

Weiterentwicklung der Deammonifikation am Beispiel einer großtechnischen Anlage

Volker Rekers, Uwe Walter, Martin Denecke, Ivonne Görtz

LAMBDA Gesellschaft für Gastechnik mbH, Wuppertal

Further development of the deammonification on the example of an industrial plant

Abstract

Is it possible to reliably observe the limit values for direct dischargers (Annex 51 AbwV) with a combination of biological deammonification and a downstream adsorption on activated carbon with strongly nitrogenous waste water?

The deammonification is a theoretical well-known process to decrease the nitrogen load cost-efficiently. Though, there has been only few experience with this process in practise. The fact, that 10 % of the incoming nitrogen remain as nitrate in the effluent in course of a pure deammonification is being regarded as a problem. With influent nitrogen-concentrations >600 mg N/l it would be difficult to observe the regulations for direct discharging securely. So can the required operational reliability be assured by integrating the deammonification?

The operators of a leachate treatment plant in Gelsenkirchen chanced the balancing act and obtained results which contradict to the present findings.

The objective was to maintain the limit concentrations of <2 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$, <70 mg/l N_{tot} und <200 mg/l CSB in the outlet by implementation of the deammonification into a biological step with a following adsorption on activated carbon. It is common that in the effluent of adsorption steps on activated carbon with nitrate in the influent nitrite can appear due to decomposition of the nitrate.

It was possible to make a virtue out of necessity by operating the whole treatment plant unconventionally and establishing a biological nitrogen elimination even on the activated carbon, which not only makes it possible to observe the limit concentrations of nitrite reliably, but also to degrade ammonia and nitrate.

Zusammenfassung

Ist es möglich mit einer Kombination aus biologischer Deammonifikation und nachgeschalteter Aktivkohle die Direkteinleitergrenzwerte (Anhang 51 AbwV) bei stark stickstoffhaltigen Wässern sicher einzuhalten?

Die Deammonifikation ist ein in der Abwassertechnik theoretisch bekanntes Verfahren, um kostengünstig die Stickstofffracht zu verringern. In der Praxis gibt es aber noch wenig Erfahrung mit diesem Verfahrensmodell. Als problematisch wird häufig die Tatsache angesehen, dass im Zuge einer reinen Deammonifikation 10 % des zugeführten Stickstoffs als Nitrat übrigbleiben; somit wird es bei Zulaufkonzentrationen >600 mg N/l schwierig, die

Direkteinleitungsverordnung sicher einzuhalten. Kann also durch die Integration einer Deammonifikation die erforderliche Betriebssicherheit gewährleistet werden?

Die Betreiber einer Sickerwasserreinigungsanlage in Gelsenkirchen haben den Spagat gewagt und Ergebnisse erzielt, die der allgemeinen Lesart widersprechen.

Die Aufgabe bestand darin, unter Einbeziehung der Deammonifikation selbst nach einer Biologie mit anschließender Aktivkohleadsorption die Einlaufgrenzwerte von <2 mg/l Nitritstickstoff, <70 mg/l Gesamtstickstoff und <200 mg/l CSB einzuhalten. Gerade bei Aktivkohleadsorptionsstufen mit Nitrat im Zulauf kann es bekanntlich durch einen biologischen Nitratabbau zu höheren Nitritwerten im Ablauf kommen.

Es konnte aus dem Problem eine Tugend gemacht werden, indem durch unkonventionelle Steuerung der Gesamtanlage eine biologische N-Elimination auch auf der Aktivkohle etabliert wurde, durch die nicht nur der Nitritgrenzwert sicher eingehalten wird, sondern zusätzlich noch Ammonium und Nitrat abgebaut werden.

Keywords

Direkteinleiter, Nitritgrenzwert, Gesamtstickstoff, Aktivkohle, Planctomyceten, Verlagerung, Kohlenstoffzugabe, Granula

1 Einleitung

Stand der Technik in der biologischen Abwassereinigung ist die Kombination Denitrifikation und Nitrifikation. Ist im Abwasser nicht genug biologisch abbaubarer Kohlenstoff vorhanden, wird eine externe Kohlenstoffquelle zugeführt. Ein gutes Beispiel hierfür sind die Sickerwasserreinigungsanlagen auf Mülldeponien aber auch Prozesswasseranlagen auf Kläranlagen. Beide haben in der Regel ein ungünstiges C/N-Verhältnis. In der Klärtechnik setzt man für eine ungestörte Denitrifikation einem Wert von $0,15$ kg N/kg C an. (ATV DVWK-A 131). Sollte dieser Wert höher sein, geht man davon aus, dass die Denitrifikation nur unvollständig abläuft. Bei einer Deammonifikation hingegen wird bekanntlich im Idealfall gar kein organischer Kohlenstoff benötigt. Die grundlegenden Vorteile der Deammonifikation wurden bereits an anderer Stelle beschrieben (Denecke et al. 2006). Die Stöchiometrie der Deammonifikation zeigt, dass immer ein geringer Teil des umgesetzten Stickstoffes als Nitrat aus der Reaktion hervorgeht. Durch die Produktion von Nitrat bleibt der Stickstoffabbau des Prozesses theoretisch unter 90 %.

2 Anlagenbeschreibung

Die eigentliche biologische Stufe der Sickerwasserbehandlungsanlage Gelsenkirchen besteht aus 4 Behältern à 165 m³, wobei der erste Behälter überströmt wird. Eine Ultrafiltration (ca. 370 m²) trennt die Biomasse sicher vom Wasser, was dafür sorgt, dass ein theoretisch unendliches Schlammalter erreicht werden kann. Ein Permeatspeicher sorgt für eine Pufferung zwischen der Ultrafiltration und der nachfolgenden Aktivkohle.

Aus dem Permeatspeicher werden 9 Aktivkohlebehälter mit einem Fassungsvermögen von insgesamt ca. 90 t Kohle beschickt. Die Kohlebehälter verteilen sich auf eine Sechser- und eine Dreierreihe, die parallel betrieben werden. Das System wird im fortlaufenden Wechsel betrieben.

Weiterer Bestandteil des ursprünglichen Konzeptes war eine nachgeschaltete biologische Stufe zum Abbau des in der Aktivkohle entstehenden Nitrits.

3 Ergebnisse

Die Zugabe von Kohlenstoff (in diesem Fall Methanol) konnte über einen Zeitraum von 8 Jahren bei konstanter Stickstoffelimination von 2,1 kg Methanol/kg N auf einen Wert von 0 gesenkt werden (in den letzten 9 Monaten).

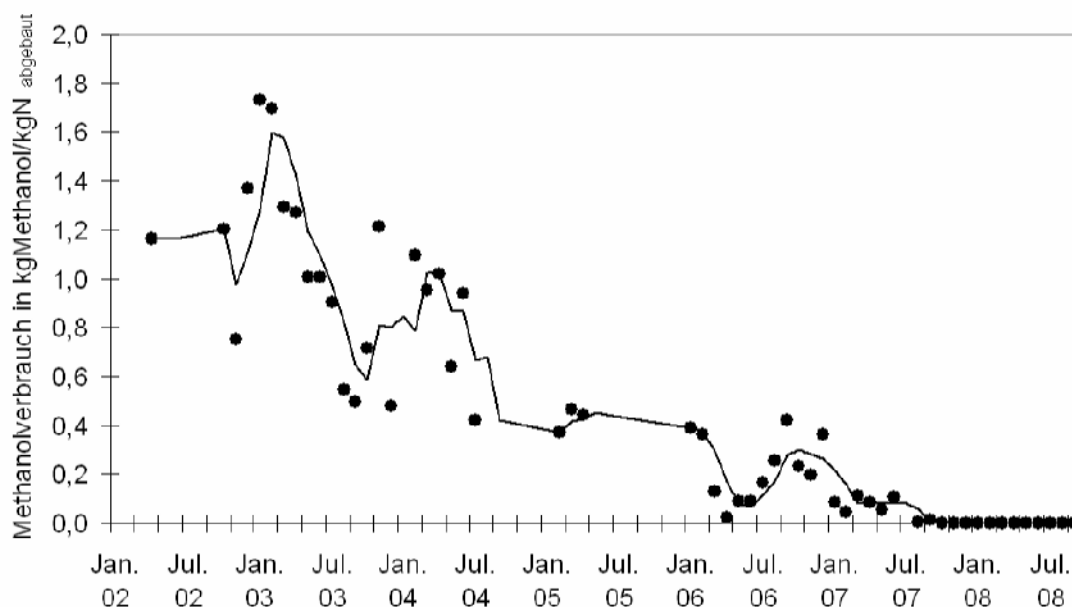


Abbildung 1: monatlicher Methanolverbrauch der ZDE 2002 bis 2008

In der Folge verringerte sich die Produktion von Überschussschlamm um mehr als 40 %, was zum einen auf das langsame Wachstum der Planctomyceten und zum anderen auf eine deutlich reduzierte Vermehrung heterotropher Bakterien zurückzuführen ist. Der Sauerstoffeintrag ging im selben Zeitraum um etwa 50 % zurück.

Da der Nitritwert von <2 mg/l im Gesamtablauf in der Anfangsphase nicht eingehalten werden konnte, musste eine kostengünstige Alternative zur „Nachbiologie“ etabliert werden. Im ersten Schritt wurde der Abbau des Nitrits schwerpunktmäßig auf die Aktivkohle-adsorptionsstufe verschoben. Hierbei halfen die Erfahrungen aus dem Betrieb einer anderen Sickerwasserbehandlungsanlage (Fröndenberg). So konnte nach gezieltem Animpfen

der Adsorber ein sicheres Einhalten der Grenzwerte erreicht werden. Zudem wurde gezeigt, dass es nicht zu einer Zunahme des Nitrats im Ablauf kommt, sondern zu einer erheblichen Reduzierung.

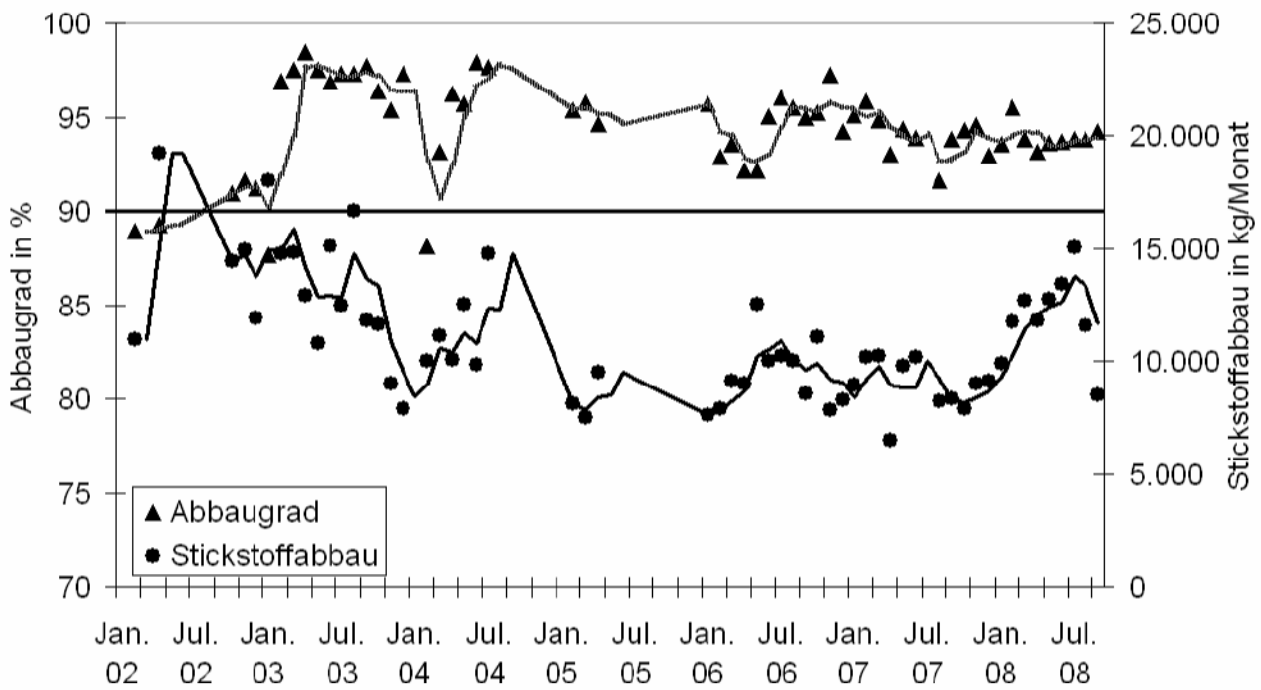


Abbildung 2: **absoluter und prozentualer Stickstoffabbau der ZDE 2002 bis 2008**

Parallel zur großtechnischen Anlage wurden Versuchsreaktoren betrieben, um die Ergebnisse der Großanlage absichern zu können (Görtz, persönliche Mitteilung).

Die befürchtete Verblockung der Aktivkohle ist sowohl im Versuchsreaktor als auch in der Großanlage ausgeblieben. Wenn es zu einem erhöhten Druckverlust gekommen ist, konnte dieser durch Rückspülen ohne Probleme behoben werden.

Auch bei „normalen“ Aktivkohleanlagen ist es üblich, Rückspülungen vorzunehmen; deshalb ist ein Zusammenhang von Planctomycetenbewuchs und Druckerhöhung nicht zwingend gegeben. Der Aktivkohleverbrauch hat sich nach der Umstellung der Anlage nicht erhöht; es konnte vielmehr eine gegenläufige Tendenz festgestellt werden. Die immobilisierten Bakterien sind in ihrer speziellen Zusammensetzung offensichtlich in der Lage, den CSB zu reduzieren. Auf welcher Weise die Reduzierung realisiert wird ist noch nicht eindeutig geklärt. Dass die Bakterien die Aktivkohle in ihrer Funktion nicht einschränken, ist durch das Größenverhältnis zwischen Bakterienansammlung- und Korngröße der Aktivkohle zu erklären. Die Bakterien bilden keinen Biofilm aus, der um die Aktivkohlekörner

herum wächst, sondern kleine Kolonien (Granulen), die zwischen den einzelnen Körnern ihren Lebensraum finden. Diese Granulen sind mit bloßem Auge zu erkennen. Bei mikroskopischen Aufnahmen ist sichtbar geworden, dass in den Granulen „Tunnelsysteme“ existieren. Hierdurch ist eine vergrößerte Kontaktfläche mit dem Wasser gewährleistet. Die Standzeiten der Aktivkohle betragen in der Praxis zwischen 9 und 16 Wochen bei einer Fracht von ca. 384 kgCSB/d.



Abbildung 3: Probe aus einem Aktivkohleabsorber bei 20-facher Vergrößerung

Auf die Einhaltung des AOX-Grenzwertes soll der Vollständigkeit halber hingewiesen werden; die vorliegenden Konzentrationen sind aber - wie bei diesen geringen CSB-Werten nicht anders zu erwarten - irrelevant.

Die unterschiedlichen Angaben in der Literatur zur Hemmung der Deammonifikation durch Nitrit liegen in der Natur der Sache. Am häufigsten findet man für eine vollständige Hemmung Werte um 100 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ (Strous et al. 1999). Man kann aber davon ausgehen, dass es in der Praxis unterschiedlich angepasste Bakterienpopulationen gibt. Hier zeigt sich, dass man Geduld haben muss, um die richtige Population für seinen speziellen Anwendungsfall etabliert zu wissen. Es sollte berücksichtigt werden, dass für optimale Ergebnisse eine gewissenhafte Pflege der Bakterien erforderlich ist. Bakterien sind zwar im Gegensatz zur landläufigen Meinung sehr robust, es gibt aber einige Faktoren, die insbe-

sondere Planctomyceten überhaupt nicht mögen. Sauerstoff zum Beispiel sollte man sehr behutsam einsetzen. Das Motto „viel hilft viel“ ist hier fehl am Platze.

Für die Stickstoffeliminierung an der Aktivkohle wird ein Raumumsatz von mehr als $5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ erreicht. Die Ablaufwerte sind bei „normaler“ Betriebsweise sehr konstant. Bei einem Kohlewechsel und der damit einhergehenden Änderung der Anströmungsreihenfolge ist den Bakterien ein wenig Zeit zu gönnen, bis sie ihre volle Abbauleistung wieder erreichen. Hier handelt es sich aber nicht um Wochen, sondern um Stunden.

Die Besonderheit der hier beschriebenen Kombination Deammonifikation/Aktivkohle liegt also darin, dass **beide** Verfahrensschritte im Wechselspiel zur effektiven Elimination von Stickstoff **und** CSB beitragen.

Im weiteren Verlauf der Prozessoptimierung wurde der Abbau sowohl von Nitrit als auch von Nitrat immer weiter auf die Seite der ursprünglichen biologischen Stufe verlagert. Auf der Anlage in Gelsenkirchen konnten die Prozessparameter so eingestellt bzw. die Biomasse so „erzogen“ werden, dass weder für Nitrat noch für Nitrit im Ablauf der Ultrafiltration der Grenzwert für Direkteinleiter überschritten wurde ($N_{\text{ges.}} < 70 \text{ mg/l}$). Somit konnte gezeigt werden, dass ein weitergehender N-Abbau via Deammonifikation prinzipiell auch in „einem“ System durchführbar ist.

Dieses führte aber in anderen Anlagenteilen zu ungewollten Nebenerscheinungen, weshalb man aktuell wieder auf die bewährte Fahrweise des Stickstoffabbaus auf der Aktivkohle zurückgegriffen hat.

4 Zusammenfassung

In der Praxis wurde gezeigt, dass es möglich ist, deammonifizierende Bakterienpopulationen in Aktivkohleadsorbern anzusiedeln, ohne die Adsorptionsleistung bezogen auf die einleitungsrelevanten Parameter negativ zu beeinflussen. Entsprechende Bilanzierungen im Labormaßstab zeigten vielmehr eine weitergehende Entnahme von CSB. Selbst das Nitrat wird auf der Aktivkohle abgebaut. Auf welchem Wege dies geschieht, wird derzeit näher untersucht. Es scheint naheliegend, hier denitrifizierende Prozesse zu postulieren. Man bedenke aber, dass vor 20 Jahren ein Stickstoffabbau durch Deammonifikation auch nur Theorie gewesen ist; heute ist es großtechnischer Alltag.

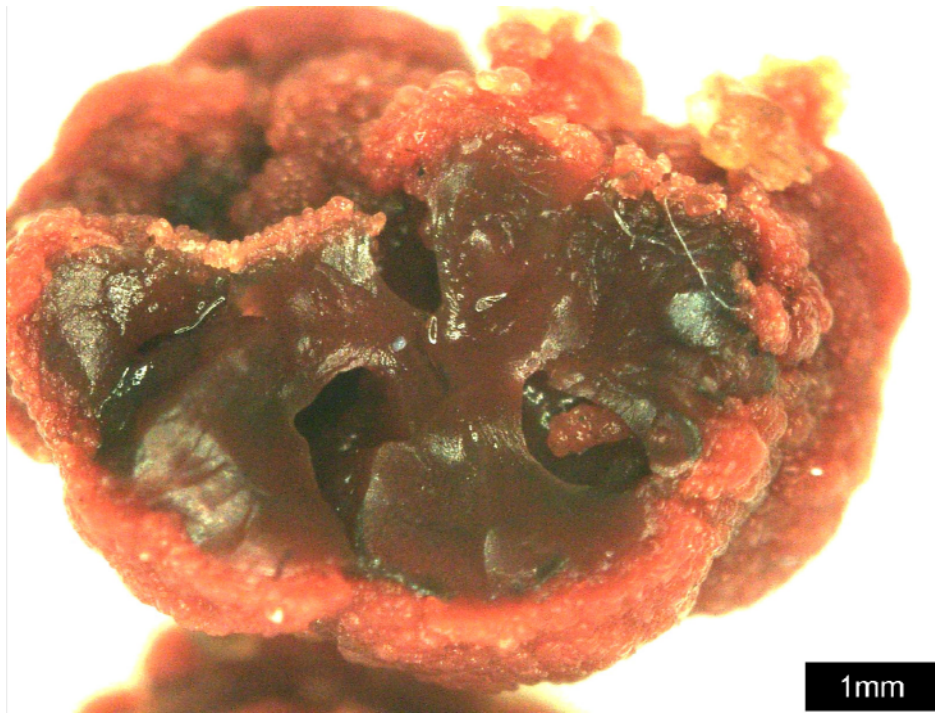


Abbildung 4: Schnitt durch Granulum bei 50-facher Vergrößerung

5 Literatur

- ATV-DVWK-A 131 2000 Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. Mai 2000, ISBN 3-933707-41-2
- Abwasserverordnung (AbwV) vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S.1108, 2625), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 19. Oktober 2007 (BGBl. I S.2461)
- DENECKE, M.; 2006 In: Praxistagung Deponie 2006. Hrsg. M. Kühle-Weidemeier, REKERS, V.; WALTER, U. Cuvillier Verlag Göttingen, 1. Aufl., S. 287-296, ISBN 3-86727-064-3
- STROUS, M.; 1999 Key physiological parameters of anaerobic ammonium oxidation. Applied Microbiology and Biotechnology, 65: 3248-50. In: Dapena-Mora, A.; Fernández, I.; Campos, J. L.; Mosquera-Corral, A.; Méndez, R.; Jetten, M. S. M. (2006): Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production. Enzyme and Microbial Technology, doi: 10.1016/j.enzmictec.2006.06.018

Anschrift des Verfassers

Volker Rekers
 LAMBDA Gesellschaft für Gastechnik mbH
 Ludwig-Richter-Straße 6
 D-42329 Wuppertal
 Telefon +49 202 9739-0
 Email: info@lambda.de
 Website: www.lambda.de