

4.2.2 *Aerob-psychrophile Schlammbehandlung*

4.2.2.1 *Versuchsdurchführung und Begleitparameter*

Alle aufgenommenen Begleitparameter zeigen den stabilen Verlauf des Experiments (Anhang, Tabelle 8-38). Die Stabilisierungsgrenze, gekennzeichnet durch ein Verhältnis BSB_5 zu $CSB < 0,15$ ^[53], wurde nach etwa 11 Tagen erreicht. Der pH-Wert sank mit der Zeit von 7,3 auf etwa 5.

4.2.2.2 *Bisphenol A*

Die Konzentration von BPA in der Festphase wies im aerob-psychrophilen Experiment einen asymptotischen Verlauf auf, mit einer Abnahme von $\sim 215 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ auf $\sim 50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ (Abbildung 4-5, Anhang Tabelle 8-39). Nach 3 d, 6 d bzw. 10 d betrug die BPA-Konzentration im Schlamm $176 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$, $78 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ bzw. $56 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ und die Eliminationsrate damit 18 %, 64 % bzw. 74 %. Ab dem 10. Tag blieben die BPA-Konzentration im Reaktor bei $\sim 50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ und die Eliminationsrate bei ~ 75 % annähernd konstant. In der Flüssigphase war BPA mit einer Ausnahme nicht nachweisbar.

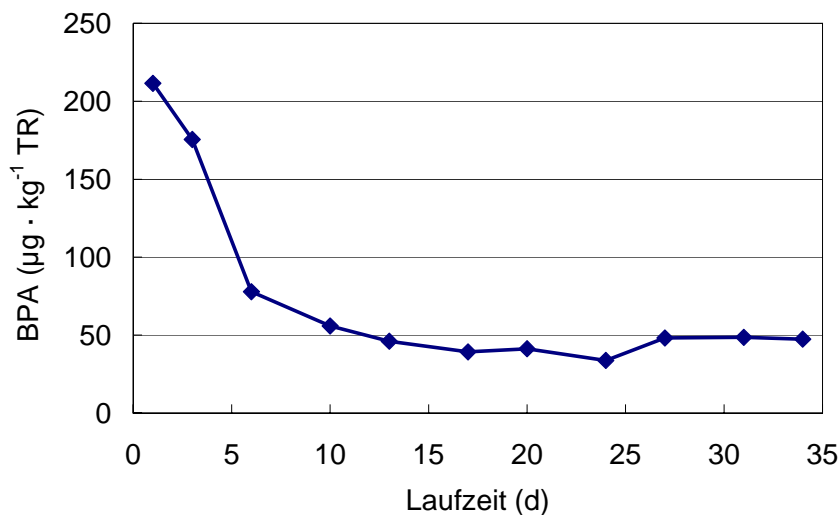


Abbildung 4-7: Bisphenol A-Konzentration im stabilisierten Schlamm, aerob-psychrophile Schlammbehandlung, Laborversuch
Batch-Verfahren, statisch;
BPA: Bisphenol A; TR: Trockenrückstand

4.2.3 *Aerob-thermophile Schlammbehandlung*

4.2.3.1 *Versuchsdurchführung und Begleitparameter*

Die simulierte aerob-thermophile Klärschlammbehandlung verlief intensiv, so daß bereits nach 64 h die Stabilisierungsgrenze mit einem BSB₅/CSB-Verhältnis von < 0,15^[53] erreicht wurde (Anhang, Tabelle 8-40). Bis zu diesem Zeitpunkt waren 34 % des CSB und 65 % des BSB₅ abgebaut, diese Werte steigerten sich bis Stunde 87 weiter deutlich auf 63 bzw. 89 %. Der TOC sank von 36 % zu Beginn auf ~ 25 % nach 87 h.

4.2.3.2 *Bisphenol A*

Die BPA-Konzentration betrug in der Startprobe 98,0 µg · l⁻¹ und damit 56,4 % der Nominalkonzentration (Anhang, Tabelle 8-41). Nach einer anfänglich stärkeren Abnahme des BPA-Gehaltes von 1.750 µg · kg⁻¹ TR im Feststoff bzw. 98 µg · l⁻¹ insgesamt auf etwa 1.300 µg · kg⁻¹ TR (73 µg · l⁻¹) kommt es zu einer Stagnation, der in der zweiten Hälfte des Versuches ein ansteigenden Trend auf etwa 1.600 µg · kg⁻¹ TR (94 µg · l⁻¹) folgt (Anhang, Tabelle 8-42). Der an den Feststoff des Mischschlammes gebundene Anteil des gesamten BPA lag zwischen 88,2 und 93,8 %, einem leichten Anstieg innerhalb der ersten 15,5 h folgte eine kontinuierliche leichte Abnahme.

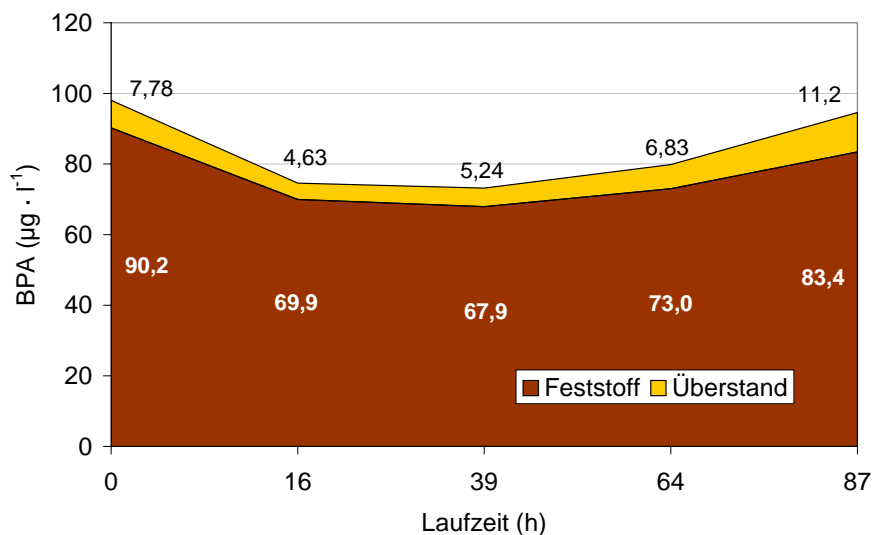


Abbildung 4-8: Bisphenol A-Konzentration im behandelten Schlamm, aerob-thermophile Schlammbehandlung, Laborversuch

Batch-Verfahren, statisch; BPA: Bisphenol A

4.2.4 *Simultan-aerobe Schlammstabilisierung*

4.2.4.1 *Versuchsdurchführung und Begleitparameter*

Nach Laufzeiten von z. T. mehreren Monaten war es wegen gravierender Probleme meist mit dem Schlamm der aeroben Stufen bei allen 4 Versuchen kurz vor Beginn der Probenahmen für die BPA-Messungen notwendig, die Anlagen neu zu starten oder zumindest einen weitgehenden Austausch des Schlammes vorzunehmen. Bei einer hydraulischen Aufenthaltszeit von 14 – 17 h (Anhang, Tabelle 8-54) wurde der gesamte Wasserkörper vor Beginn der Probenahmen dennoch mindestens dreimal vollständig ausgetauscht. Nach 2 d Durchfluß sollte zudem die Adsorption von BPA an Oberflächen des Versuchsaufbaus beendet sein. Als Woche 1 wird jeweils die erste Woche bezeichnet, in der eine Probenahme für die Bestimmung der BPA-Konzentrationen stattfand, die Einbeziehung der Daten in Auswertung und Interpretation beginnt z. T. später.

Bei Versuch b1 erfolgte in Woche 1 ein echter Neustart, d. h. Abbau, Reinigung, Aufbau und Neustart der Anlage, bei Versuch b2 wurde in Woche 1 der gesamte Schlamm gegen 5 l frischen belebten Schlamm aus einer kommunalen Kläranlage ausgetauscht, und bei den Versuchen m1 und m2 mußte 2 d vor Beginn der BPA-Messungen neu gestartet werden. In Versuch m1 konnte aufgrund von Problemen mit der Biozönose der Denitrifikationsstufe in Woche 4 keine Probenahme aus diesem Becken erfolgen. In den Versuchen b1 und b2 gab es in Woche 5 eine Havarie der Pumpe für den Zulauf, so daß zeitweilig keine Nähr-/BPA-Lösung zugeführt wurde. Die Biozönose in Versuch b1 brach vorübergehend zusammen, so daß keine Proben genommen werden konnten.

Die Meßwerte der Begleitparameter zur Überprüfung der Versuchsdurchführung sind im Anhang wiedergegeben (Temperatur aller 4 Versuche: Tabelle 8-43; Versuch b1: Tabelle 8-45; Versuch b2: Tabelle 8-46; Versuch m1: Tabelle 8-47; Versuch m2: Tabelle 8-48). Die Richtwerte aus den DIN-^[451] und OECD-^[452] Vorschriften für den Sauerstoffgehalt in der Nitrifikationsstufe sowie die DOC- und CSB-Elimination wurden in allen Versuchen über den gesamten Verlauf eingehalten (Tabelle 4-6). Anhaltend nicht eingehalten wurden teilweise die Kenngrößen zur Nitrifikation: Der Richtwert der Nitritstickstoffkonzentration im Ablauf wurde in den Versuchen b2, m1 und m2 überschritten, der Richtwert der Ammoniumstickstoffkonzentration im Ablauf in Versuch m2. Alle anderen Richtwerte wurden durchgängig eingehalten oder bei schwankendem Verlauf nur zeitweilig bzw. leicht überschritten (Anhang, Tabelle 8-50).

Tabelle 4-6: Einhaltung der Richtwerte nach OECD 303A bzw. DIN EN ISO 11733, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche

Parameter	Richtwert	Versuch b1	Versuch b2	Versuch m1	Versuch m2
CSB-Elimination	> 80 %	+	+	+	+
DOC-Elimination	> 80 %	+	+	+	+
BPA-Elimination °	> 90 %	+	+	+	+
NO ₂ -N / Ablauf	< 0,61 mg · l ⁻¹	(+)	-	-	-
NH ₄ -N / Ablauf	< 0,78 mg · l ⁻¹	(+)	(+)	(+)	-
TR / NI	≥ 2,5 (1 – 3) g · l ⁻¹	+	+	+	+
pH-Wert / DN	7,5 ± 0,5	(+)	+	(+)	+
O ₂ / NI	> 2 mg · l ⁻¹	+	+	+	+
T	18 (20) – 25 °C	+	+	(+)	(+)

+ Richtwert über die gesamte Versuchsdauer eingehalten;

(+) Richtwert zeitweilig oder/und leicht überschritten;

- Richtwert stark oder/und dauerhaft überschritten;

° siehe nachfolgendes Kapitel; BPA: Bisphenol A; CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; DN: Denitrifikation/sbecken; DOC: dissolved organic carbon; NH₄-N: Ammoniumstickstoffkonzentration; NI: Nitrifikation/sbecken; NO₂-N: Nitritstickstoffkonzentration; O₂: Sauerstoffkonzentration; T: Temperatur; TR: Trockenrückstand

Die CSB-Elimination aus dem Abwasser betrug 83 – 93 %, und der DOC wurde zu 89 – 96 % eliminiert (Anhang, Tabelle 8-50). Aufgrund der hohen Sonneneinstrahlung auf das unbeschattete Gebäude kam es in der ersten Hälfte der Versuche m1 und m2 im Hochsommer 2001 trotz Verdunklung und Klimatisierung des Labors zur zeitweisen Überschreitung des Richtwertes der Temperatur (Anhang, Tabelle 8-43). Der pH-Wert sank bei 3 der 4 Versuche in der letzten Woche mit 6,93 – 6,99 knapp unter die Grenze des Richtwertintervalls (Anhang, Tabelle 8-44). Der Trockenrückstand überschritt in den aeroben Stufen bei Versuch b1 in Woche 7 und 8, bei Versuch b2 in Woche 8 sowie bei Versuch m1 in Woche 3 die obere Grenze des Richtwertintervalls nach DIN 11733 [451]. Trotz Einschränkungen in Bezug auf die Nitrifikation speziell bei Versuch m2 kann die Durchführung der Experimente insgesamt als erfolgreich bewertet werden.

Zusätzlich zu den nach DIN 11733 [451] und OECD 303A [452] erhobenen Begleitparametern wurden in den Überständen die Leitfähigkeit (Anhang, Tabelle 8-51) und die Orthophosphatkonzentration (Anhang, Tabelle 8-52) bestimmt. Die Leitfähigkeit lag bei 340 µS · cm⁻¹ (AL/m1; Abkürzungen siehe Kapitel 3.2.4) bis 706 µS · cm⁻¹ (ZL/m2). Vom Zu- zum Ablauf fand bei allen Versuchen eine Absenkung um 17 – 21 % statt (Anhang, Tabelle 8-53), im Mittel über alle Versuche von ~ 550 µS · cm⁻¹ auf

$\sim 450 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die Orthophosphatkonzentration betrug zwischen $7,4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (AL/b1) und $20,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (DN/m2). Eine Entwicklungstendenz über die Zeit ist nicht erkennbar.

Die nominale hydraulische Aufenthaltszeit betrug bei allen Versuchen jeweils 6,0 h in den Denitrifikations- und Nitrifikationsbecken, 4,0 h in der Nachklärung und 16 h im gesamten System (Kapitel 3.2.4). Die Wasserkörper von Denitrifikations- und Nitrifikationsbecken wurden nominal innerhalb von 1,43 h bzw. 1,82 h einmal ausgetauscht. Die schwankende Förderleistung der Schlauchpumpen verursachte einige Abweichungen von den Nominalvolumenströmen, die jedoch nur in Ausnahmefällen zu Abweichungen der Aufenthaltszeiten $> 10 \%$ von den Sollwerten führten: Im Versuch m2 war die Aufenthaltszeit im Gesamtsystem in den Wochen 2 und 3 zu niedrig, in der Nachklärung dagegen in den Wochen 4 und 5 zu hoch (Anhang, Tabelle 8-54).

Das Schlammalter betrug nominal sowohl in den DN-Becken als auch den NI-Becken 20 – 21 d (Kapitel 3.2.4). Eine Abweichung trat mit 30 d in der 1. Woche der Versuche m1 und m2 und mit 22,1 d in Woche 6 des Versuches m1 auf (Anhang, Tabelle 8-55). Grund waren im ersten Fall der Start der Anlagen in der Woche zuvor, während der pro Becken einmal 50 ml Probe für die Begleitanalytik entnommen wurden, und im zweiten Fall, daß an einem Tag wegen eines Defekts des Rührers im DN-Becken keine Probenahme möglich war, was auch durch die Erhöhung des täglichen Probenahmenvolumens auf 300 ml nicht mehr ausgeglichen wurde (0,95 l statt 1,05 l in dieser Woche).

Veränderungen im Zustand der Schläuche und die begrenzt mögliche Regelung der Pumpendrehzahl führten häufig zu Abweichungen von den nominalen und zu schwankenden Volumenströmen (Anhang, Tabelle 8-56). Von besonderer Bedeutung sind die beiden Zulaufvolumenströme Leitungswasser (LW) und Konzentrat der Nähr-/BPA-Lösung (K), die über die zugeführten Konzentrationen und Massenströme an BPA entscheiden. Der Volumenstrom LW war in den meisten Fällen um $\leq 5 \%$ zu niedrig (nominal 446 ml), im Versuch m1 schwankend um $\pm 5 \%$ und im Versuch m2 um $\leq 20 \%$ zu hoch. Der Volumenstrom K war in den meisten Fällen um $\leq 10 \%$ zu niedrig (nominal 54 ml). Ausnahmewerte bildeten die Fälle b1/Woche 2 mit $+ 10 \%$, b2/Woche 1 mit $+ 20 \%$ und m2/Woche 2 mit $- 25 \%$. In diesen 3 Wochen weicht das Verhältnis LW:K um mehr als $\pm 20 \%$ vom Sollwert 8,26 ab (Abbildung 4-9).

Da es in den meisten Fällen zusammen mit einem zu geringen Zulauf an Wasser auch zu einem zu geringen Zulauf an Analytenlösung kam, müßte in diesen Fällen keine oder

nur eine geringfügige Abweichung der BPA-Konzentration im Gesamtzulauf vom Sollwert $10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ festzustellen sein. Der BPA-Massenstrom im Zulauf jedoch müsste dann zu niedrig ausgefallen sein (nominal 12 bzw. $120 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$). Im Versuch m2 ist deshalb mit z. T. deutlich zu niedrigem BPA-Massenstrom im Zulauf zu rechnen.

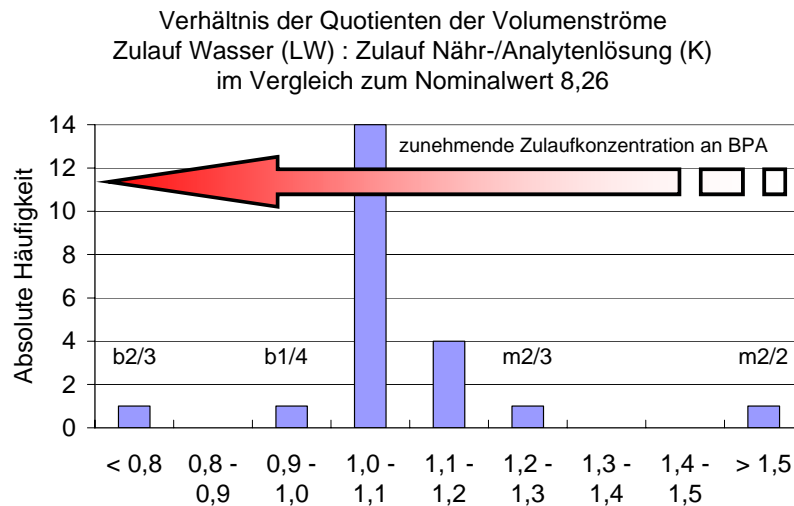


Abbildung 4-9: Verhältnis der Quotienten aus den Volumenströmen von Zulauf Wasser und Zulauf Nähr-/Analytenlösung in den einzelnen Versuchen zum Sollwert von 8,26; simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche

b2/3: Versuch 2, Woche 3; b1/4: Versuch b1, Woche 4; m2/3: Versuch m2, Woche 3; m2/2: Versuch m2, Woche 2; BPA: Bisphenol A

4.2.4.2 Bisphenol A

Im Versuch m1 lagen die Zulaufkonzentrationen von BPA bei $670 - 890 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ (Abbildung 4-10, Anhang Tabelle 8-57) und somit bei ca. 70 – 90 % der Sollkonzentration von $1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (Kapitel 3.2.4). Im Überstand der DN-Stufe betrug die BPA-Konzentration $350 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ in Woche 1 und im weiteren Verlauf $180 - 130 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$. In der Wasserphase der NI wurden BPA-Konzentrationen von $220 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ in Woche 1 und $80 - 130 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ in den Wochen 2 bis 4 ermittelt. Die Ablaufwerte betragen in der 1. Woche $220 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ und ab der 2. Woche $50 - 85 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$. In den Wasserphasen von DN und NI und im Ablauf sanken die BPA-Konzentrationen im Versuch m1 also von Woche 1 zu Woche 2 um etwa 50 – 75 % auf ein dann etwa gleichbleibendes Niveau.

In Versuch m2 betragen die BPA-Konzentrationen im Zulauf $700 - 900 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ (Abbildung 4-11, Anhang Tabelle 8-57). In der DN-Flüssigphase sank die Konzentration an BPA allmählich von $420 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ auf $220 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$, im NI-Überstand von $350 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$

auf $170 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$, im Ablauf betrug sie $100 - 300 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$. Im gesamten Versuchsverlauf waren die BPA-Konzentrationen in den Wasserphasen von DN und NI und im AL höher als die entsprechenden Werte aus Versuch m1. Insbesondere der Anstieg der Ablaufkonzentration von $100 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ in Woche 2 auf $300 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ in Woche 5 bei gleichzeitig sinkenden Konzentrationen in den DN- und NI-Überständen fällt auf.

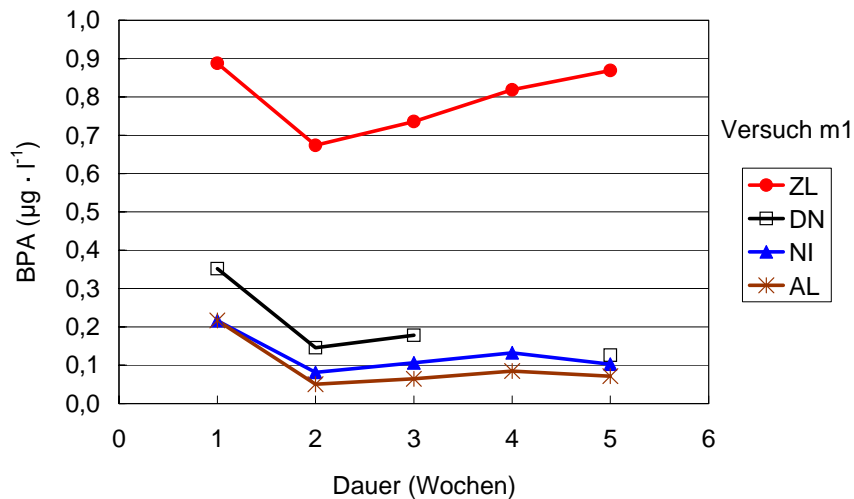


Abbildung 4-10: Bisphenol A-Konzentration im Überstand, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuch m1

AL: Ablauf; BPA: Bisphenol A; DN: Denitrifikation/sbecken; NI: Nitrifikation/sbecken; ZL: gesamter Zulauf

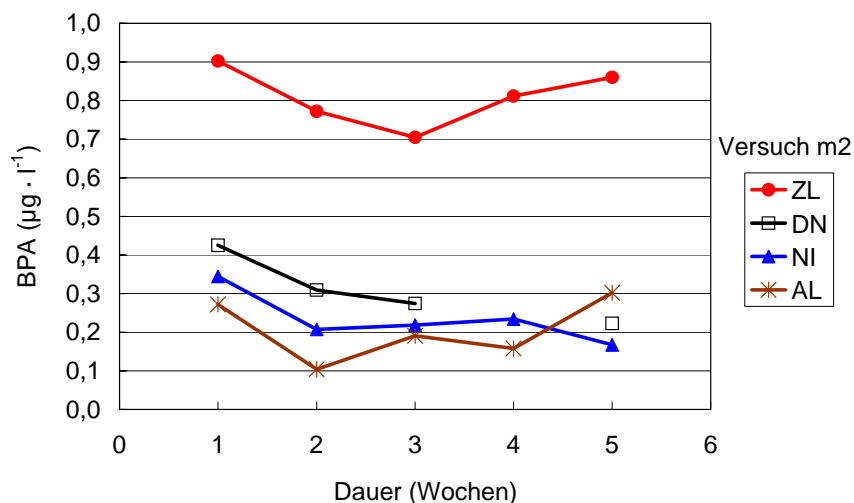


Abbildung 4-11: Bisphenol A-Konzentration im Überstand, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuch m2

AL: Ablauf; BPA: Bisphenol A; DN: Denitrifikation/sbecken; NI: Nitrifikation/sbecken; ZL: gesamter Zulauf

Die BPA-Konzentrationen im DN-Schlamm waren in Versuch m1 während der gesamten Versuchsdauer mit $60 \pm 20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ auf gleichbleibend niedrigem Niveau (Abbildung 4-12, Anhang Tabelle 8-57). Die Werte im Schlamm der NI schwankten von Woche zu Woche im Bereich $40 - 120 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$.

In Versuch m2 sanken die BPA-Konzentrationen über die gesamte Versuchsdauer im DN-Schlamm von 110 auf $60 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ und im NI-Schlamm von 100 auf $30 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ (Abbildung 4-12, Anhang Tabelle 8-57). Nur in Woche 3 kam es durch einen sprunghaften Anstieg der Werte zu einer Unterbrechung dieser Tendenz.

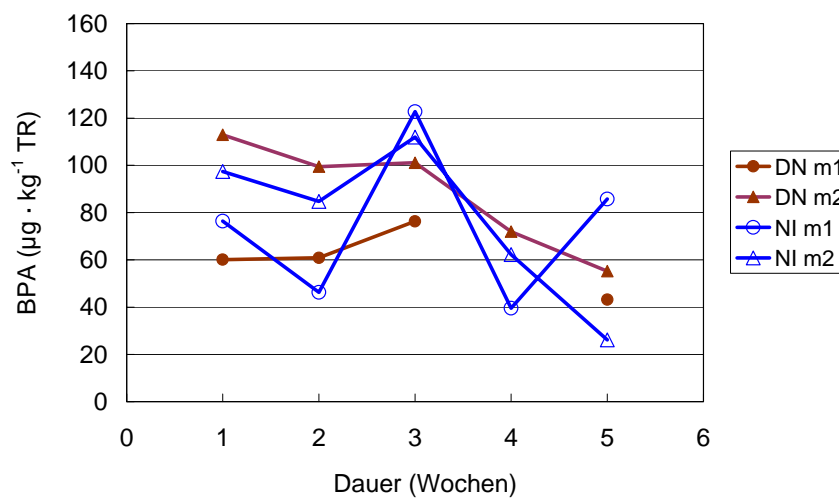


Abbildung 4-12: Bisphenol A-Konzentration im Schlamm, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuche m1 und m2

BPA: Bisphenol A; DN: Denitrifikation/sbecken; NI: Nitrifikation/sbecken

Für die Versuche b1 und b2 wurde die nominale Zulaufkonzentration auf $10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ festgelegt (Kapitel 3.2.4). In Versuch b1 wurde diese jedoch in Woche 7 deutlich um 60 % unterschritten und in Woche 8 um 25 % überschritten (Abbildung 4-13, Anhang Tabelle 8-57). Im Überstand der DN-Stufe sank die BPA-Konzentration von $4,3 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ in Woche 3 im Verlauf des Versuches um $> 90 \%$ auf $0,4 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ in Woche 8. Die BPA-Konzentration im NI-Überstand war durchgehend etwas niedriger und sank fast parallel von $3,5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ in Woche 3 unter die Nachweisgrenze in Woche 8. Auch die BPA-Konzentration im Ablauf zeigte von Woche 3 zu Woche 8 eine Absenkung mit annähernd parallelem Verlauf von $4,2$ auf $0,2 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. In mehreren Wochen lag die BPA-Konzentration im AL somit über der im NI-Überstand ermittelten.

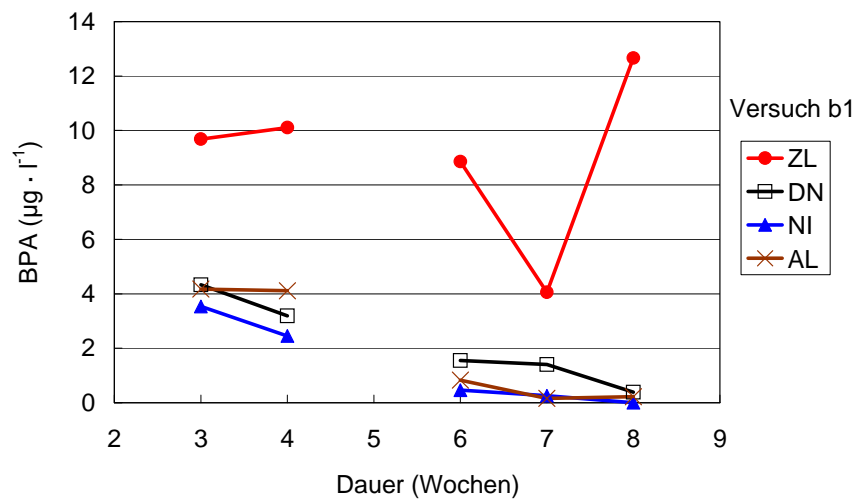


Abbildung 4-13: Bisphenol A-Konzentration im Überstand, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuch b1

AL: Ablauf; BPA: Bisphenol A; DN: Denitrifikation/sbecken; NI: Nitrifikation/sbecken; ZL: gesamter Zulauf

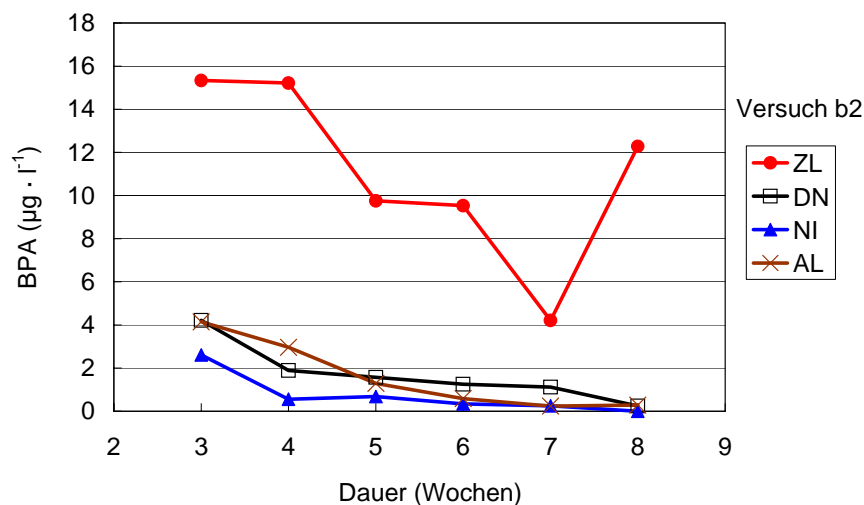


Abbildung 4-14: Bisphenol A-Konzentration im Überstand, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuch b2

AL: Ablauf; BPA: Bisphenol A; DN: Denitrifikation/sbecken; NI: Nitrifikation/sbecken; ZL: gesamter Zulauf

Im Versuch b2 wurde die BPA-Nominalkonzentration im Zulauf in den Wochen 3 und 4 um > 50 % und in Woche 8 um ~ 25 % überschritten sowie in Woche 7 um 60 % unterschritten (Abbildung 4-14; Anhang, Tabelle 8-57). Die BPA-Konzentrationen in den Überständen von DN und NI sowie im Ablauf sanken kontinuierlich von $4,2 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, $2,6 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ bzw. $4,1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ in Woche 3 auf $0,2 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, unter die Nachweisgrenze bzw.

auf $0,3 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ in Woche 8. Mit Ausnahme von Woche 7 war die BPA-Konzentration im Ablauf höher als im Überstand der NI.

Die Entwicklung der BPA-Konzentrationen in den DN-Schlammern verlief in den beiden Versuchen b1 und b2 parallel (Abbildung 4-15, Anhang Tabelle 8-57). Einer deutlichen Absenkung von Woche 3 zu Woche 4 von 1.100 bzw. $1.200 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR auf 700 bzw. $550 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR folgte eine schwächere Absenkung von Woche 4 zu Woche 6 auf 310 bzw. $350 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR. Auch die BPA-Konzentrationen in den NI-Schlammern folgten auf einem etwas niedrigeren aber gleichen Niveau diesem Verlauf. Ausnahmen bilden nur die Wochen 3 und 4 des Versuches b1, in denen im Schlamm der NI-Stufe keine weitere Absenkung der BPA-Konzentration unter die Werte des DN-Schlammes erfolgte. Das spätestens in Woche 6 erreichte BPA-Niveau von $300 - 400 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR in den DN-Schlammern bzw. $100 - 200 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR in den Schlammern der NI-Stufen wird anschließend beibehalten.

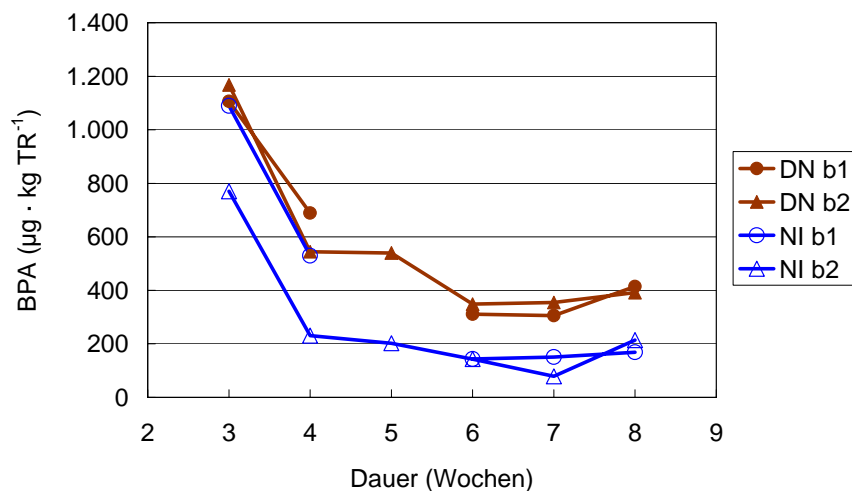


Abbildung 4-15: Bisphenol A-Konzentration im Schlamm, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuche b1 und b2

BPA: Bisphenol A; DN: Denitrifikation/sbecken; NI: Nitrifikation/sbecken