumsraten als Teil der Granula im Reaktor gehalten werden können und indem durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration zusätzliche nitrifizierende Biomasse im Inneren der Granula aktiviert wird;
- verringerte Sensibilität der aeroben Granula hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer biologischen Aktivität gegenüber erhöhten Salzkonzentrationen wie z. B. im Fall der Schneeschmelze (Pronk et al., 2014);

- bedeutend geringerer Energieverbrauch (Reduktion um 20 - 40 %), u. a. durch Verzicht auf eine interne Rezirkulation und das Pumpen von Rücklaufschlamm sowie bedarfsgerechte Belüftung mit hoher Effizienz des Sauerstoffeintrags;
- verringerter Einsatz von Fällmitteln durch vermehrte biologische Phosphorelimination;
- Fähigkeit, hohe Anforderungen an die Ablaufwerte (NH₄-N, P_{ges}) einzuhalten;
- Kosteneffizienz, sowohl in Bezug auf den Kapitalaufwand als auch auf die Betriebskosten;
- verminderter Wartungsaufwand aufgrund geringer mechanischer/elektrischer Ausstattung.

4 Herausforderung und Erfahrungen bei der Umsetzung

4.1 Projektstruktur

Das Projekt zeichnet sich durch komplexe Schnittstellen zwischen den Beteiligten aus, die über drei Ländergrenzen und sprachliche Barrieren hinweg zu bedienen sind. Die Zuständigkeiten der Projektpartner sind nachfolgend beschrieben.

Aufgrund der Patentierung des Nereda®-Verfahrens erfolgte auf Basis umfangreicher vertraglicher Regelungen die Erstellung der Vor- und Entwurfsplanung, die Konfektionierung und Implementierung der Steuerung, die Lieferung von Impfschlamm sowie eine Betriebsberatung durch den Inhaber des Patents, RHDHV (Niederlande).

Die Erstellung der Ausführungsplanung für die verfahrenstechnische Ausrüstung innerhalb des Nereda®-Reaktors sowie Lieferung und Einbau dieser Aggregate, die Begleitung der technischen Abnahme und Inbetriebnahme sowie die maschinentechnische Prozessgarantie übernahm die WABAG Wassertechnik AG (Schweiz), die als Lizenznehmerin für die Schweiz bereits mit allen Lizenzbedingungen und Geheimhaltungsklauseln vor allem bei den notwendigen Ausschreibungen vertraut ist. Hinzu kommt, dass dem Ruhrverband mit der WABAG ein deutschsprachiger Partner zur Verfügung steht.

Die Genehmigungsplanung und die bauseitige Ausführungsplanung sowie Ausschreibungen, Vergaben und Bauleitung für das Projekt erfolgten durch den Ruhrverband überwiegend in Eigenleistung.

4.2 Ablauf der Planung, des Genehmigungsverfahrens und des Förderantrags

Die Umsetzung eines innovativen, patentrechtlich geschützten Verfahrens machte es erforderlich, von sonst gewohnten Vorgängen abzuweichen und möglichst viele Stakeholder von Anfang an einzubinden. Erwähnenswert ist insbesondere der intensive Austausch mit den zuständigen Behörden, insbesondere dem Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz (MULNV) NRW sowie der Bezirksregierung Arnsberg und dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) NRW, um die Bedingungen und das weitere Vorgehen für eine Genehmigung der Anlage zu klären und Förderoptionen zu prüfen.

Der Genehmigungsentwurf wurde im März 2019 bei der Bezirksregierung eingereicht, die befristete Bewilligung für den großtechnischen Versuchsbetrieb mit begleitendem Monitoring wurde im August 2019 übermittelt.

Aufgrund der erstmaligen großtechnischen Umsetzung des Verfahrens in Deutschland qualifizierte sich das Projekt für eine Investitionsförderung über das Umweltinnovationsprogramm (UIP) des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMUV). Das Vorhaben wird mit Mitteln in Höhe von 1.409.699 EUR gefördert.

4.3 Herausforderungen und planerische Lösungen

Im Planungsprozess mussten einige Herausforderungen bewältigt werden, um das Nereda[®]-Verfahren in geeigneter Weise auf dem Kläranlagenstandort einzubinden.

Herausforderung 1: Anforderungen an die Abwasserzusammensetzung

Der Zulauf zur Nereda[®]-Anlage muss, ähnlich wie bei Belebtschlammanlagen weitgehend frei von größeren Feststoffen sein. Er sollte eine möglichst geringe Nitratfracht ohne ausgeprägte Konzentrationsspitzen sowie einen möglichst hohen Anteil gut abbaubarer organischer Verbindungen aufweisen. Des Weiteren kann aufgrund des SBR-Betriebs eine Vergleichmäßigung und Zwischenspeicherung der Zulaufwassermenge erforderlich sein. Diesen Anforderungen wurde planerisch wie folgt begegnet: die mechanische Reinigungsstufe wird mit einem Lochblechrechen (4 mm) ausgestattet. Die Belüftung des Sandfangs wird erneuert, um beste Abscheideleistungen zu erreichen. Bei Entleerung der Regenbecken nach Abklingen

des Regenereignisses wird das Wasser zurück zum Einlaufpumpwerk geleitet und passiert zunächst die gesamte mechanische Stufe, bevor es den Nereda®-Becken zugeführt wird. Die bisherigen Vorklärbecken werden umgebaut in ein Vordenitrifikationsbecken ($V = 780 \text{ m}^3$) zum Abbau der vorhandenen Nitratfracht und ein Zulauf-Ausgleichsbecken (Zwischenspeicherung, $V = 710 \text{ m}^3$). Rührwerke sorgen in beiden Becken für Durchmischung. Aus dem Ausgleichsbecken werden die Nereda®-Reaktoren beschickt.

Herausforderung 2: Hoher Fremdwasseranteil

Der hohe Fremdwasseranteil im EZG Altena führt zu einer großen Spreizung zwischen Trockenwetter- und Mischwasserzufluss. Diese wirkt sich auf die Anzahl und Größe der Reaktoren aus und führte dazu, dass in Altena drei Nereda®-Reaktoren mit einem Volumen von je 1.705 m^3 geplant wurden. Entscheidendes Kriterium für die Anzahl der Reaktoren war dabei in diesem Fall die hydraulische Leistungsfähigkeit im Revisionsfall (Lastfall außerplanmäßige Außerbetriebnahme eines Reaktors bei Mischwasserzufluss). Die SBR-Zyklen (Dauer, Beschickungsmenge, Belüftungsregime) werden den Zulaufbedingungen über den Nereda®-Controller dynamisch angepasst.

Herausforderung 3: Feststoffrückhalt und Phosphorelimination

Das Nereda®-Verfahren arbeitet standardmäßig ohne Nachklärbecken, da die Schlammabtrennung in den Reaktoren selbst erfolgt. Feine Partikel werden über den Überschussschlammabzug erfasst. Vor den Überlaufkanten der Ablaufrinnen in Höhe der Wasseroberfläche wurden Tauchwände platziert. Für den Fall, dass es dennoch zum temporären Abtrieb von Feinpartikeln kommen sollte, welche die Ablaufqualität einschränken könnten, durchfließt der Ablauf der Nereda®-Anlage das umgebaute Nachklärbecken. Hier kann bei langen Aufenthaltszeiten eine Feststoffsedimentation und eine Vergleichmäßigung der Konzentration erfolgen. Bei Bedarf können hier auch Feststoffe aus der nachgeschalteten Phosphatfällung abgetrennt werden. Die Phosphatelimination soll im Nereda®-Verfahren jedoch hauptsächlich biologisch stattfinden, somit ist die Fällung in erster Linie unterstützend vorgesehen.

Herausforderung 4: Schlammbehandlung und Phosphorrücklösung

Sowohl bei der Zusammensetzung als auch der Struktur des Überschussschlammes ist von Veränderungen gegenüber dem bisherigen Verfahren auszugehen. Der

erwarteten Struktur (Feinpartikel, geringer Feststoffgehalt im abgezogenen Überschussschlamm) wird mit der Errichtung zweier statischer Voreindicker begegnet. Die biologische P-Elimination kann zu einer Rücklösung von Phosphor in der Schlammbehandlung und der Ausfällung von MAP führen. Dies kann derzeit noch nicht quantifiziert werden und wird im Rahmen des Monitorings erfasst. Durch kurze Aufenthaltszeiten bis zur Entwässerung des Schlamms und dem Abtransport zur weiteren Behandlung auf der Kläranlage Iserlohn-Letmathe soll die Rücklösung vor Ort begrenzt werden. Dennoch ist mit einer erhöhten Rückbelastung aus dem Schlammwasser zu rechnen.

In Abbildung 3 ist der Reinigungsprozess schematisch dargestellt. Aus dem Pumpensumpf des Zulaufausgleichsbeckens werden die Nereda[®]-Reaktoren per Tauchpumpe gemäß den Vorgaben des Nereda[®]-Controllers wechselweise beschickt. In den Reaktoren erfolgt die biologische P-Elimination, der Kohlenstoffabbau und die Stickstoffelimination. Der Überschussschlamm wird ebenfalls direkt aus den Reaktoren abgezogen. Der Ablauf erfolgt über Überlaufkanten in Ablaufrinnen und mündet in eine gemeinsame Sammelrinne und einen Fallschacht. Das gereinigte Abwasser wird in das Ablauf-Ausgleichsbecken und von dort zum Ablauf der Kläranlage in die Lenne geleitet.

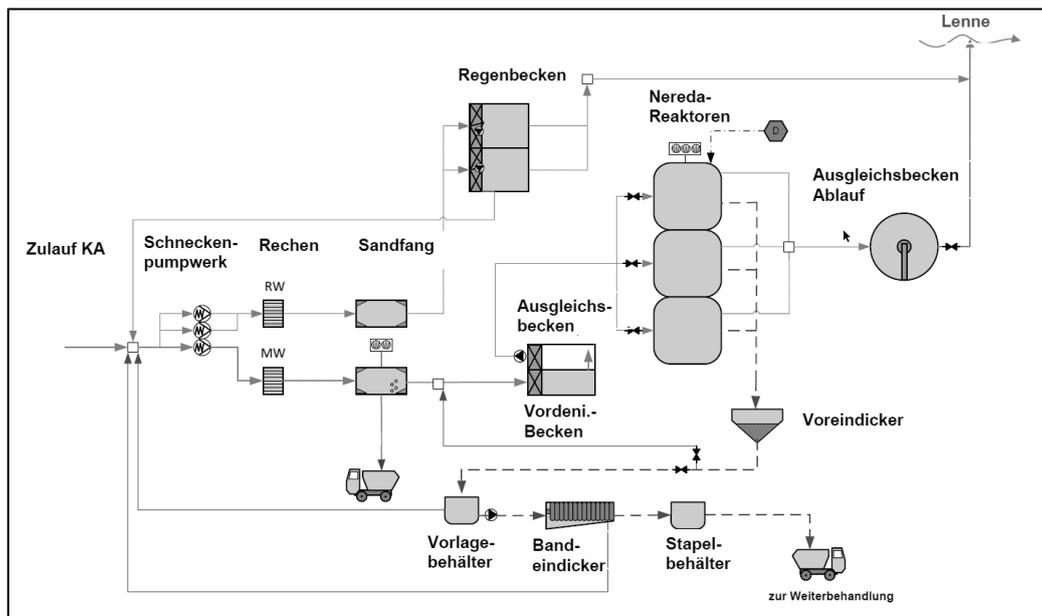


Abbildung 3: Fließschema Endausbau Kläranlage Altana

4.4 Ablauf der Umbaumaßnahmen

Um den Betrieb ohne nennenswerte Beeinträchtigung zu realisieren, wurde der Bau in drei Bauphasen unterteilt.

In Bauphase 0 erfolgte der Baustart mit Abriss eines Faulbehälters, an dessen Stelle ein neues EMSR-Gebäude mit neuer Stromversorgung errichtet wurde. Gleichzeitig wurde das Maschinenhaus 1 errichtet, in dem sich sowohl die elektrotechnische Versorgung des Zulaufschneckenpumpwerks, Rechen und des Sandfangs und die Gebläse für den belüfteten Sandfang befinden.

In der sich anschließenden Bauphase 1 erfolgte eine Erneuerung der drei Zulaufschnecken sowie der beiden Rechen durch einen Lochblechrechen im Mischwassergerinne und einem überströmbaren Harkenumlaufrechen im Regenwettergerinne. Da die Vorklärbecken im Ursprungszustand nicht auftriebssicher waren und das Ausgleichsbecken zukünftig nicht ständig gefüllt sein wird, wurden hier neue Becken in die vorhandenen Becken gebaut.

Die drei Nereda®-Reaktoren weisen eine Beckentiefe von 8,20 m auf und wurden mit flächig angeordneten Streifenbelüftern ausgestattet. Der Abzug des gereinigten Abwassers erfolgt über mehrere Ablaufrinnen, sodass ein gleichmäßiger Abzug gewährleistet wird. Der Bau der Nereda®-Reaktoren sowie des Vordenitrifikations- und Zulaufausgleichsbecken sind in Abbildung 4 dargestellt.

Direkt anschließend an die drei Reaktoren wurde das Maschinenhaus 2 errichtet, in dem alle für den Nereda®-Prozess notwendigen Aggregate wie Gebläse, Schlammumpfen, Energieversorgung etc. sowie zwei statische Überschusschlammvoredicker mit einem Speichervolumen von jeweils 60 m³ untergebracht sind.

Das vorhandene Nachklärbecken wird zukünftig nicht mehr als solches benötigt. Da es sich beim Nereda®-Verfahren jedoch um einen Batchprozess handelt, ist kein kontinuierlicher Abfluss gewährleistet. Aus diesem Grund wird der Ablauf des Beckens mit einem Drosselschieber versehen, über den ein kontinuierlicher Abfluss sichergestellt wird.



Abbildung 4: Bauzustand im April 2021 (Nereda®-Reaktoren links, Zulaufausgleichsbecken rechts)

Zur Überschussschlammeindickung wird zukünftig die vorhandene Entwässerungszentrifuge durch einen Bandeindicker ersetzt. Der eingedickte Schlamm wird anschließend zwischengespeichert und in der KA Iserlohn-Letmathe der Schlammbehandlung zur Faulgasgewinnung und -verwertung zugeführt.

5 Inbetriebnahme und Betriebskonzept

5.1 Ablauf der Inbetriebnahme

Nach Abschluss der Bauarbeiten bzw. maschinen- und elektrotechnischer Ausrüstung sämtlicher Anlagenteile erfolgten seitens RHDHV sowohl ein Factory Acceptance Test (FAT) sowie ein Site Acceptance Test (SAT), bei dem die Steuerung der Nereda®-Anlage (Nereda®-Controller) in das übergeordnete Steuerungssystem der Kläranlage eingebunden wird. Dies wurde im 2. Quartal 2022 abgeschlossen.

Die drei Nereda®-Reaktoren wurden im Juli und August 2022 im Rahmen einer Impfschlammkampagne mit granuliertem Schlamm wie geplant auf eine TS-Konzentration von 6 g/l angeimpft. Der granuliert Schlamm wurde von den beiden niederländischen Anlagen Utrecht und IJsselstein mit einem TR von rund 3 %

angeliefert. Um die granuläre Struktur des Schlammes nicht zu beschädigen, war der Einsatz von langen Leitungen und Kreiselpumpen nicht möglich. Der Schlamm wurde von Pumpwagen in einen Anhänger mit Vakuumpumpe verladen und mit einem Traktor auf das Kläranlagengelände bewegt. Die Lieferungen wurden stichprobenartig hinsichtlich des TR-Gehalts und des Absetzverhaltens SV5 (Schlammvolumen nach 5 Minuten) untersucht. Um eine gleichmäßige Beschickung der Reaktoren zu gewährleisten, wurde die TS-Konzentration in den drei Reaktoren regelmäßig überprüft.

Aufgrund der langen Transportwege dauerte die Impfkampagne 3 Wochen an. In dieser Zeit musste in den Reaktoren eine intermittierende Belüftung gewährleistet sein. Eine Versorgung des Schlammes mit Substrat war während des Lieferzeitraums nicht erforderlich.

In einer für 6 bis 8 Wochen geplanten Einfahrphase werden die Nereda®-Reaktoren bereits mit dem gesamten Abwasserstrom beschickt. Um sicherzustellen, dass zu jeder Zeit die Überwachungswerte eingehalten werden, wird der Ablauf der Nereda®-Reaktoren zusätzlich durch die bestehenden Belebungsbecken geleitet. Nach Beendigung der Einfahr- bzw. Inbetriebnahmephase und förmlicher Abnahme der Anlage folgt nach einer 60-tägigen Leistungsfahrt der Übergang in den regulären Versuchsbetrieb. Der Ablauf der Nereda®-Anlage wird dann direkt in das Ablaufausgleichsbecken geleitet.

5.2 Erste Betriebserfahrungen

Aufgrund des nitrathaltigen Abwassers in Altena wurde eine Vordenitrifikation realisiert. Zu diesem Zweck wurde die vorhandene Kohlenstoffdosieranlage instandgesetzt und neue Dosierleitungen verlegt, über die zwei Dosierpunkte eingerichtet wurden:

- Beginn des Vordeni-Beckens für den Betrieb einer Vordenitrifikation mit rückgeführtem Überschussschlamm
- Im Zulaufausgleichsbecken zur Vordenitrifikation in den Nereda®-Reaktoren durch Verlängerung der Wartezeit bis zur Belüftung

Aufgrund der hohen Verdünnungsrate durch Fremdwasser und einer daraus resultierenden geringen Konzentration an gelöstem CSB (i. M. < 50 mg/l CSB_{gelöst})

musste davon ausgegangen werden, dass eine zusätzliche Kohlenstoffdosierung benötigt wird.

Es ist bisher noch keine repräsentative Datengrundlage für die Bewertung der Leistungsfähigkeit vorhanden. Erste Betriebsergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass das Nereda[®]-Verfahren auch ohne Dosierung gute Reinigungsergebnisse bei der Stickstoffelimination erzielt (i. M.: $N_{\text{ges}} = 6,6 \text{ mg/l}$, $\text{NH}_4\text{-N} = 0,13 \text{ mg/l}$, $\text{NO}_3\text{-N} = 5,5 \text{ mg/l}$). Ob eine stabile Bio-P-Elimination etabliert wird und langfristig zu einem kontinuierlichen Granulwachstum beiträgt, kann zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht bewertet werden. Ohne chemische Fällung wird bisher im Mittel ein Ablaufwert von $P_{\text{ges}} = 1,3 \text{ mg/l}$ erreicht.

Eine wichtige Aufgabe während der Einfahrphase ist es, durch Anpassung des Selektionsdrucks eine stabile Größenverteilung der Granulen und ein gutes Absetzverhalten ($SV_5 \approx SV_{30}$) zu erreichen. Definitionsgemäß werden Granulen mit einem Durchmesser von größer 0,2 mm zur granularen Biomasse gezählt. Wünschenswert ist eine Partikelverteilung zu Gunsten der größeren Partikeldurchmesser ($> 1 \text{ mm}$). Die sich einstellende Größenverteilung ist außerdem abhängig von der Abwasserzusammensetzung und dem Substratangebot. Abbildung 5 zeigt die Reduktion des Feinanteils anhand einer Nasssiebung durch eine Erhöhung des Selektionsdrucks während der Einfahrphase.

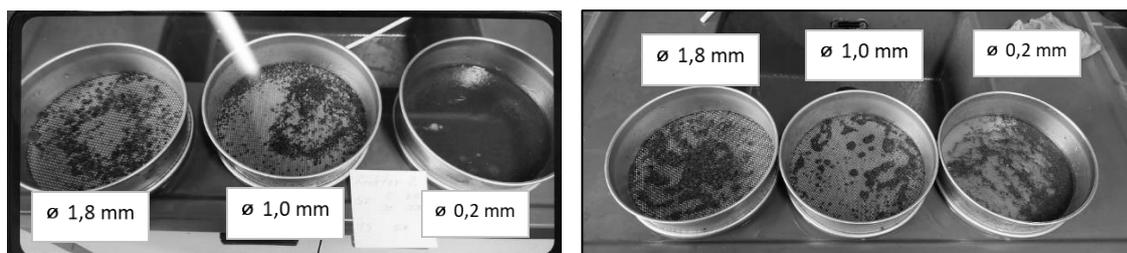


Abbildung 5: Bauzustand im April 2021 (Nereda[®]-Reaktoren links, Zulaufausgleichsbecken rechts)

6 Ausblick

Nach erfolgreicher Leistungsfahrt wird sich eine zweijährige Versuchsphase anschließen, die eng durch ein umfangreiches Monitoring der Leistungsfähigkeit sowie des Energie- und Betriebsmittelverbrauchs begleitet wird.

Es ist zu erwarten, dass das Nereda®-Verfahren bei erfolgreicher Umsetzung in Altena zukünftig auch an anderen Kläranlagenstandorten beim Ruhrverband und bundesweit zum Einsatz kommen wird.

7 Literatur

- Benstöm, F., Oeldscheid, S., Klasen, H., Bruszies, D., Niehoff, H., Alt, K., Pinnekamp, J. (2019): Aerober Granulierter Schlamm in Sequencing Batch Reaktoren (AGS-SBR) - Quo Vadis?, Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, Band 250, 32
- Giesen, A., van Loosdrecht, M.C.M., Pronk, M., Robertson, S., Thompson, A. (2016): Aerobic Granular Biomass Technology: recent performance data, lessons learnt and retrofitting conventional treatment infrastructure. Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2016 in New Orleans
- Kerstens, S. M., Roeleveld, P (2018): Aerobe granulare Schlammtechnologie Nereda®: Abwasser auf natürliche Weise aufbereiten, Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, Band 247, 34
- Pronk, M., de Kreuk, M.K., de Bruin, B., Kamminga, P., Kleerebezem, R. and van Loosdrecht, M.C.M. (2015): Full-scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment. Water Research 84, 207-217

Anschrift der Verfasser:

Christian Schmidt M.Eng.

Ruhrverband
Kronprinzenstraße 37
D-45128 Essen

Tel. +49 201 178 - 2373

Fax: +49 201 178 - 2305

E-Mail: csi@ruhrverband.de

Marcel Dierker M.Sc.

Ruhrverband
Kronprinzenstraße 37
D-45128 Essen

Tel. +49 201 178 - 2523

Fax: +49 201 178 - 2535

E-Mail: mdi@ruhrverband.de

Optimales und energieeffizientes Belüftungssystem für Membranbioreaktoren (MBR)

Rian Setiadi

Supratec Gesellschaft für Umwelt-
und Verfahrenstechnik mbH

1 Einleitung

Membranbioreaktor-Verfahren (MBR) ist ein Abwasserreinigungsverfahren, bei dem der biologische Prozess des Belebtschlammes mit dem mechanischen Prozess der Membranfiltration kombiniert wird. Die Biomasse aus dem Belebtschlammverfahren wird durch die Membran gefiltert, um den Schlamm vom sauberen Wasser zu trennen. Die Hauptvorteile des MBR-Systems sind die stabile und optimale Ablaufqualität sowie der geringere Platzbedarf im Vergleich zum konventionellen Belebtschlammverfahren (Judd, 2011).

Bei MBR-Systemen wird die Membranoberfläche jedoch durch Luftspülung gereinigt. Es wird daher oft erwähnt, dass MBR-Systeme dafür viel Energie benötigen. Es ist wichtig, dass bei MBR die richtigen Belüfter eingesetzt werden, die nicht nur optimal für die Membranreinigung sind, sondern auch energieeffizient.

Supratec Gesellschaft für Umwelt- und Verfahrenstechnik mbH ist einer der Marktführer auf dem Gebiet der Belüftungssysteme. Mit mehr als 45 Jahren Erfahrung hat Supratec viele Belüfterprodukte für verschiedene Anwendungen entwickelt. Seit 2017 entwickelt Supratec auch spezielle Belüfter für MBR-Anwendungen. Nach der Übernahme des MBR-Herstellers MicroClear durch die Supratec Group, setzt Supratec die Entwicklung und Forschung fort, um das optimale Belüftungssystem für MBR zu finden.

2 Das Unternehmen & die Hauptprodukte

Supratec Gesellschaft für Umwelt- und Verfahrenstechnik mbH, mit ihrem Sitz in Simmern/Hunsrück, ist seit 1974 für Ihre hocheffizient Belüftungssysteme bekannt. Gemeinsam mit der Partnerfirma Supratec Group entwickelte sich Supratec zu einem Partner für Gesamtlösungen im Wasser- und Abwasserbereich, inkl. MBR Systeme.

Das Hauptprodukt von Supratec sind Belüftungssysteme. Die Belüfter gibt es in verschiedenen Ausführungen und Materialien. Einige Beispiele für Belüfter sind unsere meistverkauften Plattenbelüfter, Tellerbelüfter und Rohrbelüfter.



Abbildung 1: Plattenbelüfter (links), Tellerbelüfter (mitte), Rohrbelüfter (rechts)

Die Membranen für die Belüfter bestehen aus EPDM, TPU, Silikon und in besonderen Fällen auch aus Keramik. Die verschiedenen Arten von Belüftern stellen sicher, dass es immer ein optimales Belüftungssystem für jede individuelle Anwendung gibt.

Seit einigen Jahren bieten wir zusammen mit der Supratec Group MBR-Produkte in Ausführung von Flachmembranen und Hohlfasern an. Außerdem ist die „*pressurized*“-Ultrafiltrationseinheit unser neuestes Produkt. Die Membran für die MBR-Produkte bestehen aus hochwertiger, in Deutschland hergestellter PVDF-Membran.

Alle Supratec-Produkte werden weltweit für die verschiedenen Anwendungen eingesetzt, von kleinen Haushaltsanlagen bis hin zu großen Industrieanlagen.



Abbildung 2: Supratec MBR Produkte

3 Membranbioreaktor

3.1 MBR Konzept

Das konventionelle Belebtschlammverfahren (CAS) wird seit mehreren Jahrzehnten zur Abwasserbehandlung eingesetzt. Obwohl dieses Verfahren recht einfach und zuverlässig ist, bringt es auch das Problem einer uneinheitlichen Ablaufqualität mit sich. Außerdem benötigt das CAS-Verfahren viel Platz, insbesondere für das Absetzbecken. Oft funktioniert die Sedimentation aufgrund der Belastung durch Mikroorganismen im biologischen Becken nicht optimal.

Bei MBR wird das Absetzbecken durch eine kompakte Filtrationsanlage (meist im Bereich der Ultrafiltration) ersetzt, um den Schlamm vom behandelten Wasser zu trennen. Die UF-Membran garantiert, dass das behandelte Wasser frei von Feststoffen

ist, unabhängig vom Zustand der Mikroorganismen. Darüber hinaus ermöglicht der MBR eine Erhöhung der MLSS im Belebungsbecken für einen optimalen biologischen Prozess und noch geringeren Platzbedarf für das Belebungsbecken.

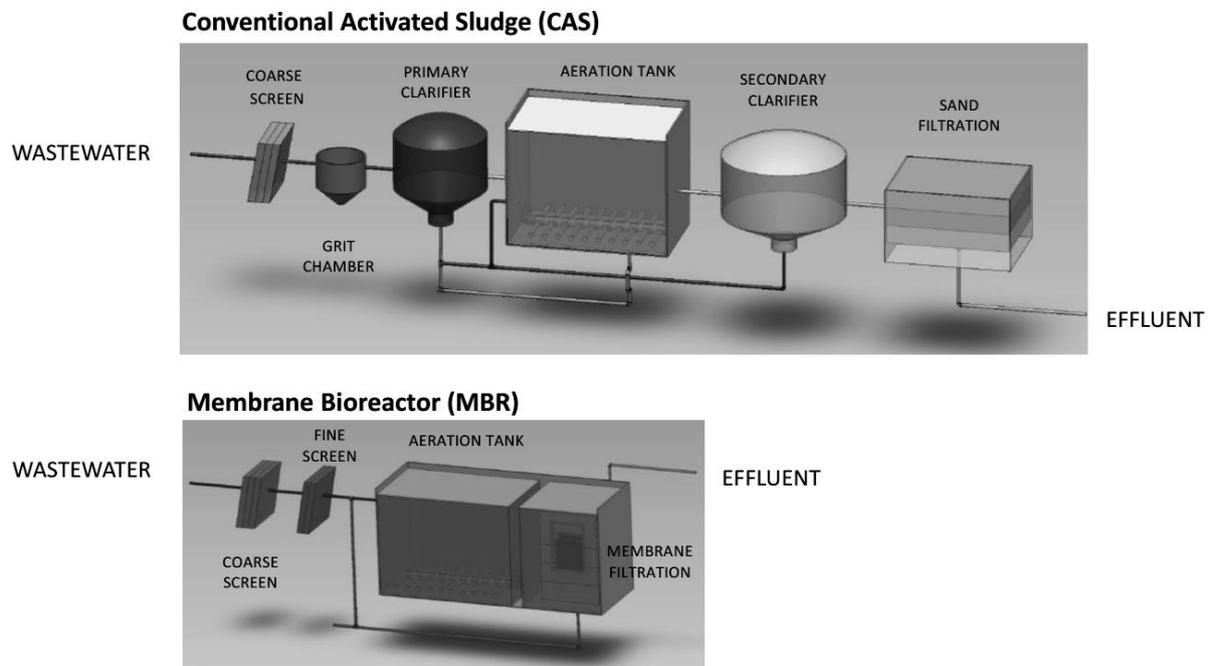


Abbildung 3: Vergleich zwischen konventionellen CAS und MBR

Die häufigste MBR-Konfiguration ist die Flachmembrane (FS) und die Hohlfaser (HF). Beide Konfigurationen können in industriellen und kommunalen Anwendungen eingesetzt werden. Aufgrund der hohen Membranflächendichte der HF wird sie für größere Anlagen bevorzugt. FS hingegen wird meist in kleinen bis mittleren Anlagen eingesetzt. Supratec Group stellt Membranen sowohl für FS- als auch für HF-Konfigurationen her.

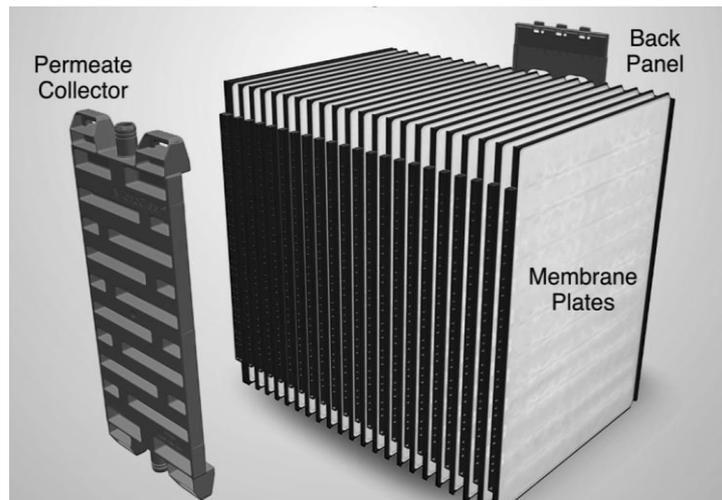


Abbildung 4: Supratec MicroClear FS (oben) und Supratec HF (unten)

3.2 MBR Belüftungssystem

MBR ist so konzipiert, dass es automatisch und mit so wenig manueller Reinigung wie möglich arbeitet. Daher ist die Luftspülung einer der wichtigsten Aspekte im MBR, da sie die Membranoberfläche ständig von Schlamm reinigt. Ein optimales System zur

Luftspülung muss in der Lage sein, den Schlamm zu reinigen, ohne die Membranplatte/Faser zu stark zu vibrieren. Außerdem müssen die Form und die Platzierung der Belüfter ideal sein, um sicherzustellen, dass die Luftblasen auf der gesamten Membranfläche verteilt werden. Und nicht zuletzt müssen die Belüfter effizient sein, damit keine Energie verschwendet wird.

Es gibt eine Vielzahl von Luftspülsystemen für MBR. Die einfachste ist die Verwendung von perforierten Edelstahlstäben unter dem Membranmodul, während die anspruchsvollere Methode die Verwendung von Membranbelüftern ist.

Normalerweise werden für die FS-Konfiguration runde (normale) Rohrbelüfter verwendet. Für die MicroClear FS-Serie haben wir jedoch festgestellt, dass die ovalen Rohrbelüfter (OM-Serie) von Supratec wesentlich besser geeignet sind als die normalen Rohrbelüfter. Der oval Membran-Rohrbelüfter OXYFLEX OM zeichnet sich aufgrund der ebenen nach oben abgasenden Membranfläche durch eine hohe Effizienz und einen stabilen niedrigen Druckverlust aus. Durch die flache Oberfläche des OM Belüfters ist es auch möglich, weniger Belüfter zu verwenden, um die gesamte Fläche abzudecken.

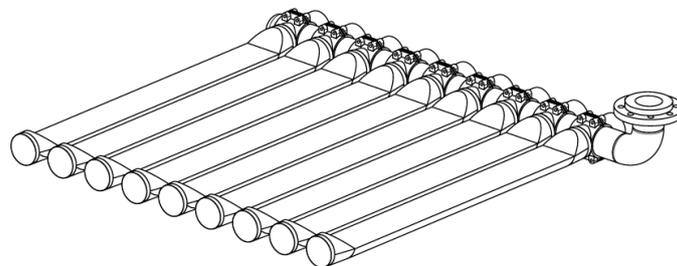


Abbildung 5: OXYFLEX OM Belüfter für MicroClear FS

Darüber hinaus verwendet Supratec spezielle Perforationswerkzeuge, um mittelgroße Blasen (Durchmesser von 4-5 mm) zu erzeugen, die genau der Größe des Zwischenraums zwischen den MicroClear Membranplatten entsprechen. Mit der optimierten Blasengrößen können wir sicherstellen, dass die Blase beide Seiten der Membranplatten berührt und somit eine effektive Reinigung gewährleistet.

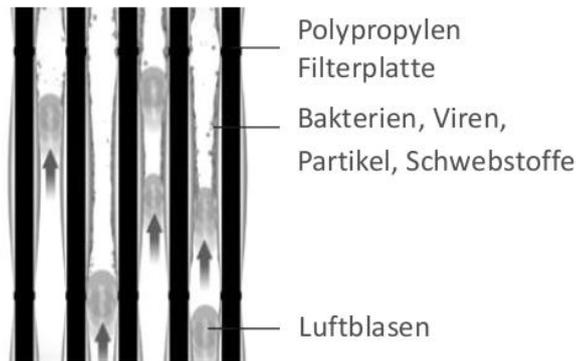


Abbildung 6: Effektive Luftspülung durch optimierte Blasengrößen in FS Konfiguration

Das HF-System benötigt einen anderen Ansatz für eine optimale Reinigung. Da die HF-Membranen dichter angeordnet sind, ist eine stärkere Vibration erforderlich, um den Schlamm von der Membranoberfläche "abzuschütteln". Kontinuierliche grobe Blasen können bei der Reinigung helfen, aber das erfordert viel Energie. Daher entwickelt Supratec einen speziellen Belüfter, den sogenannten "Siphonbelüfter". Dieser Belüfter funktioniert, indem er die Luftblasen in einer Kammer sammelt. Die gesammelten Blasen werden immer größer und an einem Punkt, an dem die Blasen groß genug sind, werden sie aus der Kammer ausgestoßen. So entsteht eine intermittierende Luftspülung mit großen Blasen. Diese großen Blasen strömen durch die Hohlfasermembranen nach oben und erzeugen eine Vibration, die die Membranen reinigt, ohne zu viel Energie zu verschwenden.

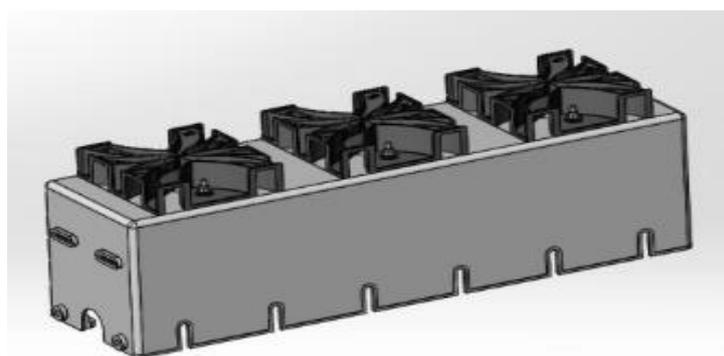


Abbildung 71: Supratec „Siphon Aerator“

Supratec weiß, dass der Markt für MBR-Systeme schnell wächst. Daher verpflichten wir uns, unsere Produkte weiterzuentwickeln, nicht nur für die Luftspülung, sondern auch für die gesamte MBR-Produkte. Mit tausenden von Referenzen auf der ganzen Welt lernen wir ständig von den einzigartigen Fällen, die in der Praxis auftreten können. Außerdem verpflichten wir uns, unseren Kunden den besten Service zu bieten. Für weitere Informationen besuchen Sie bitte unsere Websites:

Für Belüfter: www.oxyflex.de

Für MicroClear MBR: www.microclear.de

4 Literatur

Judd, S. (2011): „The MBR Book“, Elsevier. 2011

Verfasser

Rian Setiadi

Supratec Gesellschaft für Umwelt- und
Verfahrenstechnik
von-Drais-Str. 7
D-55469 Simmern/Hunsrück

Tel. +49 6761 96 509 0

E-Mail: setiadi@oxyflex.de

Mikroaerobe Stickstoffelimination im Hauptstrom von Kläranlagen

Mohammad Azari

Institut für Wasser und Gewässerentwicklung
Karlsruher Institut für Technologie

1 Einleitung

Die anaerobe Ammonium-Oxidation (Anammox), bezeichnet den mikrobiellen Umsatz von Nitrit (NO_2^-) und Ammonium zu molekularem Stickstoff, Wasser und Energie. Sauerstoff stört die Reaktion. Der gesamte Prozess wird im Folgenden der Einfachheit halber als Anammox abgekürzt. Die Anammox-Reaktion wurde erstmals in den 1990ern in einer Abwasserreinigungsanlage in Delft in den Niederlanden beobachtet. Die bekannteste Gattung der Anammox-Bakterien ist *Candidatus Brocadia*.

Die Nitrifikanten bestehen aus der Gruppe der Ammonium-oxidierenden Bakterien (AOB) und der Gruppe der Nitrit-oxidierenden Bakterien (NOB). Sie gehören zu der Gruppe der chemolithotrophen Bakterien und können bei Anwesenheit von Sauerstoff sowohl NH_4^+ zu NO_2^- oxidieren (Nitrifikation) als auch das NO_2^- weiter zu NO_3^- oxidieren.

Unter Deammonifikation wird ein zweistufiges Verfahren verstanden, bei dem Ammonium (NH_4^+) zu molekularem gasförmigem Stickstoff (N_2), Nitrat (NO_3^-), Energie und Wasser abgebaut wird. Im ersten Verfahrensschritt der Deammonifikation werden ca. 50 % des vorhandenen Ammoniaks unter aeroben Bedingungen zu Nitrit umgesetzt (Nitrifikation). Im anschließenden Anammox-Prozess werden Nitrit (NO_2^-) und Ammonium unter anaeroben Bedingungen zu molekularem Stickstoff und Nitrat umgesetzt. Das Verfahren ist bereits bei der Behandlung von Teilströmen auf

Kläranlagen etabliert, da es im Gegensatz zur klassischen Nitrifikation/Denitrifikation weniger Energie und keine externe C-Quelle benötigt.

Die Bedingungen im Hauptstrom von Kläranlagen unterscheiden sich wesentlich von denen im Teilstrom, und zwar in den folgenden Punkten: Temperatur (T), C/N-Verhältnis und Stickstoff im Zulauf sowie gelöster Sauerstoff (O_2) Konzentration (DO). Trotz positiver Betriebserfahrung bei der Prozesswasserbehandlung stellt die Anwendung des Prozesses im Hauptstrom eine prozesstechnische Herausforderung dar und ist derzeit erst im Versuchsstadium. Im Rahmen des hier beschriebenen Projektes wurden die oben angeschnittenen Probleme im Labor- und Technikumsmaßstab untersucht. Im Wesentlichen wurden die folgenden Probleme untersucht: Reduzierung des zulaufenden Kohlenstoffs, Etablierung einer Anammox-Biozönose im Biofilm und Temperaturstabilität. Das Ziel der Untersuchungen war u. a. Auslegungsparameter für den Einsatz von Deammonifikation im Hauptstrom kommunaler Kläranlagen.

2 Struktur der Untersuchungen

Die Untersuchungen wurden im Labormaßstab (Kürzel: Lab, Maßstab 5 L, Integrated fixed-film activated sludge sequencing batch reactor oder IFAS-SBR als R1 und IFAS-CSTR als R2) sowie im 1 m³-Maßstab (Kürzel: Pilot, IFAS-SBR, P1, P2, P3) durchgeführt. Der Labormaßstab hatte das Ziel, einen Biofilm/Belebtschlamm Reaktor im Aufstaubetrieb (R1) mit einem 2stufigen Biofilm/Belebtschlamm Reaktor im Durchlaufbetrieb (Chemostat als CSTR, aerob/anaerob) zu vergleichen.

3 Ergebnisse der Untersuchungen

Die Ansätze im Labor zeigten, dass sich eine Anammox-Biozönose mit synthetischem Abwasser in beiden gewählten Ansätzen etablieren lässt. Beide Ansätze (IFAS-SBR oder R1 und IFAS-CSTR oder R2) wurden angeimpft. Anammox Bakterien konnte mit der Fluoreszenz in situ Hybridisierung (FISH) eindeutig nachgewiesen werden. Die Abbauraten bezogen auf den gesamten Stickstoff (N_{ges}) lagen bei beiden Ansätzen zwischen 56 und 66 % bezogen auf N_{ges} im Zulauf.

Die Ansätze im Pilotmaßstab wurden über 400 Tage mit realem Abwasser nach Kohlenstoffreduktion betrieben. Eingesetzt wurde der IFAS-SBR, weil IFAS anoxische

und aerobe Zonen in fixierter und suspendierter Biomasse kombinieren kann und die Schlammrückhaltezeit erhöht. Auch in früheren Studien, einschließlich unserer Forschung, wurde auch die Prozessstabilität IFAS-SBR Konfiguration nachgewiesen. Schließlich benötigen wir in diesem Fall, da wir IFAS in einem SBR kombinieren, kein Nachklärbecken. Alle Ansätze wurden angeimpft. Nur bei einem Ansatz P1 wurde das Substrat und die Temperatur angepasst. Bei den anderen Ansätzen wurde sofort mit realem Abwasser begonnen. Bei allen Ansätzen konnte ANAMMOX mit FISH und diversen molekularen Analysen nachgewiesen werden. Die besten Abbauergebnisse bezogen auf N_{ges} (78 %) wurden mit P1, IFAS-SBR mit Anpassungsstrategie, erzielt. Folgende Prozessparameter haben sich hierbei als praktikabel erwiesen:

- Die Zuflussmenge betrug 240 L pro Tag. Die hydraulische Verweilzeit wird auf 3 Tage berechnet.
- Festlegen von Belüftung ein/aus und maximalem Sollwert für gelösten Sauerstoff als Regelparameter für die NOB-Unterdrückungsstrategie.
- Mit 0,3 g O_2/L Sauerstoffgehalt Sollwert, 1 min Belüftung und 19 min Abschaltung mit Zyklen von 20 min und mit insgesamt 620 min Reaktionszeit wurden die besten Ergebnisse erzielt. Es wird eine Anpassungsphase von 150 Tagen empfohlen, um das CSB:N-Verhältnis von niedrig auf hoch zu steuern und die Temperatur in Phase 1 schrittweise von 30 Grad auf Umgebungstemperatur zu senken. Die Temperatur lag in der normalen Phase (Phase 2) zwischen 15 und 25 Grad.
- Die Ergebnisse der Pilotanlage zeigen, dass ein stabiler ANAMMOX-Betrieb mit realem Abwasser im IFAS-SBR-Betrieb bis ca. 13 °C möglich ist.

4 Empfehlungen für eine Weiterführung

Die besten Abbauergebnisse bezogen auf N_{ges} (78 %) wurden mit P1, IFAS-SBR mit Anpassungsstrategie, erzielt. Eine direkte Umsetzung des Verfahrens kann auf Grund der Ergebnisse aber nicht empfohlen werden. Vielmehr müssen die Prozessparameter wie folgt weiter optimiert werden. Für einen verbesserten Betrieb können der Sauerstoffgehalt Sollwert 20 bis 33 % und die Ein/Aus-Verhältnis 5 - 6 % weiter reduziert werden. Die Gesamtreaktionszeit bleibt gleich. Die optimalen Werte für den Sauerstoffgehalt und das Ein/Aus-Verhältnis bei 0,2 - 0,25 mg O_2/L bzw. 0,05 liegen.

Es wird empfohlen, weitere Versuche in einem technischen Maßstab (ab 10 m³) durchzuführen.

5 Danksagung

Die Projektbearbeiter danken dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV). LANUV hat mit Schreiben vom 07.05.2018 eine finanzielle Zuwendung im Rahmen der „Ressourceneffizienten Abwasserbeseitigung NRW – ResA II“ aus dem Förderbereich 6 „Forschungs- und Entwicklungsprojekte zur Abwasserbeseitigung“ gewährt.

6 Literatur

Azari, M., Jurnalís, A. and Denecke, M., (2021): The influence of aeration control and temperature reduction on nitrogen removal and microbial community in two anammox-based hybrid sequencing batch biofilm reactors. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*.

Gholami-Shiri, J., Azari, M., Dehghani, S. and Denecke, M., (2021): A technical review on the adaptability of mainstream partial nitrification and anammox: Substrate management and aeration control in cold weather. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), p.106468.

Hoekstra, M., Geilvoet, S.P., Hendrickx, T.L., van Erp Taalman Kip, C.S., Kleerebezem, R. and van Loosdrecht, M.C., (2019): Towards mainstream anammox: lessons learned from pilot-scale research at WWTP Dokhaven. *Environmental technology*, 40(13), pp.1721-1733.

Anschrift der Verfasser:

Dr.-Ing. Mohammad Azari

Institut für Wasser und Gewässerentwicklung

Karlsruher Institut für Technologie

Gotthard-Franz-Str. 3, 76131 Karlsruhe, Deutschland

Tel. + 49 721 608-44116

E-Mail: mohammad.azari@kit.edu

Ausstellerverzeichnis

FSM Frankenberger GmbH

Dunja Luft

Vor dem Hohen Stein 1

35415 Pohlheim

Tel.: +49 6404 / 9194 0

Mail: info@fsm-umwelt.de



Hach Lange GmbH

Steffen Luckas

Willstätterstraße 11

40549 Düsseldorf

Tel.: +49 800 / 2 08 15 97

E-Mail: info-de@hach.com



Hybrid Chemie GmbH

Cornelia Scordialo

Rheinstr. 36

64390 Erzhausen

Tel.: +49 6150 / 9709014

E-Mail: kontakt@hybridchemie.de



Passavant-Geiger GmbH

Lars Späth

Segment Water Processing Solutions

Passavant-Geiger-Strasse 1

65326 Aarbergen

Tel.: +49 6120 28 0

E-Mail: info@passavant-geiger.com



**Aqseptence
Group**

SIDRA Wasserchemie GmbH

Raimund Schipp

Zeppelinstraße 27

49479 Ibbenbüren

Tel.: +49 (0)5459 / 540

E-Mail: info@sidra.de

**SCHAEFER KALK GmbH & Co. KG**

Volker Ermel

Louise-Seher-Str. 6

65582 Diez

Tel.: +49 6432 503 0

E-Mail: info@schaeferkalk.de



Schriftenreihe SWW - Karlsruhe

Bisher aus der Arbeit am Institut erschienen

- [1] KARPE, H.-J.: Zur Wirtschaftlichkeit bei der Planung von Fernwasserversorgungen. Karlsruhe 1969 (Eigenverlag des Verfassers).
- [2] PÖPEL, J.: Schwankungen von Kläranlagenabläufen und ihre Folgen für Grenzwerte und Gewässerschutz. GWF, Schriftenreihe Wasser - Abwasser, 16. Oldenbourg Verlag, München 1971.
- [3] MEIER, P.M.: Möglichkeiten zur technischen und wirtschaftlichen Optimierung von Zweckverbänden. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 4. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1972.
- [4] ABENDT, R.; AHRENS, W.; CEMBROWICZ, R.G.; HAHN, H.H.; KNOBLAUCH, A.; ORTH, H.: Operations Research und seine Anwendung in der Siedlungswasserwirtschaft I. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 5. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1972.
- [5] NOLL, K.: Untersuchungen zur Grundwasserentnahme aus den pleistozänen Sedimenten des Rheintalgrabens im Rhein-Neckar-Raum. Karlsruhe 1972 (Eigenverlag des Verfassers).
- [6] NEIS, U.: Experimentelle Bestimmung der Stabilität anorganischer Schwebstoffe in natürlichen Gewässern. Karlsruhe 1974 (Eigenverlag des Verfassers).
- [7] AHRENS, W.: Optimierungsverfahren zur Lösung nichtlinearer Investitionsprobleme - angewandt auf das Problem der Planung regionaler Abwasserentsorgungssysteme. Quantitative Methoden der Unternehmensplanung, Bd. 4. Verlag Meisenheim/Glan 1975.
- [8] ORTH, H.: Verfahren zur Planung kostenminimaler regionaler Abwasserentsorgungssysteme. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 9. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1975.
- [9] MOSEBACH, K.G.: Phosphatrücklösung bei der Ausfällung von Simultanschlämmen. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 11. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1975.
- [10] AHRENS, W.; CEMBROWICZ, R.G.; DEHNERT, G.; HEISS, H.-J.; HAHN, H.H.; HENSELEIT, H.J.; ORTH, H.; SENG, H.J.: Operations Research und seine Anwendung in der Siedlungswasserwirtschaft II. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 12. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1976.
- [11] DEHNERT, G.: Regionale Planung der Standorte für Abwasserbehandlungsanlagen mit Hilfe graphentheoretischer Algorithmen. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Bd. 1. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1976.

- [12] HAHN, H.H. (Hrsg.): Umweltschutz im Bereich des Wasserbaus. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 14. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1976.
- [13] JØRGENSEN, S.E.: Reinigung häuslicher Abwässer durch Kombination eines chemischen Fällungs- und Ionenaustauschverfahrens. Karlsruhe 1976 (Eigenverlags des Verfassers).
- [14] RUF, J.: Gewässergütesimulation unter Berücksichtigung meteorologischer Einflüsse. Prognostisches Modell Neckar, Bericht 16. Dornier System. Friedrichshafen 1977.
- [15] AHRENS, W.; DEHNERT, G.; DURST, F.; GERBER, J.; HAHN, H.H.; PAESSENS, H.; WEUTHEN, H.K.: Tourenplanung bei der Abfallbeseitigung. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Bd. 3. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1977.
- [16] KLUTE, R.: Adsorption von Polymeren an Silikaoberflächen bei unterschiedlichen Strömungsbedingungen. Karlsruhe 1977 (Eigenverlag des Verfassers).
- [17] KNOBLAUCH, A.: Mathematische Simulation des Phosphorkreislaufs in einem gestauten Gewässer. GWF, Schriftenreihe Wasser- Abwasser, Bd. 17. Oldenbourg Verlag, München 1978.
- [18] ABENDT, R.: Aussagefähigkeit von Sauerstoffhaushaltsrechnungen. Hochschulsammlung Ingenieurwissenschaft, Wasserwirtschaft, Bd. 1. Hochschulverlag, Stuttgart 1978.
- [19] SENG, H.J.: Systematische Beurteilung der Umweltverträglichkeit bei Abfalldeponiestandorten. Hochschulsammlung Ingenieurwissenschaft, Abfallwirtschaft, Bd. 2. Hochschulverlag, Stuttgart 1979.
- [20] INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT: Fortschritte bei der Anwendung von Flockungsverfahren in der Abwassertechnologie. 2. Verfahrenstechnisches Seminar. Karlsruhe 1979 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [21] HAHN, H.H. (Hrsg.): Von der Abfallbeseitigung zur Abfallwirtschaft, Fachkolloquium zu Ehren von Prof. Dr.-Ing. Hans Straub, Karlsruhe 1980 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [22] INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT: Planung und Organisation von Einzelkläranlagen und Gruppenkläranlagen, 6. Planungstechnisches Seminar. Karlsruhe 1980 (Eigenverlag des Instituts).
- [23] KÄSER, F.: Transport suspendierter Feststoffe in Fließgewässern. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [24] EPPLER, B.: Aggregation von Mikroorganismen. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).

- [25] INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT: Fortschritte bei der Anwendung des Flotationsverfahrens in der kommunalen Abwasserreinigung, 3. Verfahrenstechnisches Seminar. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts).
- [26] PAESSENS, H.: Tourenplanung bei der regionalen Hausmüllentsorgung. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts).
- [27] KIEFHABER, K.P.: Versuchsanlagen zur Entspannungsflotation von Abwasser - Vergleich von Versuchsergebnissen. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [28] HAHN, H.H.; SENG, H.J. (Hrsg.): Wirtschaftlichkeit in der Abfallwirtschaft. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts).
- [29] HAHN, H.H.; PAESSENS, H. (Hrsg.): Tourenplanung in der Abfallwirtschaft II. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts).
- [30] DICKGIESSER, G.: Betriebssichere und wirtschaftliche Klärschlamm-entsorgung. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [31] HAHN, H.H. (Hrsg.): Wasserversorgung und Abwasserbehandlung in Entwicklungsländern. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts).
- [32] HAHN, H.H. (Hrsg.): Schlämme aus der Abwasserfällung/-flockung. Karlsruhe 1983 (Eigenverlag des Instituts).
- [33] v. FALKENHAUSEN, K.: Planung eines Entsorgungssystems für die Klärschlamm-behandlung. Karlsruhe 1983 (Eigenverlag des Instituts).
- [34] HEISS, H.-J.: Stabilität kostenminimaler Lösungen bei der Planung von Abwasserentsorgungssystemen. Karlsruhe 1983 (Eigenverlag des Instituts).
- [35] HAHN, H.H. (Hrsg.): Planung im Gewässerschutz unter besonderer Berücksichtigung von Flussgebietsmodellen. Karlsruhe 1984 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [36] BANTZ, I.: Ein Rechenverfahren zur Darstellung der Auswirkungen von Stoßbelastungen auf die Qualität von Fließgewässern. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [37] LÖHR, J.: Einfluss der Tiefendurchmischung auf die Entwicklung von Phytoplankton - dargestellt am Beispiel des Maines. Karlsruhe 1984 (Eigenverlag des Instituts).
- [38] TROUBOUNIS, G.: Strukturorientierte Simulation des Kohlenstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und Sauerstoffhaushaltes flacher Gewässer. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [39] DITTRICH, A.: Transport und Sedimentation organischer Stoffe in Abwasserteichen. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [40] GROHMANN, A.; HAHN, H.H.; KLUTE, R. (Hrsg.): Chemical Water and Wastewater Treatment. Practical Experience and New Concepts. Proceedings

- of the 1st Gothenburg Symposium 1984. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York, 1985 (vergriffen).
- [41] HAHN, H.H.; NEIS, U. (Hrsg.): Belastungsschwankungen auf Kläranlagen: Auswirkungen und Möglichkeiten zur Reduktion, insbesondere durch Chemikalieneinsatz. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts).
- [42] SCHMITT, T.G.: Der instationäre Kanalabfluss in der Schmutzfrachtmodellierung. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [43] IOSSIFIDIS, V.: Die Rolle der Ablagerungen bei der Schmutzfrachtberechnung in Kanalisationsnetzen. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [44] SCHMITT, T.G.; HAHN, H.H. (Hrsg.): Schmutzfrachtberechnung für Kanalisationsnetze. Karlsruhe 1986 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [45] DÖLL, B.: Die Kompensation der Oberflächenladung kolloidaler Silika-Suspensionen durch die Adsorption kationischer Polymere in turbulent durchströmten Rohrreaktoren. Karlsruhe 1986 (Eigenverlag des Instituts).
- [46] MERTSCH, V.: Sedimentation, Eindickung und Entwässerung von Fällungs-/Flockungsschlämmen. Karlsruhe 1987 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [47] KORDES, B.: Berechnung der Energiebilanz von Kläranlagen unter Berücksichtigung zeitlicher Schwankungen. Karlsruhe 1987 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [48] GEPPERT, B.: Tourenplanung bei der innenstädtischen Hausmüllentsorgung. Karlsruhe 1987 (Eigenverlag des Instituts).
- [49] GUTEKUNST, B.: Sielhautuntersuchungen zur Einkreisung schwermetallhaltiger Einleitungen. Karlsruhe 1988 (Eigenverlag des Instituts).
- [50] HAHN, H.H.; KLUTE, R.; BALMER, P. (Hrsg.): Recycling in Chemical Water and Wastewater Treatment. Proceedings of the 2nd Gothenburg Symposium. Karlsruhe 1986 (Eigenverlag des Instituts).
- [51] HAHN, H.H.; PFEIFER, R.; (Hrsg.): Abwasserreinigung in Entwicklungs-ländern mit besonderer Berücksichtigung der Industrie. Karlsruhe 1987 (Eigenverlags des Instituts).
- [52] HOFFMANN, E.: Strömungsstrukturen in Flockungsreaktoren. (in Vorbereitung).
- [53] HAHN, H.H.; PFEIFER, R. (Hrsg.): Fällung/Flockung - Erfahrungen aus Labor und Praxis. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [54] KRÜGER, E.M.: Stabilität mineralischer Basisabdichtungen von Hausmülldeponien bezüglich des Ausbreitungsverhaltens anorganischer Schadstoffe. Karlsruhe 1989 (Eigenverlag des Instituts).
- [55] SISKOS, D.: Kläranlagenauslegung für stehende Vorfluter. Karlsruhe 1989 (Eigenverlag des Instituts).

- [56] HOU, R.: Kontrollstrategien für Fällung und Flockung auf Kläranlagen mit einem Vorhersagemodell der Zu- und Ablauffracht. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [57] XANTHOPOULOS, C.: Methode für die Entwicklung von Modellregenspektren für die Schmutzfrachtberechnung. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [58] HAHN, H.H.; XANTHOPOULOS, C. (Hrsg.): Schadstoffe im Regenabfluss aus städtischen Gebieten - Präsentation eines BMFT - Verbundprojektes. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [59] LEE, C.-M.: Tone zur physikalisch-chemischen Abwasserreinigung. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [60] HARTMANN, K.-H.: Anaerobe Behandlung von Sickerwässern aus Hausmülldeponien. Karlsruhe 1991 (Eigenverlag des Instituts).
- [61] HAHN, H.H.; PFEIFER, R. (Hrsg.): Vor-, Simultan- oder Nachfällung? - Entscheidungskriterien für Planung, Entwurf und Betrieb. Karlsruhe 1991 (Eigenverlag des Instituts).
- [62] LEONHARD, D.: Eindickung und Entwässerung als Konsolidierungsvorgang. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts).
- [63] WEISSER, M.: Untersuchungen zur Belastung kommunaler Klärschlämme durch organische Schadstoffe - Abschlußbericht zum BMFT-Forschungsvorhaben 02 WS 464/8. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [64] HAHN, H.H.; XANTHOPOULOS, C. (Hrsg.): Schadstoffe im Regenabfluss II. Präsentation des BMFT-Verbundprojektes. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [65] HAHN, H.H.; PFEIFER, R. (Hrsg.): Sanierung von Kläranlagen. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts).
- [66] DÜRETH-JONECK, S.: Entwicklung eines naturnahen, praxisorientierten. Mobilitätstests für Schwermetalle und Arsen in kontaminierten Böden. Karlsruhe 1993 (Eigenverlag des Instituts).
- [67] HAHN, H.H.; TRAUTH, R. (Hrsg.): Fällungs-/Flockungschemikalien. Anforderungen, Angebot, Auswahl und Qualität. Karlsruhe 1993 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [68] HAHN, H.H.; TRAUTH, R. (Hrsg.): Wechselwirkungen der biologischen und chemischen Phosphorelimination. Karlsruhe 1993 (Eigenverlag des Instituts).
- [69] LANGER, S.J.: Struktur und Entwässerungsverhalten polymergeflockter Klärschlämme. Karlsruhe 1994 (Eigenverlag des Instituts).
- [70] MÜLLER, N.: Gewässergütemodellierung von Fließgewässern unter Berücksichtigung qualitativer, quantitativer, flächenhafter und sozioökonomischer Informationen. Karlsruhe 1994 (Eigenverlag des Instituts).

- [71] HAHN, H.H.; TRAUTH, R. (Hrsg.): Klärschlamm - Ressource oder kostenintensiver Abfall? Karlsruhe 1994 (Eigenverlag des Instituts).
- [72] MIHOPULOS, J.: Wechselwirkung Flockenbildung - Flockenabtrennung unter Berücksichtigung der Durchströmungsmuster in Sedimentations- und Flotationsbecken. München 1995 (Oldenbourg Verlag).
- [73] XANTHOPOULOS, C.; HAHN, H.H. (Hrsg.): Schadstoffe im Regenabfluss III. München 1995 (Oldenbourg Verlag).
- [74] HAHN, H.H.; TRAUTH, R. (Hrsg.): Wirtschaftlichkeitsfragen in der Abwasserreinigung. München 1995 (Oldenbourg Verlag).
- [75] SCHMID, K.: Tensidunterstützte und biologische Sanierung der Feinkornfraktion aus der Bodenwäsche bei kohlenwasserstoffhaltigen Altlasten. München 1996 (Oldenbourg Verlag).
- [76] HÖLZER, D.: EDV-gestützte Planung von Belebtschlammanlagen unter Berücksichtigung betrieblicher Aspekte. München 1996 (Oldenbourg Verlag).
- [77] HARITOPOULOU, T.: Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle in urbanen Entwässerungssystemen - Aufkommen, Transport und Verbleib. München 1996 (Oldenbourg Verlag).
- [78] HAHN, H.H.; TRAUTH, R.: Wechselwirkung zwischen Einzugsgebiet und Kläranlage. München 1996 (Oldenbourg Verlag).
- [79] FUCHS, S.: Wasserwirtschaftliche Konzepte und ihre Bedeutung für die Ökologie kleiner Fließgewässer - Aufgezeigt am Beispiel der Mischwasserbehandlung. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [80] BEUDERT, G.: Gewässerbelastung und Stoffaustrag von befestigten Flächen in einem kleinen ländlichen Einzugsgebiet. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [81] WITT, P.CH.: Untersuchungen und Modellierungen der biologischen Phosphatelimination in Kläranlagen. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [82] PSCHERA, S.: Abwasserbehandlung mit Ozon: Klassifizierung von Abwasser zur optimierten Verfahrensgestaltung in der Kreislaufwirtschaft. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [83] TRAUTH, R.: Lokalisierung von Grundwasserschadstoffquellen in urbanen Räumen. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [84] JAKOBS, J.: Quantifizierung der Wirkung von Kanalnetzbewirtschaftungsmaßnahmen mit Hilfe des detailliert hydrodynamischen Schmutzfrachtmodells HAuSS. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [85] XANTHOPOULOS, C.: Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 1 - Oberfläche. München 1998 (Oldenbourg-Verlag).
- [86] SCHMITT, T.G.: Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 2 - Kanalisation. München 1997 (Oldenbourg Verlag).

- [87] SEYFRIED, C.F.: Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 3 - Kläranlage. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [88] HAHN, H.H.; SCHÄFER, M. (Hrsg.): Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 4 - Emission/Immission. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [89] HAHN, H.H.; WILHELMI, M.: Abwasserreinigung - Reststoffproblem oder Sekundärrohstoffquelle. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [90] SCHULZ, ST.: Der Kanal als Reaktor: Neubildung von AOX durch Wirkstoffe in Reinigungsmitteln. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [91] WOLTER, CH.: Steuer- und Regelkonzepte der Vorklä rung unter Einbeziehung der Vorfällung/Flockung und Schlammhydrolyse. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [92] PFEIFER, R.: Schmutzstoffrückhalt durch chemisch/physikalische Regenwasserbehandlung im Trennsystem. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [93] LIN, L.Q.: Entstabilisierung und Aggregation von Silika und Huminsäure mit Aluminiumsalzen in turbulenten Rohrströmungen. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [94] HAHN, H.H.; WILHELMI, M. (Hrsg.): Abwasserfällung und Flockung. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [95] HUPPERT, N.: Elimination von Ibuprofen und NBBS in kommunalen Kläranlagen analysiert mittels Festphasenmikroextraktion. München 1999 (Oldenbourg Verlag).
- [96] FUCHS, S.; HAHN, H.H. (Hrsg.): Schadstoffstoffe im Regenabfluss IV. Abschlusspräsentation des BMBF-Verbundprojektes NIEDERSCHLAG. München 1999 (Oldenbourg Verlag).
- [97] SCHÄFER, M.: Regionalisierte Stoffstrombilanzen in städtischen Einzugsgebieten - Möglichkeiten, Probleme und Schlussfolgerungen.
- [98] HAHN, H.H.; KRAUS, J. (Hrsg.): Technologische Aspekte der Wasser-, Abwasser- und Schlammbehandlung. Karlsruhe 1999 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [99] KISHI, R.T.: Einzugsgebietseigenschaften und Fließgewässergüte (Modellierung stofflicher Parameter mit Hilfe raumbezogener Daten). Karlsruhe 2000 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [100] NAUDASCHER, I.: Kompostierung menschlicher Ausscheidungen durch Verwendung biologischer Trockentoiletten - mit besonderer Berücksichtigung des Kleingartenbereichs. Karlsruhe 2001 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [101] ANDERS, G.: Der Einsatz von Scheibentauchkörpern zur Güllebehandlung mit dem Ziel der weitergehenden Nährstoffreduktion. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).

- [102] WITTLAND, C.: Angepasste Verfahren zur Industrieabwasserreinigung - Modell zur Verfahrensauswahl. Karlsruhe 2000 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [103] HAHN, H.H.; KRAUS, J. (Hrsg.): Projektmanagement, Maschinentechnik und gesetzliche Vorgaben. Karlsruhe 2000 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [104] SCHMID-SCHMIEDER, V.: Vergleich der Leistungsfähigkeit von Biofilmverfahren bei Sanierungen bzw. Erweiterungen von kommunalen Kläranlagen. Karlsruhe 2001 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [105] HAHN, H.H.; KRAUS, J.: Geruchsemissionen. Karlsruhe 2001 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [106] ANTUSCH, E.: Lokalisierung organischer Schadstoffemissionen durch Sielhautuntersuchungen. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [107] OBERACKER, F.E.: Verwendung und Entsorgung arsenhaltiger Wasserwerksschlämme. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [108] HAHN, H.H.; KRAUS, J.: Bläh- und Schwimmschlamm. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [109] HITZLER, A.: Beurteilung und Optimierung von Sandwaschanlagen auf Kläranlagen. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [110] KLINGEL, M.: Prozess-Simulation in der Abwasser- und Abfallbehandlung. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [111] SONG, Y.: Precipitation Chemistry of Calcium Phosphate for Phosphorous Recovery. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [112] KRAUS, J.: Herstellung von Leichtzuschlagstoffen aus Klärschlamm. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [113] ZHANG, P.: Herstellung und Charakterisierung und Wirksamkeit polymerer anorganischer Flockungsmittel. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [114] HAHN, H. H.; KRAUS, J.: Wertschöpfung durch Betriebsoptimierung. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [115] LUCAS, S.: Auftreten, Ursachen und Auswirkungen hoher Fremdwasserabflüsse - eine zeitliche und räumliche Analyse. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).

- [116] SCHWARZ, M.: Mikrobielle Kolmation von abwasserdurchsickerten Bodenkörpern: Nucleinsäuren zum Nachweis von Biomasse und Bioaktivität. Karlsruhe 2004 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [117] HOLZ, A.: Immissionsorientierte Bilanzierung punktueller und diffuser Schwermetallfrachten. Karlsruhe 2004 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [118] HAHN, H.H.; KEGEBEIN, J.: Auf dem Weg zur Kläranlage von morgen. Karlsruhe 2004 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [119] BUTZ, J.: Stoffstrombilanzen für Phosphor und sechs Schwermetalle am Beispiel des oberen Kraichbachs. Karlsruhe 2005 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [120] MAHMUTSPAHC, Z.: Projektfinanzierung - ein PPP Modell für internationale siedlungswasserwirtschaftliche Projekte. Karlsruhe 2005 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [121] HAHN, H.H.; FRIEDRICH, K.: Chemikalien in der Abwasserbehandlung - was haben wir dazugelernt? Karlsruhe 2005 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [122] KEGEBEIN, J.: Die Verwendung von Küchenabfallzerkleinerern (KAZ) aus abwasser- und abfallwirtschaftlicher Sicht. Karlsruhe 2006 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [123] HAHN, H.H.; HOFFMANN, E.; BLANK, A.: Abwasserproblemstoffe - Erfahrungen mit neuen Produkten und Technologien. Karlsruhe 2006 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [124] KPONGBENGA, K.: Wasserver- und Entsorgung in der Stadt Lomé/Togo: Analysen, Beiträge und Konzepte. Karlsruhe 2006 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [125] BEKKER, M.: Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit von spezifischen organischen Stoffen. Karlsruhe 2007 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [126] DUTTA, S.: Mathematical Modeling of Rotating Biological Contactor for Process Optimisation in Wastewater Treatment. Karlsruhe 2007 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [127] HAHN, H.H.; HOFFMANN, E.; BLANK, A.: Die optimierte Kläranlage - Vision oder Realität? Karlsruhe 2007 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [128] FUCHS, S.; FACH, S.; HAHN, H.H.: Stoffströme in Flussgebieten - Von der Bilanzierung zur Bewirtschaftung. Karlsruhe 2008 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).

- [129] SCHERER, U.: Prozessbasierte Modellierung der Bodenerosion in einer Lösslandschaft. Karlsruhe 2008 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [130] BECHTEL, A.: Abschätzung regionaler Nitrateinträge in das Grundwasser unter Verwendung von N_{\min} -Daten. Karlsruhe 2008 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [131] SCHEER, M.: Ermittlung und Bewertung der Wirkung der Abflusssteuerung für Kanalisationssysteme. Karlsruhe 2008 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [132] LITTY, K.: User-Oriented Wastewater Treatment Technology in Developing and Newly Industrialising Countries. Karlsruhe 2008 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [133] HOFFMANN, E., BLANK, A.: Nachhaltigkeit in der Abwasserreinigung - Der Weg ist das Ziel. Karlsruhe 2008 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [134] HILLENBRAND, T.: Analyse und Bewertung neuer urbaner Wasserinfrastruktursysteme. Karlsruhe 2009 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [135] BLANK, A.: Einfluss der Abwassertemperatur auf Bemessung, Auslegung und Reinigungsleistung von Scheibentauchkörpern. Karlsruhe 2009 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [136] TURKOVIĆ, R.: Sauerstoffregime in abwasserdurchsickerten Filtersanden. Karlsruhe 2009 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [137] HOFFMANN, E., BLANK, A.: Abwasserreinigung - Perspektiven, Hilfsstoffe und neue Technologien. Karlsruhe 2009 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [138] HOMA, J.: Biofilmaktivität in Scheibentauchkörpern - Grundlagen, Anpassung und Anwendung des Dehydrogenasentests. Karlsruhe 2010 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [139] HOFFMANN, E., Blank, A.: Ökoeffizienz und Abwasserreinigung - Strategien und Lösungen für die Herausforderungen von Morgen. Karlsruhe 2010 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [140] MORCK, T.: Stickstoffelimination aus Schlammwasser mittels Ionenaustauscher und Elektrodialyse. Karlsruhe 2011 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [141] HOFFMANN, E.; BLANK, A.: Innovation und Flexibilität - Systemoptimierung und Systemerweiterung. Karlsruhe 2011 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [142] ORB, R.K.: Rückhalt hygienerrelevanter Bakterien in mischwasserbeschickten Retentionsbodenfiltern - Konstruktive Hinweise. Karlsruhe 2012 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)

- [143] HOFFMANN, E., HOMA, J.: Zukunftsfähige Abwasser- und Schlammbehandlung - Bauliche, verfahrenstechnische und energetische Optimierungspotenziale. Flockungstage 2012. Karlsruhe 2012 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [144] WEINGÄRTNER, D.E.: Greywater - Characteristics, Biodegradability and Reuse of some Greywaters. Karlsruhe 2013 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [145] FACH, S.: Bewertung der Abwasserbehandlung in Entwicklungs- und Schwellenländern. Karlsruhe 2012 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [146] HOFFMANN, E.; LEICHT, M.: Strategien, Analysen, Kennwerte und Qualitätsaspekte. Flockungstage 2013. Karlsruhe 2013 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [147] HOFFMANN, E.; LEICHT, M.: Bewährte und neue Techniken für die Aufgaben von Morgen. Flockungstage 2014. Karlsruhe 2014 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [148] HOFFMANN, E.; LEICHT, M.: Betriebliche Probleme, Lösungs- und Optimierungsstrategien. Flockungstage 2015. Karlsruhe 2015 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [149] HILGERT, S.: Analysis of spatial and temporal heterogeneities of methane emissions of reservoirs by correlating hydro-acoustic with sediment parameters, URN: urn:nbn:de:swb:90-469573, Karlsruhe 2015
- [150] KEMPER, M.: Strömungsverhalten und Sedimentationswirksamkeit in Regenbecken mit Schrägklärer-Einbauten, DOI 10.5445/IR/1000068909, Karlsruhe 2016
- [151] HOFFMANN, E., MORCK, T.: Dreißig Jahre Flockungstage. Flockungstage 2017. Karlsruhe 2017 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [152] WANDER, R.: Ableitung adäquater Daten für die Modellierung von urbanen Stoffeinträgen in die Gewässer auf Flussgebietsebene, DOI 10.5445/IR/1000086653, Karlsruhe 2018
- [153] ANGGRAINI, A.K.: Optimization of Slow Sand Filtration Design by Understanding the Influence of Operating Variables on the Physical Removal Mechanisms, DOI: 10.5445/IR/1000082692, Karlsruhe 2018
- [154] MORCK, T.; HILLER, J.; FUCHS, S. (Hrsg.): Gegenwärtige Einsichten für zukünftige Entscheidungen. 31. Karlsruher Flockungstage 2018. Karlsruhe 2018 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)
- [155] MORCK, T.; RAMASWAMI, S.; FUCHS, S. (Hrsg.): Siedlungswasserwirtschaft mit Weitblick - Von der Auslegung bis zur Rückgewinnung. 32. Karlsruher Flockungstage 2019. Karlsruhe 2019 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe)

- [156] WAGNER, A.: Event-Based Measurement and Mean Annual Flux Assessment of Suspended Sediment in Meso Scale Catchments, DOI 10.5445/IR/1000104223, Karlsruhe 2020
- [157] MEULER-LIST, S.: Foulingverhalten einer kommunalen MBR-Anlage, DOI 10.5445/IR/1000120245, Karlsruhe 2020
- [158] SOTIRI, K.: Integrated Sediment Yield and Stock Assessment for the Passaúna Reservoir, Brazil, DOI 10.5445/IR/1000127716, Karlsruhe 2020

Bestellschrift:

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

KIT - Die Forschungsuniversität in der Helmholtz-Gemeinschaft

Institut für Wasser und Gewässerentwicklung (IWG)

Fachbereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft

BIBLIOTHEK, Abteilung: Schriftenreihe

Gotthard-Franz-Str. 3, Geb. 50.31

76131 Karlsruhe

Tel.: 0721/608-42457

Fax: 0721/608-44729

E-Mail: irmtraud.kaupa@kit.edu