

# **Partielle Nitrifikation / Anammox bei niedrigen Temperaturen**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)**

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des

**Karlsruher Institut für Technologie (KIT)**

vorgelegte

**DISSERTATION**

(Kurzfassung)

von

**M. Sc. Eva Marianne Gilbert**

aus Frankfurt am Main

Referent: Prof. Dr. Harald Horn

Die Kombination aus Partieller Nitritation und Anammox (PNA) ist eine neuartige Methode zur biologischen Stickstoffelimination aus Abwasser. Es handelt sich dabei um zwei biochemische Prozesse, die Nitritation, eine aerobe Ammoniumoxidation und Anammox, die sog. Anaerobe Ammonium Oxidation, bei der Nitrit anstelle des gelösten Sauerstoffs als Elektronenakzeptor dient. Beide Prozesse sind Stoffwechselreaktion für die katabolische Substratverwertung zweier verschiedener autotropher Bakteriengruppen: die Ammonium Oxidierenden Bakterien (AOB) und die Anaerob Ammonium Oxidierenden Bakterien (AnAOB). PNA wird bereits in zunehmendem Umfang großtechnisch eingesetzt, in erster Linie bei der Teilstrombehandlung von Faulschlamm-Zentrat, welches bei der Schlammwässerung auf kommunalen Kläranlagen anfällt.

Eine Anwendung im Hauptstrom kommunaler Kläranlagen ist aus Sicht der Forschung interessant, da sie wegen der vergleichsweise niedrigen Temperaturen und der einzuhaltenden Grenzwerte eine große Herausforderung darstellt. Eine erfolgreiche Anwendung dort birgt jedoch wirtschaftliche Vorteile, da allein wegen der großen Menge kommunalen Abwassers, die täglich in Deutschland anfällt, das Energieeinsparpotential, vor allem bei der Belüftung, im Vergleich zur konventionellen Stickstoffelimination enorm ist.

Im Rahmen dieser Promotion wurde in einem ersten Ansatz untersucht, ob PNA bei den Bedingungen im Hauptstrom kommunaler Kläranlagen prinzipiell möglich ist. Der Fokus lag dabei in erster Linie auf der Temperatur: Der jahreszeitlich bedingte Abfall der Abwassertemperatur von 20°C im Sommer auf 10°C im Winter wurde im Labor nachgestellt. Dabei wurden die Konzentrationen des Substrats, Ammonium, im Zu- und Ablauf auf realistischem Niveau gehalten. Da der Fokus auf der Möglichkeit von PNA bei niedrigen Temperaturen lag, wurde auf organisches Substrat, welches eigentlich auch in kommunalem Abwasser vorhanden ist, verzichtet. Damit wurde zwar heterotrophe Aktivität als Konkurrenzsituation für die beiden autotrophen Prozesse minimiert, allerdings konnte nur so gezielt PNA und die ebenfalls autotrophe, aber den Prozess stark störende aerobe Nitritoxidation untersucht werden. Zudem konnte die Verfälschung der Stickstoffbilanz durch Denitrifikation vernachlässigt werden, was für die Beurteilung der störenden Nitritoxidation essentiell ist. Die Nitritoxidation, bzw. die dafür verantwortlichen Nitrit Oxidierenden Bakterien (NOB) gelten als das Nadelöhr für PNA bei niedrigen Temperaturen. Generell wurde bisher nämlich angenommen, dass die leichten Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeiten bei niedrigen Temperaturen NOB einen Vorteil gegenüber AOB verschaffen.

Gegenstand der Untersuchungen waren sowohl verschiedene (Labor-) Reaktorsysteme als auch Biomassen unterschiedlicher Größen-Ausprägungen. So wurden zwei Sequencing Batch Reaktoren (SBR) betrieben, einer mit fein suspendierter Biomasse ( $X_{90}$  der Partikelgrößenverteilung ca. 0,6 mm) und der andere mit granulierter Biomasse ( $X_{90}$  hier ca. 2 mm). Weiter wurden zwei Moving Bed Biofilm Reaktoren (MBBR) betrieben, einer mit eher flachen Aufwuchsträgern (Stärke 2,1 mm) und der andere mit deutlich tieferen Aufwuchsträgern (Stärke 10 mm). Auf den Aufwuchsträgern wuchs der Biofilm jeweils auf den geschützten Innenseiten der Träergeometrie und war im Dickenwachstum so durch die Stärke der Aufwuchsträger begrenzt. Alle vier Laborreaktoren wurden mit demselben synthetischen Abwasser beschickt. Die Temperatur wurde in allen Laborreaktoren gleichermaßen von 20°C auf 10°C gesenkt, indem sie jeweils einmal pro Woche um 0,5°C herabgesetzt wurde.

Es konnte gezeigt werden, dass PNA bei Hauptstrombedingungen generell möglich ist, es besonders im niedrigen Temperaturbereich aber zu teilweise erheblichen Einschränkungen der Prozessstabilität kommen kann. Dabei wurden auch deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Biomassen festgestellt, weswegen die Eignung der verschiedenen Reaktorsysteme für PNA bei Hauptstrombedingungen durchaus unterschiedlich zu werten ist.

Charakteristisch ist eine Nitritakkumulation, die bei allen Reaktorsystemen auftrat, wenn die Temperaturen unter 13-15°C fallen. Dies zeigt zunächst an, dass die Nitritoxidation bei niedrigen Temperaturen zum Erliegen kommt. Weitergehende Aktivitätsmessungen lieferten Informationen, welche die Schlussfolgerung zuließen, dass die verantwortlichen NOB vor allem unter dauerhaft niedrigen Temperaturen leiden: Die Nitritoxidation zeigte im Kurzzeitversuch die erwartete Temperaturabhängigkeit; der temperaturbedingte Rückgang der Umsatzraten entsprach ziemlich genau einer Halbierung je 10°C Temperaturdifferenz. Niedrige Temperaturen über einen längeren Zeitraum führten jedoch zu Umsatzeinbrüchen, die weit über diese Temperaturabhängigkeit hinausgingen. In allen untersuchten Reaktorsystemen kam die Nitritoxidation innerhalb von etwa zwei Wochen nach Unterschreiten von 13-15°C zum Erliegen.

Die Ammoniumoxidation hingegen, der gemeinhin eigentlich eine stärker ausgeprägte Temperaturabhängigkeit attestiert wird, zeigte keinen solchen Einbruch. Die Umsatzraten gingen gemäß der erwarteten – und auch in den Aktivitätsmessungen bestätigten – Temperaturabhängigkeit mit der Temperatur zurück, was im Mittel etwas mehr als einer

Halbierung pro 10°C Temperaturdifferenz entsprach. Darüber hinaus wurde jedoch keine weitere Empfindlichkeit gegenüber den niedrigen Temperaturen beobachtet.

Die allgemein anerkannte Annahme, dass die Ammoniumoxidation einer steileren Temperaturabhängigkeit unterliegt als die Nitritoxidation konnte also bestätigt werden. Allerdings stellte sich heraus, dass NOB unter dauerhaft niedrigen Temperaturen so stark litten, dass sie die Nitritoxidation irreversibel einstellten, während AOB stetig weiter Ammonium oxidierten – wenn auch temperaturabhängigkeitsbedingt bei niedrigeren Raten.

Auch wenn der vollständige Umsatzeinbruch bei der Nitritoxidation nicht erwartet worden war, ist er im Hinblick auf PNA als durchweg positiv zu werten. Die Nitritoxidation stört PNA empfindlich, da sie Konkurrenzsituationen schafft: Hinsichtlich dem Sauerstoff mit der Ammoniumoxidation und hinsichtlich Nitrit mit Anammox.

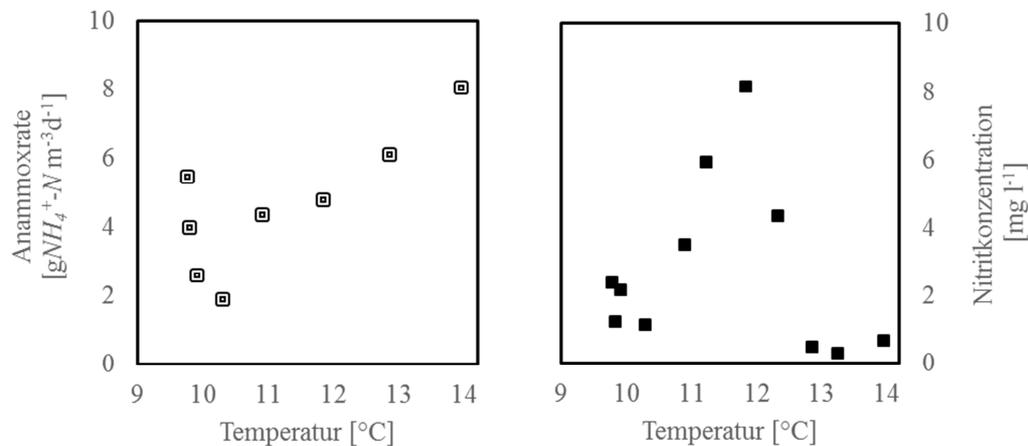
Die charakteristische Akkumulation von Nitrit unterhalb von 13-15°C belegte aber auch, dass kaum Nitrit über Anammox reduziert wurde. Zum einen unterlag Anammox einer stärker ausgeprägten Temperaturabhängigkeit als die beiden aeroben Prozesse; die Umsatzraten gingen im Schnitt je 10°C Temperaturunterschied um mehr als zwei Drittel zurück. Zum anderen unterlagen auch die AnAOB einem starken Aktivitätseinbruch im niedrigen Temperaturbereich, allerdings etwas später als die NOB.

Der direkte Vergleich der Reaktorsysteme zeigte, dass die Biofilmsysteme sich im niedrigen Temperaturbereich als stabiler erwiesen. Sie hatten zudem höhere Umsatzraten, was jedoch in erster Linie daran liegt, dass sich durch die Aufwuchsträger viel größere Mengen an Biomassen im System halten lassen. Weiter war die Nitritakkumulation geringer ausgeprägt, was auch an einer geringeren biomassenspezifischeren Nitritoxidationskapazität der Biofilme lag. Daher fiel der Wegbruch der Nitritoxidation weniger stark ins Gewicht.

Hinsichtlich der Größenausprägungen erwies sich jeweils das System mit den größeren Bioaggregaten als stabiler: Die suspendierte Biomasse reagierte empfindlicher als die granulierten. Ebenso reagierten die 2mm-Aufwuchsträger empfindlicher als die 10mm-Aufwuchsträger. Die 2mm-Aufwuchsträger und die granulierten Biomasse waren von der Größenausprägung her vergleichbar – und zeigten auch eine vergleichbare Stabilität.

Die 10mm-Aufwuchsträger waren mit Abstand die größten Bioaggregate in der Vergleichsstudie und dieses System zeigte auch die am geringsten ausgeprägte Nitritakkumulation und die schnellste Regeneration. Noch im niedrigsten Temperaturbereich

ging die Nitritakkumulation zurück, weil die Anammoxraten wieder anzogen. Bei 10°C lief – nur in dem System mit den 10mm-Aufwuchsträgern - PNA vollständig ab, ohne überschüssiges Nitrit und mit der stöchiometrisch bestmöglichen Stickstoffelimination von 89 %.



**Abbildung 1** Vergleich von ex-situ Anammoxrate bei 10°C Messtemperatur (links) und in-situ Nitritkonzentration (rechts) im in-situ Temperaturbereich <14°C mit den 10mm-Aufwuchsträgern.

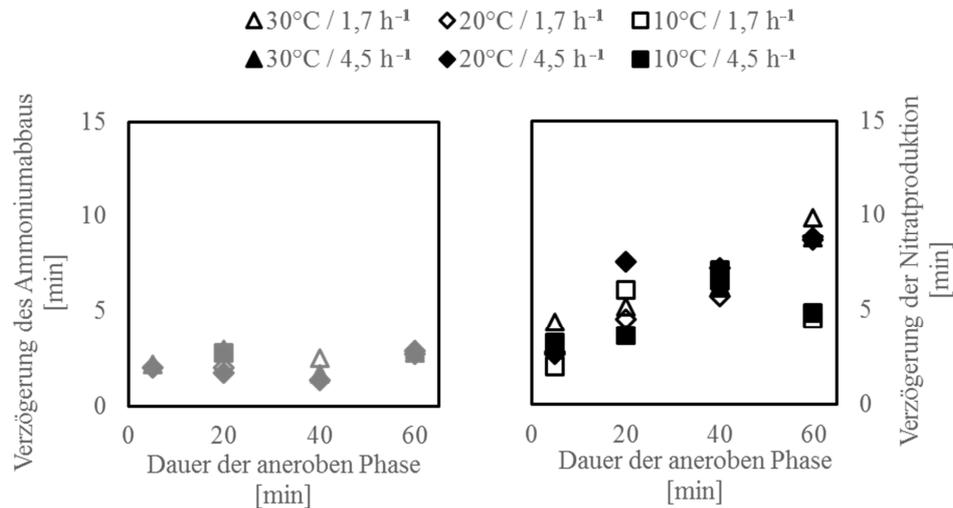
Basierend auf den dieser Dissertation zugrundeliegenden Daten kann somit eine klare Empfehlung für die generelle Verwendung von Biofilmsystemen und speziell dickeren Biofilmen für PNA bei niedrigen Temperaturen gegeben werden, wobei speziell dickere Biofilme eine gute Prozessstabilität gewährleisten. Da in vielen deutschen Kläranlagen die Temperatur nur an wenigen Tagen unter 13°C fällt, ist PNA jedoch prinzipiell auch mit den anderen Reaktorsystemen möglich.

Voraussetzung für eine stabile PNA über den gesamten Temperaturbereich im Jahreszyklus ist es, dabei die Nitritoxidation effektiv zu unterdrücken. Nur dann steht immer ausreichend Nitrit zur Verfügung, um eine hohe Anammoxkapazität zu erhalten.

Daher wurde in einer zusätzlichen Versuchsreihe untersucht, wie sich die Nitritoxidation über verfahrenstechnische Eingriffe beeinflussen lässt. Vor allem mit einer gezielten Belüftungsstrategie ließ sich die Nitritoxidation deutlich und dauerhaft reduzieren. Im Nebeneffekt nahmen die PNA Umsatzraten zu, eben weil mehr Nitrit für Anammox zu Verfügung stand.

Dabei zeigte sich zunächst in Batchexperimenten, dass die Nitritoxidation nach Start der Belüftung erst einige Minuten verzögert einsetzt – allerdings nur wenn die Belüftungspause zuvor länger als ca. 15 min andauerte. Die Ammoniumoxidation setzte dagegen nach kurzen wie auch nach längeren Belüftungspausen umgehend ein. Die Länge der Verzögerung der Nitritoxidation änderte sich auch nur bei Belüftungspausen von über ca. 15 min. Noch längere

Pausenzeiten von bis zu einer Stunde bewirkten keine Veränderung mehr. Weiter war die Länge der Verzögerung der Nitritoxidation unabhängig von Sauerstoffkonzentration und Temperatur. Variationen gab es einzig zwischen Biomassen verschiedener Herkunft.



**Abbildung 2** Dauer der Verzögerungen des Ammoniumabbaus (links) und der Nitratproduktion (links) in Abhängigkeit der Dauer der anaeroben Phase

Basierend auf diesen Erkenntnissen sollte sich die Nitritoxidation durch eine gezielte Belüftungsstrategie unterdrücken lassen: Nämlich durch eine intermittierende Belüftung, bei der mit 15 min Belüftungspause die Verzögerung eingeleitet wird und die Belüftung nach 5 min vor Einsetzen der Nitritoxidation abgebrochen wird. In einer Laborreaktorstudie mit Biomasse, die anfangs durch einen hohen Anteil an nitrifizierender Biomasse (kommunaler Belebtschlamm) eine sehr hohe Nitritoxidationskapazität hatte, konnte dies auch bewiesen werden. Die Nitratproduktion ging bereits in den ersten Wochen des Laborreaktorbetriebs zurück und blieb dann dauerhaft niedrig. Gleichzeitig stiegen die PNA-Umsatzraten merklich an. Aktivitätsmessungen zeigten, dass dies auf einen Anstieg der Anammoxkapazität zurückzuführen war. AnAOB profitierten sowohl direkt von den Belüftungspausen als auch von dem zusätzlich zur Verfügung stehenden Nitrit. Dies wurde in verschiedenen Laborreaktoren sowohl bei 20°C als auch 10°C beobachtet.

Kombiniert liefern die in dieser Dissertation vorgestellten Experimente mehr als nur grundlegende Erkenntnisse zu PNA bei niedrigen Temperaturen. Es konnte gezeigt werden, dass es PNA bei niedrigen Temperaturen prinzipiell möglich ist und welche Reaktorsystemen sich dafür besonders eignen. Weiter wurde eine Belüftungsstrategie entwickelt und verifiziert, welche – auch bei niedrigen Temperaturen – die Prozessstabilität nachhaltig verbessert.