



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Masterthesis

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades einer Diplom-Ingenieurin

unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Jörg Krampe

und Betreuung von

Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Karl Svardal

und

Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Vanessa Parravicini

**Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement
Forschungsbereich für Wassergütewirtschaft**

**eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Bauingenieurwesen**

von

Petra Tojčić, BSc

Matr.Nr.: 01429164

Ad maiorem Dei gloriam

Vorwort

Die vorliegende Diplomarbeit stellt meine Abschlussarbeit des Masterstudiums Bauingenieurwissenschaften an der Technischen Universität Wien dar.

Mein besonderer gilt Dank an erster Stelle Frau Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Vanessa Parravicini für die ausgezeichnete Betreuung. Ihr Engagement, die vielen guten Ideen und ihr Einsatz waren mir eine wertvolle Stütze. Nochmals besten Dank!

Spezieller Dank gebührt Herrn Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Jörg Krampe und Herrn Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Karl Svardal für ihre Unterstützung und Beratung. Es war auch Professor Svardal, der mich mit seinen Vorlesungen für die spannende Disziplin der Wassergütewirtschaft begeistert hat.

Herzlich danken möchte ich auch Herrn Amtsdirektor Dipl.-Ing. Dr.techn. Ernis Saračević und Frau Dipl.-Ing. Zdravka Saračević für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Im Speziellen möchte ich meiner Familie und allen Freunden danken, die mir bei dieser Arbeit ein großer Rückhalt waren und mich während meiner gesamten Studienzeit unterstützt haben. Weiterhin danke ich meinem Freund Deni für seine Geduld und Motivation bei der Entstehung dieser Arbeit.

Kurzfassung

Um eine nachhaltige Wassergütwirtschaft zu erlangen, sollen die Lachgasemissionen aus Kläranlagen auf Grund ihrer Klimaschutzrelevanz verringert werden. Da Lachgas nicht nur als Produkt der Nitrifikation, sondern auch als Zwischenprodukt der Denitrifikation im Zuge der biologischen Abwasserreinigung entstehen kann, wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit der Ablauf von Denitrifikation näher untersucht. Dabei wurde hauptsächlich der Einfluss von Abwasserbelastung auf den Prozess der Denitrifikation näher charakterisiert. Die Untersuchung hat auf einer Versuchsanlage im Labor des Institutes für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der Technischen Universität Wien stattgefunden.

Die Untersuchung wurde in drei Phasen unterteilt. In der ersten Untersuchungsphase hat die allgemeine Optimierung und Regulierung des Betriebes stattgefunden (Belüftungsintensität, Dauer des belüfteten bzw. unbelüfteten Intervalls etc.). In der zweiten Phase wurden an einzelnen Tagen spezielle Versuche durchgeführt, indem das zusätzliche Substrat (Ethanol bzw. Methanol) stoßweise während der Denitrifikation dosiert wurde. Die Absicht war es, die Verfügbarkeit an organischer Kohlenstoffquelle (CSB) gezielt während der Denitrifikation zu erhöhen und gleichzeitig ihren Einfluss auf die Lachgasakkumulierung in gelöster Form zu untersuchen. Im Rahmen der dritten Phase erfolgte die Untersuchung der Einwirkung einer Änderung der Abwasserzusammensetzung durch die Erhöhung des CSB schon im Zulauf. Somit wurde eine höhere CSB-Verfügbarkeit während des gesamten biologischen Reinigungsprozesses eingerichtet.

Während der gesamten Betriebszeit der Versuchsanlage wurden die N_2O -Emissionen On-Line gemessen, um die Emissionschwankungen abhängig von der Belastung und den Betriebsbedingungen über einen längeren Zeitraum zu erfassen. Die N_2O -Emissionen wurden sowohl in der flüssigen Phase als auch in der Gasphase kontinuierlich eingefasst. On-Line-Messung des N_2O -Gehaltes im Luftraum erfolgte mittels N_2O -IR-Spektrometer. Für die kontinuierliche Bestimmung von gelöstem Lachgas im Reaktor bzw. Belebtschlamm wurde ein N_2O -Mikrosensor (Unisense) verwendet. Dabei war vorteilhaft, dass On-Line-Messung im Belebtschlamm parallel zur On-Line-Messung in der Gasphase erfolgen konnte.

Die einzelnen Versuche haben zu einem besseren Verständnis der Einflussfaktoren auf die Lachgasakkumulierung im Zuge der Denitrifikation beigetragen und gezeigt, wie die Lachgasakkumulierung vor allem durch eine Erhöhung des verfügbaren CSB im Abwasser zu unterbinden ist. Durch die Erhöhung der CSB-Verfügbarkeit bzw. Verringerung des N/CSB-Verhältnisses wird diese Akkumulierung während der Denitrifikation bedeutend reduziert, indem ein vollständiger Prozess der Denitrifikation ermöglicht ist. Beide verwendeten Arten der CSB-Quelle (Ethanol und Methanol) haben einen Erfolg gewährleistet, wobei beim Methanol eine Anpassungszeit für die Bakterien erforderlich war.

Abstract

In order to achieve a sustainable water-quality management, nitrous oxide emissions from wastewater treatment plants need to be reduced due to their relevance for climate protection. Since nitrous oxide can not only occur as a product of nitrification, but also as a product of denitrification in the course of biological wastewater treatment, the course of denitrification was investigated more detailed in the context of this diploma thesis. The research took place on a laboratory-scaled pilot plant, in the laboratory of the Institute for Water Quality, Resource Management and Waste Management of the Vienna University of Technology.

The research was divided into three phases. In the first research phase were the general optimization and regulation of the operation performed (aeration intensity, duration of the aerated and non-aerated interval, etc.). In the second phase, special tests were carried out on individual days by metering the additional substrate (ethanol or methanol) intermittently during the denitrification. The intention was to increase the availability of organic carbon (COD) during denitrification and at the same time to investigate its influence on nitrous oxide accumulation in dissolved form. In the third phase the additional substrate was added directly in the inflow, to enable the increased availability of the organic carbon during the whole treatment.

Throughout the operation of the pilot plant, N_2O emissions were measured on-line in order to capture the variations over a longer period of time, depending on load and operating conditions. N_2O emissions were continuously measured in both the liquid phase and the gas phase. On-line measurement of the N_2O concentration in the air space was carried out with the N_2O -IR spectrometer. An N_2O microsensors (Unisense) was used for the continuous determination of dissolved nitrous oxide in the activated sludge.

The individual experiments have contributed to a better understanding of the factors influencing nitrous oxide accumulation in the course of denitrification and have shown how nitrous oxide accumulation can be prevented, above all, by increasing the amount of the available COD in wastewater. Increasing COD availability or decreasing the N/COD ratio significantly reduces the accumulation of N_2O during denitrification by enabling a complete process of denitrification. Both types of COD sources, that have been used (ethanol and

methanol), have ensured success, whereat the activated sludge required an additional adaption period in order to use methanol as a carbon source.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	1
Kurzfassung	2
Abstract	4
Inhaltsverzeichnis	6
1. Einleitung	8
1.1. Zielsetzung der vorliegenden Arbeit	11
2. Grundlagen der kommunalen Abwasserreinigung und der biologischen Lachgasbildung	12
2.1. Mikrobiologische Grundlagen der N ₂ O-Bildung	12
2.2. Lachgasproduktion bei der biologischen Umwandlung von Stickstoffverbindungen	14
2.2.1. Prozess der Nitrifikation	14
2.2.1.1. Nitrifikanten-Denitrifikation	16
2.2.1.2. Biologische Oxidation von Hydroxylamin	17
2.2.2. Prozess der Denitrifikation	18
2.2.3. Prozess der Chemodenitrifikation	21
3. Lachgasemissionen aus Kläranlagen	22
3.1. Betriebliche Einflussfaktoren auf die biologischen Abwasserreinigungsprozesse	23
3.1.1. Einflussfaktoren auf die Nitrifikation	24
3.1.2. Einflussfaktoren auf die Denitrifikation	28
4. Versuchsanlage und Methoden	32
4.1. Beschreibung der Versuchsanlage	32
4.2. Charakteristik und Kennwerte der Versuchsanlage	34
4.3. Messmethodik und Messtechnik der Lachgasemissionen	35
4.3.1. Messung in der Gasphase über IR-Spektroskopie	36
4.3.2. Messung in der flüssigen Phase mit N ₂ O-Mikrosensor	39
4.3.3. Berechnung der N ₂ O-Emissionen	43
4.4. Abwasseranalytik	43
4.4.1. Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	44
4.4.2. Anorganischer Gesamtstickstoff (N _{ges})	45
4.4.3. Gesamter Kjeldahl-Stickstoff (TKN)	45
4.4.4. Ammonium-Stickstoff (NH ₄ -N)	45
4.4.5. Nitrat-Stickstoff (NO ₃ -N)	46

4.4.6. Nitrit-Stickstoff (NO ₂ -N).....	46
4.4.7. Trockensubstanz, organische Trockensubstanz (TS, OTS)	46
4.4.8. Probennahmeplan	47
4.5. Versuchsdurchführung.....	47
4.5.1. Erste Untersuchungsphase	48
4.5.2. Zweite Untersuchungsphase	50
4.5.3. Dritte Untersuchungsphase.....	53
4.5.3.1. Atmungsmessung.....	54
5. Ergebnisse.....	59
5.1. Erste Untersuchungsphase.....	59
5.2. Zweite Untersuchungsphase	71
5.2.1. Ethanol-Dosierungen	73
5.2.2. Methanol-Dosierungen	83
5.3. Dritte Untersuchungsphase.....	92
5.3.1. Erster Untersuchungsabschnitt – Ethanol als CSB-Quelle	95
5.3.2. Zweiter Untersuchungsabschnitt – Methanol als CSB-Quelle	105
5.3.3. Vergleich der Ergebnisse des ersten und des zweiten Untersuchungsabschnittes.....	114
5.3.4. Ergebnisse der Atmungsmessungen	117
5.4. Schlussfolgerung	119
Abbildungsverzeichnis	121
Tabellenverzeichnis	124
Literaturverzeichnis.....	126

1. Einleitung

Distickstoffmonoxid, allgemein bekannt unter dem Trivialnamen „Lachgas“, ist ein farbloses, geruchloses und reaktionsträges Gas aus der Gruppe der Stickoxide. Die chemische Summenformel für das Gas ist N_2O . Lachgas entsteht vor allem als Produkt natürlicher Prozessen, unter anderem durch Nitrifikation, und wird in die Atmosphäre freigesetzt. Das Problem stellen natürlich die Emissionen dar, die durch menschliche Aktivitäten verursacht werden. Dabei sind als wichtigste Ursacher der Einsatz der stickstoffhaltigen Düngermittel in der Landwirtschaft, die Tierhaltung, Prozesse in der chemischen Industrie und Verbrennung von Biomasse zu nennen.

Lachgas hat ein hohes molekulares Treibhauspotential von 298 (hinsichtlich eines hundertjährigen Betrachtungshorizontes), weshalb es als klimarelevantes Treibhausgas bezeichnet ist (*Klimaschutzbericht 2017*). Das bedeutet, dass die Treibhausgaswirksamkeit von N_2O 298 mal so hoch ist, wie jene von Kohlendioxid (CO_2). Sein Beitrag zum anthropogenen Treibhauseffekt beträgt heute etwa 6%. Distickstoffdioxid, wie alle Stickoxide, trägt zum Ozonabbau bei. N_2O hat zwischendurch die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) als erheblicher Ursacher ozonschädlicher Emissionen des 21. Jahrhunderts übersteigt. Dies wird zum einen auf die Zunahme der anthropogenen N_2O -Produktion u. a. durch die vermehrte Herstellung von Biokraftstoff aus Biomasse und den Einsatz von künstlichen Düngern, vor allem aber auch auf die drastische Senkung der FCKW-Emissionen zurückgeführt. Die Reduktion der FCKW-Emissionen kann als Erfolg des Montreal-Protokolls (über Stoffe, die zu einem Abbau der Ozonschicht führen) gewertet werden. In diesem völkerrechtlichen Vertrag des Umweltrechts, der seit 1987 den Ausstoß ozonschädigender Stoffe einschränkt, findet Lachgas jedoch keine Erwähnung. Eine weitere Eigenschaft des Lachgases ist, dass es durch sein Absorptionsspektrum dazu beiträgt, ein sonst zum Weltall hin offenes Strahlungsfenster zu schließen.

Das Kyoto-Protokoll ist ein im 1997 beschlossenes Zusatzprotokoll zur Ausgestaltung der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen (UNFCCC) mit dem Ziel des Klimaschutzes. Das im Februar 2005 in Kraft getretene Abkommen legt erstmals völkerrechtlich verbindliche Zielwerte für den Ausstoß von Treibhausgasen in den Industrieländern fest, welche die hauptsächliche Ursache der globalen Erwärmung sind. Bis Anfang Dezember 2011 haben 191 Staaten sowie die Europäische Union, darunter auch

Österreich, das Kyoto-Protokoll ratifiziert. Teilnehmende Industrieländer verpflichteten sich, ihren jährlichen Treibhausgas-Ausstoß innerhalb der sogenannten ersten Verpflichtungsperiode (2008 – 2012) um durchschnittlich 5,2 Prozent gegenüber dem Basisjahr 1990 zu reduzieren. Diese Emissionsminderungen wurden erreicht. Die Europäische Union hatte im Rahmen des Kyoto-Protokolls die Verpflichtung, ihre Treibhausgasemissionen um 8% gegenüber 1990 zu senken. Diese Verpflichtung wurde zwischen den EU-Mitgliedsstaaten, gemäß dem Emissionsbeitrag des jeweiligen Staates, angemessen verteilt. Demzufolge sollte Österreich während der ersten Periode eine Senkungsrate von 13% gegenüber dem Bezugsjahr gewährleisten, was einen erheblichen Beitrag bedeutet hat.

Im Zusammenhang mit dem Kyoto-Protokoll wurde 2011 auf der nationalen Ebene das österreichische Klimaschutzgesetz erlassen (BGBl. I 106/2011). Das Ziel dieses Gesetzes ist eine vereinheitlichte Durchführung verschiedener technischer, aber auch wirtschaftlicher Maßnahmen zu konkretisieren. Damit wurden die Grenzwerte der erlaubten Treibhausgasemissionen für verschiedene Sektoren (Industrie, Verkehr, Abfallwirtschaft, Landwirtschaft etc.) im Zeitraum von 2008 bis 2012 festgelegt. Eine Erweiterung des österreichischen Klimaschutzgesetzes hat über die KSG-Novelle im 2013 erfolgt, womit der höchste jährliche Betrag an Treibhausgasemissionen für bestimmte Sektoren auf die nächste Periode von 2013 bis 2020 weiter beschränkt wurde. Die UN-Klimakonferenz in Doha 2012 hat eine weitere Abmachung zwischen den Staaten herausgegeben, bzw. eine zweite Verpflichtungsperiode („Kyoto II“), die eine Reduktion von Treibhausgasemissionen von 20 % für die EU im Bezug auf 1990 vorgeschrieben hat. So wird entsprechend der Entscheidung 406/2009 des Europäischen Parlaments angefordert, dass bis 2020 die Reduktion der Treibhausgasemissionen in Österreich 16 % erreicht (Treibhausgasemissionen außerhalb des EU-Emissionshandelssystems und bezogen auf das Referenzjahr 2005; Umweltbundesamt 2014b).

Laut dem Klimaschutzbericht 2017 des Umweltbundesamtes nahm das Lachgas 2015 einen Anteil von 4,5 % an den gesamten Treibhausgasemissionen in Österreich ein. Im Jahr 2015 wurden in Österreich 11.802 Tonnen N₂O (3.517 kt CO₂-Äquivalente) emittiert. Die Lachgasemissionen aus der Abwasserbehandlung bzw. -entsorgung betragen 2015 541 Tonnen (161 kt CO₂-Äquivalente). Dies entspricht etwa 4,6 % der gesamten N₂O-Emissionen in Österreich. Im Zeitraum von 1990 bis 2015 sind die Treibhausgasemissionen

aus der Abwasserreinigung um 15 % gesunken, was aber vorwiegend an die Reduktion von Methanemissionen aus diesem Sektor zurückführt. Dem liegt die abgenommene Verwendung von Senkgruben in privaten Haushalten zugrunde. Andererseits zeigen die Lachgasemissionen aus der Abwasserreinigung starken Wachstumstrend, zusammen mit dem steigenden Bevölkerungsanteil, der an eine moderne Abwasserreinigungsanlage mit Stickstoffentfernung von mehr als 80 % angeschlossen ist. Gegenüber dem Jahr 1990 sind die Lachgasemissionen aus der kommunalen Kläranlagen um 68 % gestiegen, und gegenüber dem Jahr 2014 sind sie um 1 % gestiegen (*Austria's National Inventory Report 2017 – Waste (CRF Sector 5)*). Es ist auch wichtig zu erwähnen, dass von 1990 bis 2000 die Stickstoffentfernung einer Kläranlage 10 bis 50 % betragen hat, weshalb damals weniger Lachgas im Vergleich zum heute emittiert wurde.

Obwohl der Sektor Abwasserreinigung einen geringen Anteil an die gesamten Lachgasemissionen hat, muss er auch im Sinne der Nachhaltigkeit als Ursacher mit einem Einsparungspotential betrachtet werden, und dementsprechend verschiedenen technischen Maßnahmen zur Verringerung dieser Emissionen unternommen werden. In der Abwassertechnik wird Lachgas während der Stickstoffelimierungsprozesse freigesetzt. Lachgas kann im Zuge der Nitrifikation als Nebenprodukt emittiert werden und während der Denitrifikation entsteht er als Zwischenprodukt, der unter mangelhaften Bedingungen akkumuliert werden kann.

1.1. Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Diese wissenschaftliche, im Labor durchgeführte Arbeit umfasst eine biologische Abwasserreinigungsversuchsanlage, mit intermittierender Denitrifikation. Es wird untersucht, wie die Prozesse der Nitrifikation und Denitrifikation auf die eingestellten Betriebsbedingungen reagieren und wie sich das auf die Lachgasemissionen auswirkt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Denitrifikation als Lachgasemissionsquelle und auf dem Einfluss der Verfügbarkeit an organischer (biologisch abbaubarer) Kohlenstoffquelle. Es wird vorwiegend auf die Denitrifikation geachtet, da sich das Lachgas grundsätzlich während dieser Phase akkumulieren kann. Falls nicht genug organisches Kohlenstoffes (CSB-Quelle) für die Bakterien zur Verfügung steht, kann es nicht zur vollständigen Reduktion von Nitrat und Nitrit kommen. N_2O , das dabei als Zwischenprodukt entsteht, kann nicht zu elementarem Stickstoff reduziert werden und akkumuliert sich. Im Zuge der Arbeit wird vor allem geprüft, wie die Zugabe einer zusätzlichen CSB-Quelle (Ethanol bzw. Methanol) das Verhalten von Bakterien und damit den Prozessablauf der Denitrifikation beeinflusst. Gerade der Ablauf dieser Reaktion (Reduktion von Nitrat und Nitrit zu molekularem Stickstoff) bestimmt, in welcher Ausmaß zur Lachgasakkumulierung und später während der belüfteten Phase zur Lachgasemissionen kommen wird. Ein weiterer Aspekt dieser Laboruntersuchung ist auch die Einstellung einer optimalen Dauer der Denitrifikationsphase und ihre Regelung bei der intermittierenden Belüftung. Die Laborergebnisse sollen aufklären, in welchem Zusammenhang die Abwasserzusammensetzung mit dem Prozess der Denitrifikation steht und wie sich eine Verbesserung der CSB-Verfügbarkeit auf die Lachgasproduktion während dieses Prozesses auswirkt. Die Erhöhung der CSB-Verfügbarkeit, besonders während der Denitrifikation, kann neben anderen betrieblichen Maßnahmen die N_2O -Emissionen auf den Kläranlagen wirksam reduzieren.

2. Grundlagen der kommunalen Abwasserreinigung und der biologischen Lachgasbildung

„Stickstoffverbindungen können zur Eutrophierung der Gewässer beitragen und wirken im Wasser in reduzierter Form sauerstoffzehrend oder fischgiftig“ (Schönherr, 2009)¹. Aus diesem Grund wird angestrebt, die Emissionen von Stickstoffverbindungen in die Umwelt zu verringern. Stickstoffelimination aus den kommunalen Abwässern wird auf Kläranlagen durch die biologischen Prozesse, in erster Linie durch Nitrifikation und Denitrifikation, erreicht. Die tatsächliche Reinigungsleistung erfolgt grundsätzlich durch den Stoffwechsel von Bakterien. So können durch biologischen Abbau die Schmutzstoffe aus dem Abwasser entfernt werden, da die Umsetzung dieser Substanzen die Energiegewinnung und den Zellaufbau für die Bakterien ermöglicht. Stickstoffverbindungen sind quantitativ nach den Kohlenstoffverbindungen die wichtigsten „Schmutzstoffe“ im Abwasser. Sie können entweder durch eine biologische Fixierung aus dem Abwasser entfernt werden oder durch die Anwendung von bestimmten biologischen Prozessen reduziert und gasförmig freigesetzt werden. Biologische Stickstofffixierung stellt eigentlich die Stickstoffelimination durch die Bildung von Biomasse dar, da die Bakterien bezogen auf ihre organische Trockensubstanz ca. 12 % aus Stickstoff bestehen. Die Auswirkung der Stickstofffixierung hängt vom Verhältnis des metabolisierbaren organischen Kohlenstoffs zum Stickstoff ab. In der Regel enthalten die kommunalen Abwässer ein ziemlich hohes Stickstoffgehalt, weshalb die Stickstoffeliminierung in der Form der Biomasse durch den Schlammabzug in der Praxis nur 20 % des Stickstoffgehaltes im Zulauf zur Kläranlage erreicht. (Kubin, 2004)² Weitere Umwandlungsprozesse der restlichen Stickstofffracht werden durch einen höheren Sauerstoffverbrauch bezeichnet.

2.1. Mikrobiologische Grundlagen der N₂O-Bildung

In einer modernen Kläranlage, die nach dem Stand der Technik betrieben wird, wird die biologische Abwasserreinigung über die mikrobiologischen Prozesse, hauptsächlich

¹ Schönherr, F. (2009): *Halbtechnische Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation beim Belebungsverfahren in Abhängigkeit des Kohlensäuresystems*. München: Univ. der Bundeswehr. Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen. Dissertation. 35

² Kubin, K. (2004): *Einfluss unterschiedlicher Verfahrenskonzepte auf Substratabbau und Nährstoffverwertung in Membranbelebungsanlagen zur kommunalen Abwasserreinigung*. TU Berlin: Fakultät für Prozesswissenschaften. Dissertation. 6, 11-12

Nitrifikation und Denitrifikation, durchgeführt. Diese zwei Prozesse sind Teile des natürlichen Stickstoffkreislaufes und stellen den wesentlichen Vorgang für die Stickstoffentfernung in der Abwasserreinigung dar (*Arbeitsblatt ATV-DVWK-A 131 2000*). Abbildung 1 stellt den Ablauf des natürlichen Stickstoffkreislaufes zusammen.

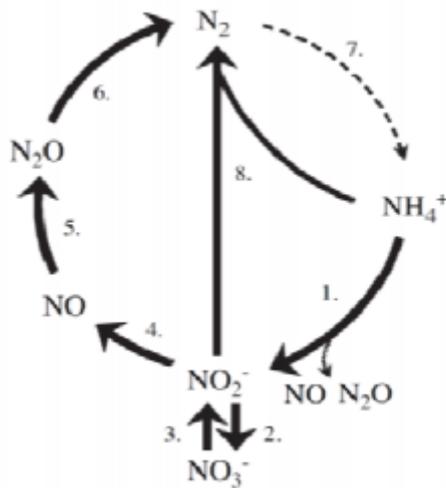


Abbildung 1: Natürlicher, biologischer Stickstoffkreislauf (*Kampschreuer et al., 2009*)

1) aerobe Ammoniumoxidation; 2) aerobe Nitritoxidation; 3) Nitratreduktion zu Nitrit; 4) Nitritreduktion zu Stickstoffmonoxid; 5) Stickstoffmonoxid-Reduktion zu Distickstoffmonoxid; 7) Stickstofffixierung; 8)

Ammoniumoxidation mit Nitrit zu Stickstoffgas

Vollständige Nitrifikation umfasst 1) und 2), vollständige Denitrifikation 3) bis 6).

Bei der Nitrifikation (Reaktion 1 in der Abbildung) und Denitrifikation (Reaktionen 4 bis 6 in der Abbildung) gewinnen Bakterien Energie für ihr Leben. Die Energie schaffen sie sich dadurch an, indem sie Nitrat und Nitrit zu reduzierten Stickstoffverbindungen (NO , N_2O) und weiter zu elementarem Stickstoff umwandeln. Bei der Nitrifikation entsteht Lachgas als Nebenprodukt, was unter bestimmten Bedingungen zum Teil verringert werden kann. Im Gegensatz wird während der Denitrifikation das Lachgas immer als Zwischenprodukt gebildet, der bei nicht optimalen Bedingungen akkumuliert werden kann. Unterschiedliche betriebliche Faktoren beeinflussen die Lachgasakkumulierung, indem sie die vollständige Reduktion zu elementarem Stickstoff verhindern, bzw. verlangsamen (siehe später Kapitel 3.1.2).

Die Umsetzung dieser Prozesse auf einer Kläranlage kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen, z.B. gleichzeitige (simultane) Denitrifikation, wechselnde (intermittierende)

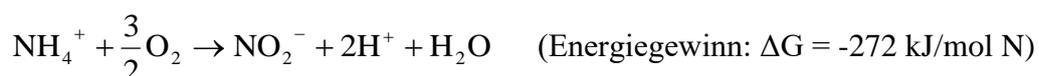
Denitrifikation, vorgeschaltene Denitrifikation oder auch durch Kombination vorgeschaltene/simultane Denitrifikation.

2.2. Lachgasproduktion bei der biologischen Umwandlung von Stickstoffverbindungen

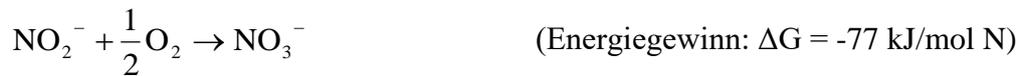
2.2.1. Prozess der Nitrifikation

Rohabwasser, das zu einer Kläranlage eingeleitet wird, enthält am meisten Kohlenstoffverbindungen. Die zweite nach den Kohlenstoffverbindungen quantitativ wichtigste Komponente im Abwasser sind die Stickstoffverbindungen. Diese kommen größtenteils als von Menschen ausgeschiedener Harnstoff vor, aber sind auch in gebundener Form im Eiweiß vorhanden. Die organischen Stickstoffverbindungen werden schon während der Fließzeit in der Kanalisation von Bakterien abgebaut (Hydrolyse, bzw. Ammonifikation). Harnstoff wird zu Ammonium und Kohlendioxid zersetzt, und organische Stickstoffverbindungen werden von Bakterien teilweise hydrolysiert und ebenso zu Ammonium abgebaut (*Kubin, 2004*). Nitrifikation ist eine aerobe chemische Reaktion, bei der die nitrifizierenden Bakterien (Nitrifikanten) Ammonium (NH_4^+) über Nitrit (NO_2^-) zu Nitrat (NO_3^-) oxidieren. Es handelt sich also um zwei gekoppelte Teilprozesse. In der ersten Stufe (Ammonium-Oxidation) werden die Ammonium-Ionen (NH_4^+) von spezifischen ammonium-oxidierenden Bakterien (AOB, z.B. *Nitrosomonas*) bis zu Nitrit (NO_2^-) oxidiert. In der zweiten Stufe (Nitrit-Oxidation) kommt es zur weiteren Oxidation von Nitrit zu Nitrat (NO_3^-), wobei nitrit-oxidierende Bakterien (NOB, z.B. *Nitrobacter*) beteiligt sind. Also, in dem gesamten Prozess nehmen zwei unterschiedliche Gruppen von chemolithoautotrophen Bakterien (*Nitrobacteriaceae*) teil, die in der Natur zusammen vorkommen und wirken. Die gesamte Reaktion ist durch den hohen Sauerstoffverbrauch und Säureproduktion gekennzeichnet und liefert genug Energie für den Zellaufbau und andere Lebensvorgänge der Mikroorganismen.

1. Stufe: Ammonium-Oxidation



2. Stufe: Nitrit-Oxidation

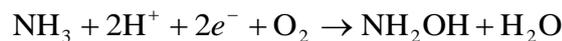


Gesamtreaktion



Obwohl es bis heute noch keinen genauen Kenntnisstand über die Entstehungspfade von Lachgas gibt, haben mehrere Forschungen gewissermaßen zu einer Einsicht beigetragen. Auf Grund des bisherigen Kenntnisstandes werden folgend die einzelnen Prozessschritte der Nitrifikation näher gebracht. Die meisten Informationen und Referenzquellen wurden aus der *ReLaKO Studie (2015)* sowie aus der Studie von *Helmer-Madhok (2004)* abgeleitet.

Die erste Reaktionsstufe wird durch das Enzym Ammonium-Mono-Oxidase (AMO) katalysiert. Dadurch wird Ammoniak zu Hydroxylamin (NH_2OH) oxidiert.



Hydroxylamin ist eigentlich das Zwischenprodukt der ersten Stufe, das weiter mit Hilfe von Hydroxylamin-Oxido-Reduktase (HAO) zu Nitrit oxidiert wird. Wie bis heute nachgewiesen, kann die AMO nur molekulares O_2 als Oxidationsmittel verwenden, was natürlich aerobe Bedingungen hinsichtlich der Ammoniak-Oxidation anfordert. Hingegen läuft die Hydroxylamin-Oxidation mit Hilfe von HAO unabhängig von vorhandener Sauerstoffkonzentration ab. Als Zwischenprodukte können auch Nitroxyl (HNO) und eventuell Stickstoffmonoxid (NO) gebildet werden.



Potentiell kann auch zum Freisetzen von Nitroxyl in Form von Lachgas, in geringer Menge, kommen. (*Anderson, 1965*)³

Die zweite Reaktionsstufe der Nitrifikation (Nitrit-Oxidation), läuft nach dem heutigen Wissensstand über Nitrit-Oxido-Reduktase, wobei keine Nebenprodukte nachgewiesen werden konnten.

³ Anderson J. H. (1965): *Studies on the formation of nitrogenous gas from hydroxylamine by Nitrosomonas*. *Biochem. Biophys. Acta* 97, 337-339, zitiert in *ReLaKO Studie (2015)*



Bei dieser Reaktion, bzw. Oxidation von Nitrit zu Nitrat, wurde bisher keine Lachgasproduktion nachgewiesen (z.B. *Goreau et al., 1980*)⁴.

Die N₂O-Emissionen haben ihre Herkunft grundsätzlich in der Aktivität der ammonium-oxidierenden Bakterien (AOB), wo das Lachgas als Nebenprodukt der ersten Reaktionsstufe der Nitrifikation freigesetzt wird. Weiterhin spricht dafür die Studie von *Goreau et al. (1980)*: In Batch-Untersuchungen mit *Nitrosomonas* Gattungen stellten sie unter bestimmten Bedingungen (Sauerstoffkonzentration: 2 mg/L; Temperatur: 26 °C; pH-Wert: 7,5) fest, dass pro Gramm oxidiertes NH₄-N ca. 0,01 g N₂O entsteht.

Nach dem bisherigen Kenntnisstand ist bekannt, dass Lachgas bei der Nitrifikation während zwei unterschiedlichen Reaktionen unter bestimmten Bedingungen auf Kläranlagen gebildet werden kann: Nitrifikanten-Denitrifikation und biologische Oxidation von Hydroxylamin. Folgend wird auf die Grundlagen dieser zwei Reaktionen näher gebracht.

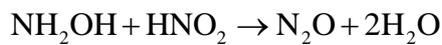
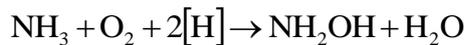
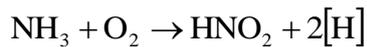
2.2.1.1. Nitrifikanten-Denitrifikation

Mikrobiologische Untersuchungen haben darauf hingewiesen, dass ammonium-oxidierende Bakterien einen flexiblen Metabolismus haben. An ihren Metabolismus und überhaupt an das Verhalten der AOB haben mehrere Faktoren Einfluss. Dabei sind die Betriebsbedingungen der Kläranlage besonders nennenswert. Als Beispiel kann bei niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen die Nitrifikation nicht vollständig ablaufen. Demzufolge produzieren die Bakterien NO₂⁻, aber auch N₂O, NO und N₂ als Endprodukte (*Jiang & Bakken, 1999*)⁵. Also, unter Sauerstofflimitierung wird das durch Nitrifikation produzierte Nitrit teilweise zu Lachgas reduziert. Den Metabolismus von *Nitrosomonas europaea* haben unter sauerstofflimitierenden Bedingungen *Poth & Focht (1985)*⁶ untersucht. Die Bakterien sind unter diesen Bedingungen fähig, einen Teil der Elektronen aus der Ammonium-Oxidation nicht mehr auf Sauerstoff, sondern auf Nitrit zu übertragen.

⁴ Goreau T. J.; Kaplan W. A. et al. (1980): *Production of NO₂ and N₂O by Nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen. Appl. Environ. Microbiol.* 40(3), 526-532

⁵ Jiang Q., Bakken L. R. (1999): *Nitrous oxide production and methane oxidation by different ammonia-oxidizing bacteria. Appl. Environ. Microbiol.* 65(6), 2679-2684

⁶ Poth M., Focht D. D. (1985): *15N kinetic analysis of N₂O production by Nitrosomonas europaea: an examination of nitrifier denitrification. Appl. Environ. Microbiol.* 49(5), 1134-1141



Also, die Nitrifikanten-Denitrifikation ist eine Art der Anpassung der ammonium-oxidierenden Bakterien auf die einschränkenden Bedingungen, indem sie sich Sauerstoff aus Zellen für den ausschließlich aeroben Vorgang der Ammonium-Oxidation zu Hydroxylamin (NH_2OH) sparen können. Im solchen Zustand der limitierten Sauerstoffverfügbarkeit laufen Nitrifikation und Denitrifikation simultan ab. Weiters, je weniger Sauerstoff zu den Bakterien zur Verfügung steht, desto mehr Lachgas wird als Endprodukt freigesetzt. *Goreau et al.* haben in ihren Untersuchungen festgestellt, dass durch ammonium-oxidierende Bakterien (Spezie *Nitrosomonas*) bei Sauerstoffkonzentrationen $< 0,35 \text{ mg O}_2/\text{L}$ das Lachgas intensiv gebildet wird. Dabei wurde gemessen, dass bei Konzentration von $0,18 \text{ mg O}_2/\text{L}$ die höchste spezifische Lachgasproduktion etwa 9 % beträgt (% = Mol $\text{N}_2\text{O-N}$ pro N-Mol produziertes NO_2).

Inwiefern die Nitrifikanten-Denitrifikation zu Lachgasemissionen aus Kläranlagen beisteuert, wird durch die Forschung bisher noch nicht quantifiziert (*ReLaKO Studie, 2015*). Weiterhin haben *Tallec et al. (2006)*⁷ durch Laborversuche mit Belebtschlamm die Abhängigkeit der Nitrifikanten-Denitrifikation von Sauerstoffkonzentration festgestellt. Die höchsten N_2O -Emissionen haben sie bei O_2 -Konzentration von $1 \text{ mg O}_2/\text{L}$ gemessen. So wurde gezeigt, dass die Nitrifikanten-Denitrifikation abhängig von O_2 -Konzentration von 58% bis zu 83% zur Lachgasemissionen beitragen kann.

2.2.1.2. Biologische Oxidation von Hydroxylamin

Der Charakter der Lachgasentstehung durch diesen Prozess wurde noch nicht eindeutig erklärt. Allerdings konnten *Arp et al. (2007)*⁸ nachweisen, dass während der Hydroxylamin-Oxidation auch N_2O neben NO emittiert werden kann. Es gibt Bedenken darüber, dass Lachgas als Nebenprodukt durch die Reduktion von NO emittiert wird, wenn die

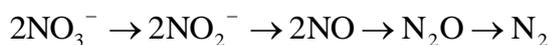
⁷ Tallec G., Garnier J. et al. (2006): *Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: effect of oxygenation level. Wat. Res.* 40, 2972-2980

⁸ Arp, D. J.; Chain, P. S. G.; Klotz, M. G. (2007): *The impact of genome analysis on our understanding of ammonia-oxidizing bacteria. Annu Rev Microbiol.*, 61, 503-528

Hydroxylamin-Oxidation durchaus nicht erfolgt, bzw. wenn die Reaktion nicht vollständig abläuft. Laut dem *Stein (2011)*⁹ spielt Ammoniak auch eine Rolle. So kann nämlich Ammoniakkonzentration die Aktivität der Hydroxylamin-Oxidase (HAO) regulieren. *Bing Jie et al. (2013)*¹⁰ haben durch die Methode der dynamischen Simulation die Rolle der beiden vorher angeführten Prozessen als bedeutsame aufgewiesen. Laut ihrer Arbeit trägt sowohl die Nitrifikanten-Denitrifikation als auch die Hydroxylamin-Oxidation zur Lachgasproduktion während der biologischen Abwasserreinigung bei, und sollten daher beide Prozesse in dem Sinn herangezogen werden.

2.2.2. Prozess der Denitrifikation

Denitrifikation ist eine Form der Nitratatmung, bzw. ein mikrobiologischer Atmungsprozess (unter anoxischen Bedingungen, bzw. ohne Vorliegen von gelöstem Sauerstoff), indem heterotrophe Bakterien die durch Nitrifikation entstandenen Nitrit (NO_2^-) und Nitrat (NO_3^-) als Elektronenakzeptoren (Oxidationsmittel) für die Oxidation der organischen Verbindungen verwenden und so weiter zu molekularem Stickstoff (N_2) reduzieren. Durch den Vorgang gewinnen die Bakterien Energie, wobei sie in der Regel bei der Denitrifikation deutlich weniger Energie als bei der Nitrifikation erlangen können. Stickstoff wird dann als Endprodukt gasförmig in die Atmosphäre freigesetzt, in einer inerten Form, die von meisten Lebewesen nicht als Nährstoff genutzt werden kann. Im Rahmen der Stickstoffelimination bei der kommunalen Abwasserreinigung soll die Denitrifikation nicht separat als eigenartiger Prozess betrachtet werden, da sie nur in der Verbindung mit der Nitrifikation erfolgen kann. So sind Nitrifikation und Denitrifikation als gekoppelte Prozesse zu betrachten, die in der Regel (beim ungestörten Prozessverlauf) zur Stickstoffentfernung führen. Der ganze Prozess der Denitrifikation erfolgt über mehrere Reaktionen, die von verschiedenen Enzymen katalysiert werden: Nitrat-, Nitrit-, NO- und N_2O -Reduktase. (*ReLaKO Studie, 2015*)¹¹



⁹ Stein, L. Y. (2011): *Surveying N_2O -producing pathways in bacteria*. In *Methods Enzymol.* Edited by Klotz M.G., Academic Press; 131-152

¹⁰ Ni, B.J.; Yuan, Z.; Chandran, K. et al. (2013): *Evaluating four mathematical models for nitrous oxide production by autotrophic ammonia-oxidizing bacteria*. *Biotech. and Bioeng.* 110 (1)

¹¹ ReLaKO Studie (2015): *Reduktionspotential bei den Lachgasemissionen aus Kläranlagen durch Optimierung des Betriebs*. Wien: BMLFUW. 29-30

An der Denitrifikation können unterschiedliche Bakterienspezies teilnehmen, die vorwiegend zu den *Proteobacteria* gehören (denitrifizierende Bakterien). Diese Art von Bakterien wirkt tatsächlich unter anoxischen Bedingungen und ihr Reduktase-System wird durch die Anwesenheit von Nitrat induziert. So wird im ersten Schritt der Denitrifikation Nitrat (NO_3^-) durch das Enzym Nitratreduktase zu Nitrit (NO_2^-) reduziert. Ähnlich wird im zweiten Schritt mithilfe von Nitritreduktase Nitrit zu Stickstoffmonoxid (NO) reduziert. Bei einigen Bakterien, wie *Escherichia coli*, läuft diese Reaktion nur bis zum Nitrit (NO_2^-). Andererseits kann die Denitrifikation bei anderen Bakterien, wie z.B. *Paracoccus denitrificans* und *Pseudomonas stutzeri*, auch weiter verlaufen, da mehrere Enzyme (unter anderem Nitritreduktase, Nitratreduktase, Nitritoxidase sowie NO- und N_2O -Reduktase) beteiligt sind. (*Kompaktlexikon der Biologie, 2001*)¹²

Während der Denitrifikation werden die organischen Verbindungen in der Regel vollständig zu CO_2 oxidiert, wobei die Elektronen (bzw. Wasserstoff) über die Atmungskette auf Nitrat (NO_3^-) und andere Zwischenprodukte der Denitrifikation (NO_2^- , NO^- und N_2O^-) übertragen werden (anstelle von Sauerstoff). (*Kompaktlexikon der Biologie, 2001*)

Beim Prozess der Denitrifikation gibt es verschiedene Wege, die zur Bildung von N_2O führen können (*Schuch, 2000*)¹³:

- Hemmungen des Enzyms N_2O -Reduktase durch die Anwesenheit von Sauerstoff, Sulfide, Thiocyanide u. ä.
- Niedrige pH-Werte (< 7)
- Mangel an organischen Elektronendonatoren (unzureichende CSB-Verfügbarkeit)
- Stoßbelastungen und Stoffwechselumwandlungen im Belebtschlamm
- Plötzliche Belastungen mit leicht abbaubarer organischer Substanz und Beschleunigung des Denitrifikationsprozesses (die vorläufigen enzymatischen Schritte laufen schneller ab, wobei es zur Lachgasakkumulierung kommen kann („Flaschenhalsprinzip“))
- Manche Bakterienspezies können nur bis zum Lachgas reduzieren

¹² Kompaktlexikon der Biologie (2001), Denitrifikation. *Spektrum Akademischer Verlag*. Heidelberg. In: URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/biologie-kompakt/denitrifikation/2954>

¹³ Schuch, R. (2000): *Stickstoffeliminierung aus Betriebsabwässern der Metallverarbeitung*. TH Karlsruhe: Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen. Dissertation. 11-14

Wenn die Denitrifikation ungestört und vollständig abläuft, ist zu erwarten, dass als Endprodukt das reine Stickstoffgas in die Luft freigesetzt wird. Allerdings, beim unvollständigen bzw. langsameren Ablauf der o.a. Reaktionen, deren Kinetik durch die oben gelisteten Faktoren beeinflusst werden kann, können Zwischenprodukte als Endprodukte übrig bleiben. So kann nämlich auch zur Lachgasakkumulierung kommen. *Itokawa et al. (2001)*¹⁴ weisen z.B. darauf hin, dass ungünstige Prozessbedingungen wie z.B. ein hohes N/CSB-Verhältnis die vollständige Reduktion verhindern.

Kurz zusammengefasst ist der Prozess der Denitrifikation von folgenden Bedingungen und Faktoren beeinflussbar:

Voraussetzungen für die Denitrifikation:

- kein gelöster Sauerstoff
- Nitrat und Nitrit als Sauerstoff-Quelle (Nitratatmung, anoxischer Energiestoffwechsel)
- Angebot an abbaubaren Kohlenstoffverbindungen (CSB)

Begrenzende Faktoren für die Denitrifikation:

- unzureichende Verfügbarkeit an abbaubaren CSB (Abwasserzusammensetzung)
- unzureichende Verfügbarkeit an Nitrat und Nitrit (Ausmaß der Nitrifikation)
- Kinetik der Nitratatmung (anoxisches Volumen, Substrat gelöst/ungelöst)

Unter dem Begriff der Kinetik der Nitratatmung wird auf die Bedeutung der Enzyme, Nitrat-, Nitrit-, und N₂O-Reduktase, hingedeutet. Es wurde schon erwähnt, dass manche Faktoren, wie z.B. die Anwesenheit von Sauerstoff, die Produktion dieser Enzyme beeinträchtigen. Dabei ist die N₂O-Reduktase die empfindlichste, und wird schon bei Sauerstoffkonzentrationen > 0,25 mg O₂/L blockiert. Bei der Nitrat-Reduktase ist das bei O₂-Konzentration > 2,15 mg/L der Fall, und bei der Nitrit-Reduktase bei O₂-Konzentration > 4,05 mg/L (*Bonin P. et al., 1989*)¹⁵.

¹⁴ Itokawa H., Hanaki K., Matsuo T. (2001): *Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition. Water Research* 35(3), 657-664

¹⁵ Bonin P., Gilewicz M., J. C. Bertrand (1989): *Effects of oxygen on each step of denitrification on Pseudomonas nautical. Canadian Journal of Microbiology*, 35(11), 1061-1064

2.2.3. Prozess der Chemodenitrifikation

In der *ReLaKO Studie*¹⁶ wurde auch auf den Prozess der Chemodenitrifikation besonders eingegangen, da er als eine zusätzliche Quelle von Lachgasemissionen identifiziert werden kann. Die Chemodenitrifikation ist eigentlich Reaktion zwischen Hydroxylamin (NH_2OH) und Nitrit (NO_2), bei der als Produkte Lachgas (N_2O) und Stickstoffmonoxid (NO) entstehen. Die Autoren der *ReLaKO Studie* deuten hierbei auf die Arbeit von *Chalk & Smith (1983)*¹⁷ hin.

Inwiefern ist die Chemodenitrifikation vor allem auf Kläranlagen für die Lachgasemissionen maßgeblich, ist nach dem heutigen Stand des Wissens noch unklar. Allerdings wurde festgestellt, dass die Lachgasproduktion durch Chemodenitrifikation im Vergleich mit anderen Quellen und mit den gesamten Lachgasemissionen eher gering und nicht bedeutsam ist.

¹⁶ ReLaKO Studie (2015): *Reduktionspotential bei den Lachgasemissionen aus Kläranlagen durch Optimierung des Betriebs*. Wien: BMLFUW. 29

¹⁷ Chalk P. M., Smith C. J. (1983): *Chemodenitrification*. *Dev Plant Soil Sci* 9,65-89, zitiert in ReLaKO Studie (2015)

3. Lachgasemissionen aus Kläranlagen

Die ständige Bewegung der Flüssigkeit (Abwasser) im Belebungsbecken wird durch Belüftung (aber auch durch Mischung, Umwälzung und ähnliche technische Vorgänge) gewährleistet, womit auch dauernd Lachgas in die Umgebungsluft emittiert werden kann. Die Strippung von Lachgas aus der flüssigen Phase wird vor allem während der Belüftung wegen des großen Transportkoeffizienten ($k_L a$) bewirkt. So können während des belüfteten Verfahrensschrittes auf einer Kläranlage gewisse Lachgasemissionen gemessen werden, die aber nicht nur während der Belüftung gebildet wurden. Die Lachgasproduktion während der Denitrifikation ist mit Messungen in der Abluft schwierig erfassbar, da der Transportkoeffizient ohne Belüftung sehr gering ist. Deshalb verändert sich das N_2O -Gehalt im Luftraum während der Denitrifikation sehr langsam. Um die Lachgasproduktion im Zuge der Denitrifikation quantifizieren zu können, muss das gelöste Lachgas über einen N_2O -Mikrosensor gemessen werden.

Lachgas ist im Wasser gut löslich. Bei Temperatur von 0°C ist die Sättigungskonzentration von N_2O im Wasser 2470 mg/L , und bei 25°C ist sie 1090 mg/L . Lachgas weist, wie alle anderen Gase, eine höhere Löslichkeit in kaltem Wasser auf. Abbildung 2 zeigt die Löslichkeit von N_2O im Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur. Da der Partialdruck von N_2O in der Atmosphäre sehr klein ist (N_2O -Konzentration $< 0,05\text{ ppm}$), ist üblicherweise die Gleichgewichtskonzentration im Wasser sehr gering. Andererseits kann bei der Lachgasproduktion durch die Aktivität von Bakterien im Belebungsbecken ziemlich schnell zur Übersättigung kommen, falls es nicht durch die Turbulenz (z.B. Belüftung) ausgestrippt wird. Unter solchen Bedingungen, wenn die Entweichung des gasförmigen N_2O ins Luft nicht ermöglicht wird, steigt die Lachgaskonzentration im Abwasser, und somit auch im Schlamm, markant. So wurden in einem denitrifizierenden Belebungsbecken einer Kläranlage sogar 10 mal höhere Werte der Lachgaskonzentrationen gemessen, als es der Sättigungskonzentration in der Atmosphäre entspricht (Schulthess & Gujer, 1996)¹⁸. Deshalb wird es immer wieder darauf hingewiesen, dass sowohl die Messung der Lachgaskonzentrationen in der Abluft als auch in der flüssigen Phase notwendig ist, um aussagekräftige Schlussfolgerungen über die Herkunft von N_2O treffen zu können.

¹⁸ v. Schulthess R., Gujer W. (1996): *Release of nitrous oxide (N_2O) from denitrifying activated sludge: verification and application of a mathematical model*. *Wat. Res.* 30(3), 521-530

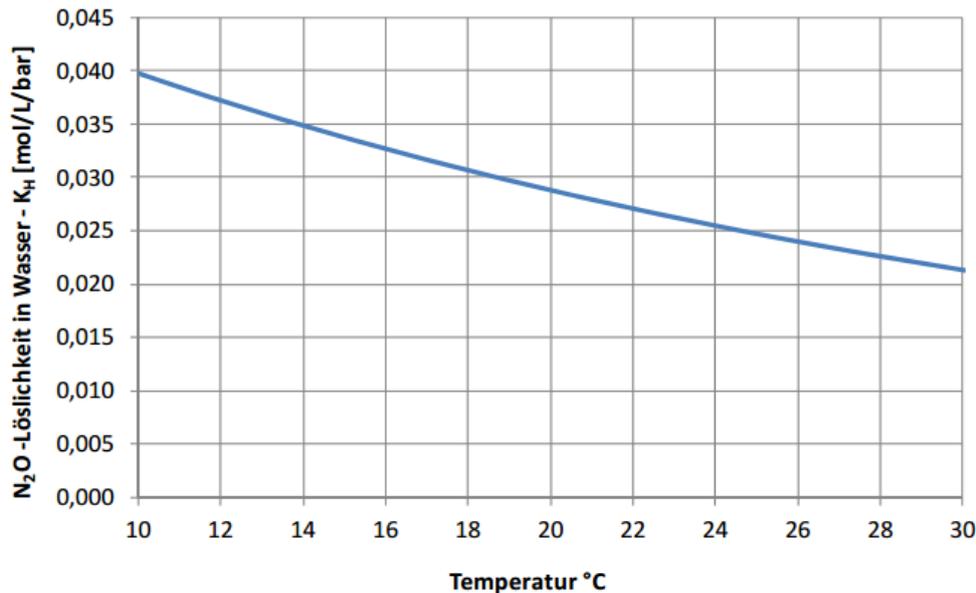


Abbildung 2: Löslichkeit von Lachgas im Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur (ReLaKO Studie, 2015)

3.1. Betriebliche Einflussfaktoren auf die biologischen Abwasserreinigungsprozesse

Der Ablauf der biologischen Abwasserreinigungsstufe, bzw. jedes einzelnen biologischen Prozesses, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Für die Stickstoffelimination ist der optimale Ablauf sowohl der Nitrifikation als auch der Denitrifikation fundamental. Diese natürlichen Reaktionen müssen aber durch passende technische Maßnahmen auf Kläranlagen intensiviert werden, um den ganzen Ablaufprozess zu beschleunigen und das Volumen des Belebungsbeckens möglichst klein zu halten. Weiterhin gibt es bestimmte Aufforderungen, die dabei durchgezogen werden sollen (Michalski, 2006)¹⁹:

- Erhaltung der gewißen Belebtschlammkonzentration im Belebungsbecken (durch Schlammrückführung aus dem Nachklärbecken)
- Einstellung des gewißen Schlammalters (durch die Entnahmehäufigkeit von Überschussschlamm)
- Sicherstellung des notwendigen Sauerstoffeintrags (angemessene Belüftung, abhängig von der Biomassekonzentration im Belebungsbecken, der Abwasserbelastung etc.)

¹⁹ Michalski, N. (2004): *Systematische Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren auf den Sauerstoffeintrag*. FH Braunschweig/Wolfenbüttel: Fachbereich Versorgungstechnik. 4

- Ausreichende Durchmischung des Belebtschlammes, um eine optimale Interaktion zwischen Bakterien, Sauerstoff und Substrat zu ermöglichen
- Ausreichende Belastungsverhältnisse im Zulauf zur Kläranlage (bei der Denitrifikation ist das N/CSB-Verhältnis besonders bedeutsam)
- Abwesenheit von Gift- und Hemmstoffen

Einflussfaktoren können auf verschiedenen Ebenen betrachtet werden. So werden sie im folgenden Abschnitt zu unterschiedlichen biologischen Reinigungsprozessen zugeordnet.

3.1.1. Einflussfaktoren auf die Nitrifikation

Sauerstoffkonzentration:

Nach dem heutigen Stand des Wissens nimmt die Lachgasproduktion aus nitrifizierenden Bakterien bei niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen zu. Der Einfluss von Sauerstoffkonzentration wurde in mehreren wissenschaftlichen Arbeiten festgestellt. Laut den Studien von *Goreau et al. (1980)* und *Kishida et al. (2004)*²⁰, wenn die Sauerstoffkonzentration niedrig ist, kommt es zu einer Erhöhung der Lachgasproduktion vorwiegend durch den schon erwähnten Prozess der Nitrifikanten-Denitrifikation. Manche AOB-Gattungen (z. B. *Nitrosomonas europaea*) sind in der Lage bei limitierten Sauerstoffkonzentrationen Nitrit (NO_2^-) als Elektronenakzeptor zu verwenden und zu Lachgas zu reduzieren. Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen auch *Tallec et al. (2008)*²¹, als sie das Verhalten der nitrifizierenden und denitrifizierenden Schlämme in Batchversuchen beobachtet haben. Eine der Schlussfolgerungen war, dass bei der O_2 -Konzentration im Bereich von 0,2 bis 1,1 mg O_2/L etwa 50-64 % des Lachgases während der Nitrifikation freigesetzt wurde, wobei die höchste emittierte N_2O -Fracht bei Konzentration von 1 mg O_2/L beobachtet wurde. Darüber hinaus sind *Tallec et al. (2008)* draufgekommen, dass durch die Sauerstoffkonzentrationen < 1 mg O_2/L eher eine Einschränkung der AOB-Aktivität hervorgerufen wird. Als Folge nimmt dann auch die Lachgasproduktion ab. Ähnliche Aussagen wurden auch bei Untersuchungen an größeren nitrifizierenden Belebungsbecken getroffen. Die Ergebnisse waren gleich wie die von *Tallec et al. (2008)*, wobei die höchste emittierte N_2O -Fracht bei der Konzentration von ~ 1 mg O_2/L gemessen wurde. Überdies

²⁰ Kishida N., Kim J. H., Kimochi Y. et al. (2004): *Effect of C/N ratio on nitrous oxide emission from swine wastewater treatment process. Wat. Sci. Tech.* 49(5-6), 359-371

²¹ Tallec G., Garnier J. et al. (2008): *Nitrous oxide emissions from denitrifying activated sludge of urban wastewater treatment plants, under anoxia and low oxygenation. Bioresour. Tech.* 99(7), 2200-2209

haben sie auch festgestellt, dass bei einer Reduktion der Sauerstoffkonzentration von 2 auf 1-1,5 mg O₂/L zur Verdoppelung der N₂O-Emissionsrate (kg N₂O-N/h) kommt (Aboobakar *et al.*, 2012)²².

Nitrit:

Nitrit wurde auch durch mehrere wissenschaftlichen Untersuchungen als einer der Einflussfaktoren auf die Lachgasemissionen während der Nitrifikation identifiziert. Hierbei wird wieder auf die Nitrifikanten-Denitrifikation, bzw. auf den Zusammenhang zwischen der Ammonium-Oxidation und der Nitrit-Reduktion hingewiesen. Einige Untersuchungen haben gezeigt, dass die Anwesenheit von Nitrit (10 bis 20 mg NO₂-N/L) unter aeroben Bedingungen die Lachgasakkumulierung anregen kann (Gejlsbjerg *et al.*, 1998)²³. Der Einfluss von Nitrit auf die Lachgasakkumulierung wird auch durch die Temperatursteigerung verstärkt (Wunderlin *et al.*, 2013)²⁴.

Schlammalter:

Nitrifizierende Bakterien vermehren sich langsam, weshalb eine Verringerung des aeroben Schlammalters besonderen Einfluss auf die Lachgasproduktion haben kann. Hanaki *et al.* (1992)²⁵ stellten in ihren Versuchen fest, dass ein Schlammalter < 10 Tage eine Erhöhung der Lachgasemissionen verursachen kann. Wenn auf einer Kläranlage das aerobe Schlammalter durch Reduktion des anoxischen Beckenvolumens erhöht wird, kann auch der Prozess der Denitrifikation kinetisch limitiert werden und zur Lachgasakkumulierung führen.

Ammoniumkonzentration:

Durch verschiedene Laborversuche wurde bestätigt, dass unter Bedingungen mit vermehrten ammonium-oxidierenden Bakterien fast eine exponentielle Wechselwirkung zwischen der Ammonium-Oxidationsrate und der Lachgas-Produktionsrate beobachtet werden kann (Law

²² Aboobakar, A.; Cartmell, E. *et al.* (2012): *Nitrous oxide emissions and dissolved oxygen profiling in a full-scale nitrifying activated sludge treatment plant*. *Water Research*. 47 (2), 524-534

²³ Gejlsbjerg B., Frette L., Westermann P. (1998): *Dynamics of N₂O production from activated sludge*. *Water Research*, 32(7), 2113-2121, zitiert in ReLaKO Studie (2015)

²⁴ Wunderlin, P., Lehmann, M. F. *et al.* (2013): *Isotope Signatures of N₂O in a mixed microbial population system: constrains on N₂O producing pathways in wastewater treatment*. *Environ. Sci. Technol.* 47, 1339-1348, zitiert in ReLaKO Studie (2015)

²⁵ Hanaki K. Hong Z., Matsuo T. (1992): *Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater*. *Wat. Sci. Technol.* 26 (5-6), 1027-1036

et al., 2012)²⁶. Weiterhin haben *Kampschreuer et al.* (2008)²⁷ in ihrer Studie festgestellt, dass allerdings die Anwesenheit von NH_4^+ -Ionen die Lachgasproduktion anregt. So kann die hohe Ammoniumkonzentration mit gleichzeitiger niedrigen Nitritkonzentration bei einer hohen AOB-Aktivität, indem sich Hydroxylamin akkumuliert, die Lachgasproduktion intensivieren (*Wunderlin et al.*, 2012)²⁸. Eine angereicherte, doch kurzfristige emittierte N_2O -Fracht wurde besonders bei der Übergangsphase von anoxischen zu aeroben Bedingungen beobachtet (*Yu et al.*, 2010)²⁹. Außerdem untersuchten *Wunderlin et al.* (2013) den Belebtschlamm im Labormaßstab mittels spezieller Isotopensignatur-Methode und kamen daraufhin, dass bei Sauerstoffkonzentrationen $> 10 \text{ mg O}_2/\text{L}$ und Ammoniumkonzentrationen $> 10 \text{ mg NH}_4\text{-N/L}$ während der Hydroxylamin-Oxidation bis zu 25 % von Lachgas freigesetzt wurde.

pH-Wert:

Beim Belebungsverfahren beeinflussen sich der mikrobieller Prozess der Nitrifikation und das Kohlensäuregleichgewicht wechselseitig über den pH-Wert. Während der Nitrifikation kommt es zur starken Säureproduktion. Für je mol NH_4^+ werden 2 mol H^+ freigesetzt. Wenn die Säure nicht abgepuffert wird, senkt sie den pH-Wert. Ein niedriger pH-Wert ($< 6,5$) hemmt den richtigen Ablauf der Nitrifikation (siehe Abbildung 3) (*Schönherr*, 2009)³⁰. Die notwendige Pufferung der entstandenen Säuren findet zum Teil über den Prozess der Denitrifikation statt. Für je mol reduziertes Nitrat bzw. Nitrit wird 1 mol Säure (H^+) verbraucht. Aus diesem Grund ist notwendig, die optimale Zusammenwirkung bzw. Bilanz zwischen Nitrifikation und Denitrifikation innerhalb eines Reinigungszyklus auf Kläranlagen einzustellen.

²⁶ Law, Y., Ni, B.-J., Lant, P., Yuan, Z. (2012): *N_2O production rate of an enriched ammonia-oxidising bacteria culture exponentially correlates to its ammonia oxidation rate.* *Water Research*, 46, 3409-3419

²⁷ Kampschreuer, M. J. et al. (2008): *Effect of dynamic process conditions on nitrogen oxides emission from a nitrifying culture.* *Environ. Sci. Technol.* 42, 429-435

²⁸ Wunderlin, P.; Mohn, J. et al. (2012): *Mechanisms on N_2O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions.* *Water Research*, 46, 1027-1037

²⁹ Yu, R.; Kampschreuer, M. J. et al. (2010). *Environ. Sci. Technol.* 44, 1313-1319

³⁰ Schönherr, F. (2009): *Halbtechnische Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation beim Belebungsverfahren in Abhängigkeit des Kohlensäuresystems.* München: Univ. der Bundeswehr. Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen. Dissertation. 49-50, 142-143, 161-163

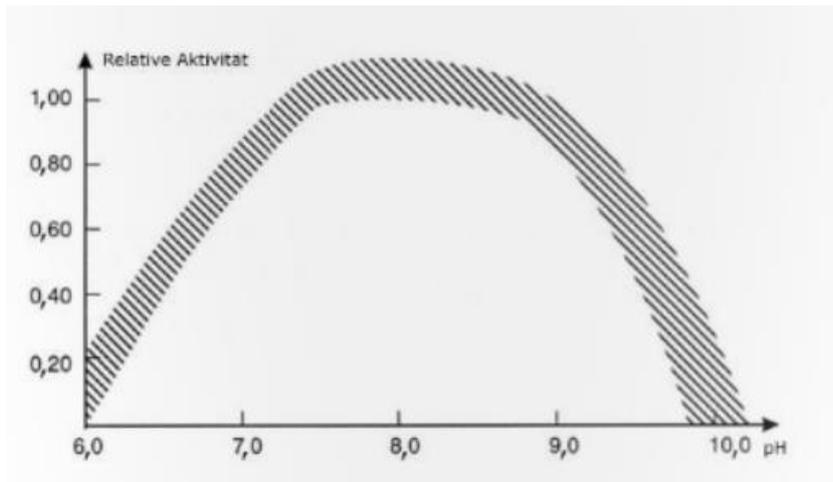


Abbildung 3: Einfluss des pH-Wertes auf den Prozess der Nitrifikation (Schönherr, 2009)

Law et al. (2011)³¹ haben in ihren Laborversuchen festgestellt, dass die höheren pH-Werte signifikant zur Steigerung der emittierten N₂O-Fracht führen können. Die pH-Werte zwischen 6,0 und 8,5 wurden untersucht, wobei die niedrigste spezifische N₂O-Produktion im pH-Bereich zwischen 6,0 und 7,0 gemessen wurde. Mit der Erhöhung des pH-Wertes ist auch die Lachgasproduktion gestiegen. Das emittierte N₂O hat einen maximalen Wert bei pH = 8,0 erreicht. Weiterhin hat der pH-Wert einen direkten Einfluss auf die Ammoniakkonzentration. Ammoniak stellt wiederum das Substrat für die ammonium-oxidierende Bakterien dar. Die erhöhte Aktivität der ammonium-oxidierenden Bakterien fördert die N₂O-Emission. Erhaltung des pH-Wertes im Bereich zwischen 6,4 und 7,0 kann die N₂O-Produktion während der Nitrifikation verringern.

Temperatur:

Bei den Prozessen der biologischen Abwasserreinigung kommen die Abwassertemperaturen über 22 °C in der Regel nicht vor. Deshalb kann der Temperatureinfluss auf die mikrobiologischen Reaktionen vereinfacht mittels einer Exponentialfunktion beschrieben werden (siehe Abbildung 4) (Schönherr, 2009):

$$f(T) = e^{\kappa \cdot (T-20)}$$

³¹ Law, Y.; Lant, P.; Yuan, Z. (2011): *The effect of pH on N₂O production under aerobic conditions in a partial nitrification system*. *Water Research*, 45, 5934-5944

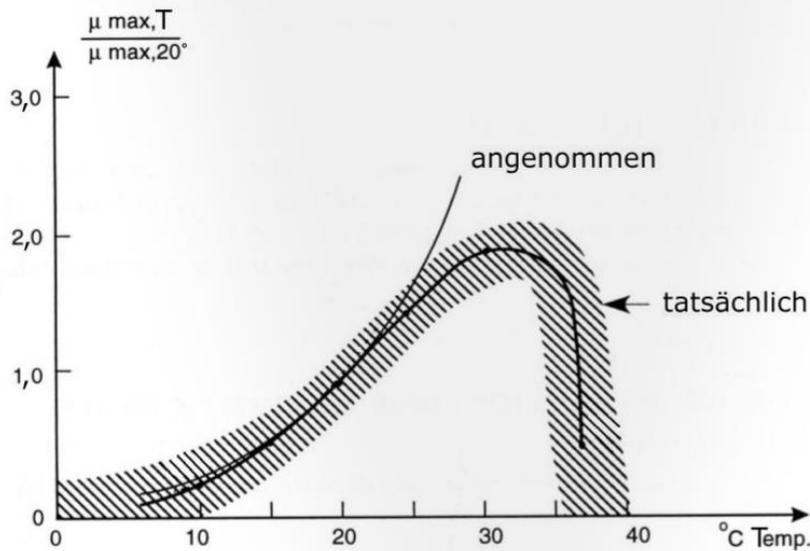


Abbildung 4: Einfluss der Temperatur auf den Prozess der Nitrifikation (Schönherr, 2009)

Hinsichtlich der Lachgasemissionen aus dem Belebungsbecken während der Nitrifikation haben Helmer-Madhok, 2004³² darauf hingedeutet, dass bei Temperaturen $> 25\text{ °C}$ Ammonium deutlich schneller als Nitrit oxidiert wurde. Dadurch kann zur weiteren Akkumulierung von Nitrit im Belebungsbecken kommen, was auch eine Verstärkung der Lachgasemissionen verursachen kann (Gejlsbjerg *et al.*, 1998)³³. Der Einfluss von niedrigen Temperaturen auf die Lachgasemissionen im Zuge der Nitrifikation wird hingegen bis heute noch nicht eindeutig erfasst.

3.1.2. Einflussfaktoren auf die Denitrifikation

Sauerstoffkonzentration:

Es ist allgemein bekannt, dass die Denitrifikation unter anoxischen Bedingungen abläuft. Also der ideale Reaktionsablauf setzt die Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff voraus. In Bezug auf die Lachgasemission ist wichtig darauf hinzuweisen, dass das Enzym N_2O -Reduktase (verantwortlich für die Lachgasreduktion, siehe Kapitel 2.2.2) sehr empfindlich gegenüber

³² Helmer-Madhok C. (2004): *Stickstoffelimination in Kläranlagen – Bewährte und neue Wege*. Hochschulschriften zur Nachhaltigkeit, Ökon Verlag, München

³³ Gejlsbjerg B., Frette L., Westermann P. (1998): *Dynamics of N_2O production from activated sludge*. *Water Research*, 32(7), 2113-2121

Sauerstoff ist (Bonin et al., 1989; Schulthess et al., 1994³⁴). Fernerhin haben mehrere Autoren durch ihre Studien untersucht, wie sich die Lachgasemissionen mit einer zunehmenden Sauerstoffkonzentration während der Denitrifikation intensivieren, wobei die Konzentrationen im Bereich von 0,3 bis 1 mg O₂/L als äußerst anregend identifiziert wurden (z.B. Tallec et al., 2008; Schulthess et al., 1994).

Nitrit:

Der Einfluss von Nitrit wurde bei der Denitrifikation durch zahlreiche Studien ausführlich untersucht, wobei grundsätzlich die Korrelation zwischen der Nitrit-Akkumulierung und der Steigerung der emittierten N₂O-Fracht festgestellt wurde (Schulthess et al., 1994; Gejlsbjerg et al., 1998, Wicht, 1996³⁵). Unter der Annahme, dass sich der Belebtschlamm an die Denitrifikationsbedingungen optimal adaptiert hat und organisches Substrat im Überschuss gegeben ist, kann der Anstieg der Nitritkonzentration (> 10 mg N/L) die Akkumulierung von Stickstoffmonoxid (NO) und Lachgas (N₂O) hervorrufen. Stickstoffmonoxid kann durch die Hemmung der Denitrifikationsenzyme wiederum zur N₂O-Akkumulierung beitragen (Schulthess, 1994). Auch Nitrit wurde durch manchen Untersuchungen als hemmend für das Enzym N₂O-Reduktase identifiziert (Wicht, 1996; Schulthess et al., 1996³⁶). Vor allem soll auch die salpetrige Säure (HNO₂) für die Hemmung der Denitrifikation verantwortlich sein, da die Hemmwirkung vom pH-Wert abhängt. Aus diesem Grund sind die pH-Werte < 7 im Belebungsbecken zu vermeiden, damit die Lachgasemissionen während der Denitrifikation eher gering bleiben.

Art der CSB-Quelle und N/CSB-Verhältnis:

Der ungehinderte Ablauf der Denitrifikation hängt neben O₂-Konzentration und verfügbarem Substrat (Nitrat und Nitrit) auch von der Verfügbarkeit an organischer Kohlenstoffquelle (CSB-Quelle) ab. Bei limitiertem Vorhanden von Substrat kann der Prozess der Denitrifikation nicht vollständig ablaufen, was die Akkumulierung von Zwischenprodukten, wie z. B. NO₂, NO₃ und auch N₂O, zur Folge hat. Durch Untersuchungen im Labor wurde

³⁴ v. Schulthess R., Wild D., Gujer W. (1994): *Nitric and nitrous oxides from denitrifying sludge at low oxygen concentration*. *Wat. Sci. Tech.* 30(6), 123-132

³⁵ Wicht H. (1996): *N₂O-Emissionen durch den Betrieb biologischer Kläranlagen*. Dissertation, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Fakultät für Architektur, Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften, TU Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Heft 58

³⁶ v. Schulthess R., Gujer W. (1996): *Release of nitrous oxide (N₂O) from denitrifying activated sludge: verification and application of a mathematical model*. *Wat. Res.* 30(3), 521-530, zitiert in ReLaKO Studie (2015)

beobachtet, wie die Lachgasproduktion gegen Ende der Denitrifikationsphase zunimmt, als die Bakterien am Ende kein verfügbares Substrat mehr hatten (Itokawa *et al.*, 2001). Demzufolge haben die Bakterien das gespeicherte Substrat als notwendige CSB-Quelle verwendet (endogene Denitrifikation). Das weist darauf hin, dass auch die Art der CSB-Quelle eine Rolle spielt und das Ausmaß des freigesetzten Lachgases halbwegs bestimmt.

Die Bedeutung der organischen Kohlenstoffquelle wurde auch durch mehrere Versuchen im Labor festgestellt. Dabei wird vor allem auch auf die Form der Kohlenstoffverbindungen hingedeutet. Eine Erhöhung der Lachgasproduktion während der Denitrifikation wurde beim Vorhandensein von leicht abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen beobachtet (z.B. Schulthess *et al.*, 1995³⁷). Weiterhin haben Adouani *et al.* (2010)³⁸ in ihren Laborversuchen den Einfluss von Art der Kohlenstoffquelle auf die Lachgasemissionen untersucht. Dabei wurden drei verschiedene Kohlenstoffquellen verwendet: Ethanol und Acetat als Verbindungen mit kurzer Kohlenstoffkette und eine Mischung aus Ethanol und Acetat und zwei Verbindungen mit langen Kohlenstoffketten. Die Ergebnisse der Untersuchung haben gezeigt, dass bei der Zugabe von Acetaten (als CSB-Quelle) die höchste emittierte N₂O-Fracht gemessen wurde. Dabei wurde auch der Einfluss der NO₂- und NO-Akkumulierung bedeutsam, weil sie ebenfalls eine erhöhte Lachgasemission bewirken können.

Die Intensität der Lachgasemissionen während der Denitrifikation wird auch durch das N/CSB-Verhältnis stark beeinflusst. Laut der Studie von Hanaki *et al.* (1992)³⁹ verursachen die N/CSB-Verhältnisse > 0,29 eine gewisse Erhöhung der N₂O-Emissionen. Auch Pan *et al.* (2013)⁴⁰ haben die Einflüsse von externer Kohlenstoffquelle und des N/CSB-Verhältnisses auf die Aktivität der Enzyme und auf die N₂O-Produktion während der Denitrifikation untersucht. Die Ergebnisse ihrer Studie haben gezeigt, dass eine nicht ausbalancierte Übertragung von Elektronen über die Reduktionskette die Akkumulierung von N₂O verursachen kann. Die N₂O-Akkumulierung wird dabei wegen der begrenzten Aktivität der N₂O-Reduktase bewirkt. Weiterhin wurde darauf hingedeutet, dass neben dem Mangel, auch ein Überschuß an CSB im Abwasser eine Konkurrenz um die Elektronen im Laufe der

³⁷ v. Schulthess R., Kühni M., Gujer W. (1994): *Release of nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge. Water Research* 29 (1)

³⁸ Adouani N., Lendormi T. et al. (2010): *Effect of the carbon source on N₂O emissions during biological denitrification. Resources, Conservation and Recycling* 54 (5), 299-302

³⁹ Hanaki K. Hong Z., Matsuo T. (1992): *Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater. Wat. Sci. Technol.* 26 (5-6), 1027-1036

⁴⁰ Pan Y., Ni B.J., Bond P.L et al. (2013): *Electron competition among nitrogen oxides reduction during methanol-utilizing denitrification in wastewater treatment. Water Research* 47 (10), 3273-3281

Kohlenstoffoxidation und damit auch N_2O -Bildung hervorrufen kann. Außerdem hat ihre Studie gezeigt, dass das N/CSB-Verhältnis kein entscheidender Faktor für die N_2O -Akkumulierung bei den untersuchten Bakterien ist. Diese Aussage betrifft die Bakterien, die alle Schritte der Denitrifikation durchführen können, sowohl die Reduktion von Nitrat zu Nitrit, als auch die Reduktion von Nitrit zu elementarem Stickstoff.

Schwefelwasserstoff (H_2S):

*Schönharting et al. (1998)*⁴¹ sowie *Wicht (1996)* haben in ihren Laboruntersuchungen in Batchreaktoren festgestellt, dass Schwefelsauerstoff stark hemmend sowohl auf die N_2O -Reduktase als auch auf die Nitrit- und Nitrat-Reduktase wirkt. Dabei soll hauptsächlich die undissoziierte Form von H_2S hemmend sein, da sich diese Form leichter durch die Zellmembranen durchsetzen kann. Dementsprechend folgt die Abhängigkeit der hemmenden Wirkung durch H_2S von dem pH-Wert.

⁴¹ Schönharting B. et al. (1998): *Release of nitrous oxide (N_2O) from denitrifying activated sludge caused by H_2S containing wastewater: quantification and application of a new mathematical model. Wat. Sci. Tech. 38(1), 237-246*

4. Versuchsanlage und Methoden

4.1. Beschreibung der Versuchsanlage

Die im Labormaßstab betriebene Versuchsanlage für die biologische Abwasserreinigung setzte sich aus einem Belebungsbecken, in dem die biologische Reinigung stattgefunden hat, und aus einem Nachklärbehälter zusammen. Im Nachklärbehälter wurde durch die Sedimentation das gereinigte Abwasser von Belebtschlamm abgetrennt. Die biologische Stickstoffentfernung erfolgte durch intermittierende Denitrifikation, wobei die belüftete Phase (Nitrifikation) und die nicht belüftete Phase (Denitrifikation) zusammen einen Zyklus dargestellt haben. Der Aufbau der verwendeten Versuchsanlage ist in der Abbildung 5 vereinfacht dargestellt. Sie besteht aus:

- einem zylindrischen Belebungsbecken (in der Folge „Reaktor“ genannt) aus Plexiglas mit Schlauchbelüfter auf dem Boden
- einem Deckel für den Reaktor mit senkrechtem Blattrührer
- einem Schlauch mit Trichter am Ende für den Abluftauslass, der in einen Wasserbehälter eingetaucht war (durch diese Wassersperre konnte während der Denitrifikation keine Luft von Außen in den Reaktor eindringen)
- einem Ventil für Regulierung des Luftvolumenstroms bei der belüfteten Phase
- einem Nachklärbehälter
- einer Sauerstoff-Messsonde mit integriertem Temperaturfühler
- einer pH-Messsonde
- eines N_2O -Mikrosensors mit Monometerkonsole (N_2O -Messung in der flüssigen Phase)
- einem N_2O -IR-Spektrometer (N_2O -Messung in der Gasphase) samt dem Gaskühler
- einer Beschickungspumpe
- einem CO_2 -IR-Spektrometer (nur im letzten Versuchsmonat in Funktion)

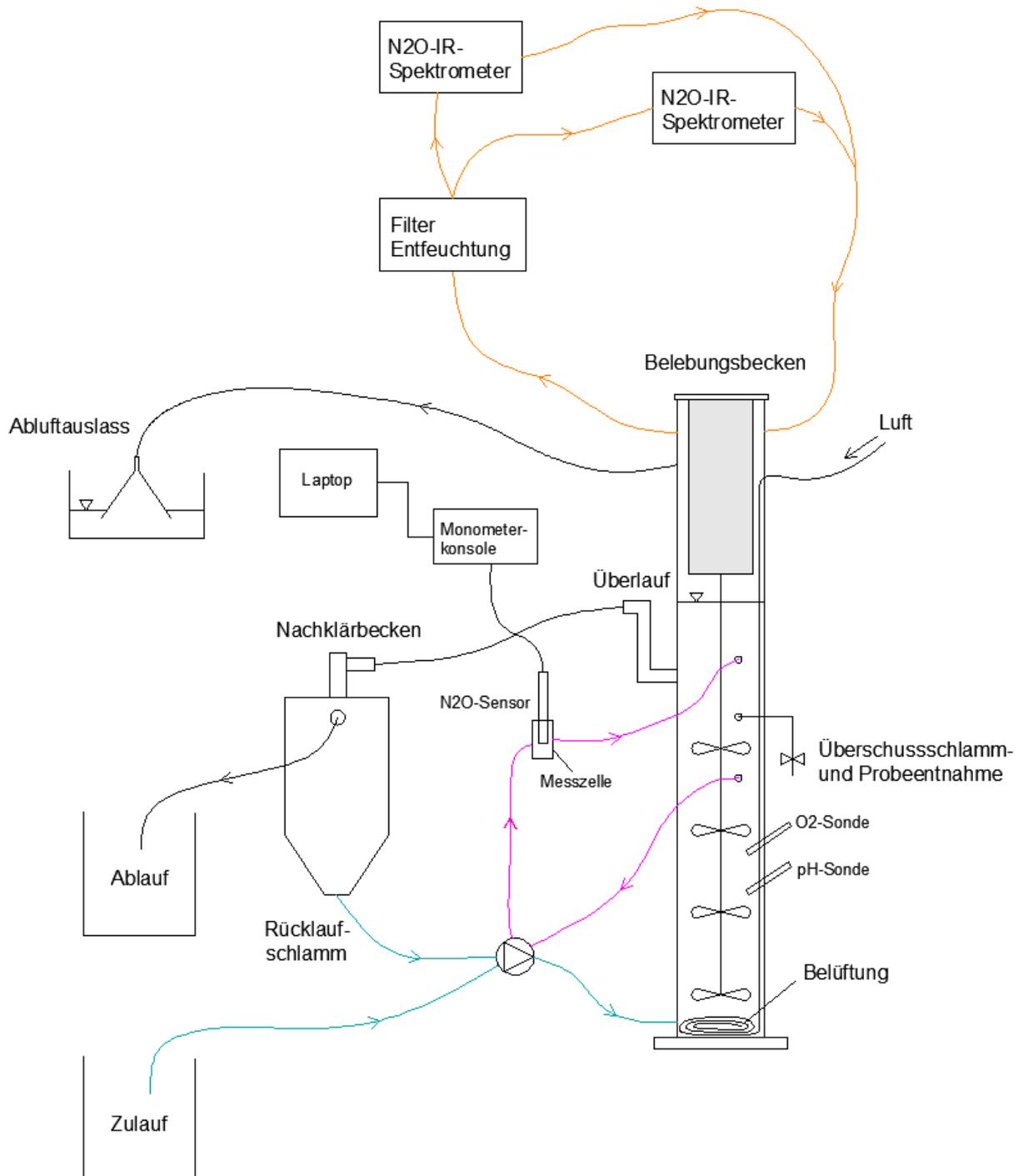


Abbildung 5: Aufbau der Versuchsanlage

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

Die Versuchsanlage wurde konstant mit Rohabwasser beschickt. Das Rohabwasser wurde jede Woche auf der Kläranlage in Klosterneuburg aus dem Ablauf des Vorklärbeckens entnommen und in Behältern zum Labor transportiert. Der konstante Zulauf zum Reaktor im Labor wurde mithilfe einer Pumpe gewährleistet und auf die tägliche Zulaufmenge von 8,6 L/d eingestellt.

Der Reaktor hat einen Innendurchmesser von 15 cm und eine Höhe von 1,1 m. Im Reaktor wurden zwei Messsonden eingesetzt, eine für die Sauerstoff-On-Line-Messung und die andere für die pH-On-Line-Messung. Die Temperatur wurde bei beiden Messsonden On-Line gemessen. Die Parameter im Luftraum des Reaktors (N_2O und CO_2) wurden mit speziellen IR-Spektrometern gemessen. Das CO_2 -IR-Spektrometer wurde erst in letzter Untersuchungsphase für die Kontrolle der Dichtheit des Reaktors verwendet. Die Messung von gelöstem N_2O erfolgte mittels eines N_2O -Mikrosensors in einer externen Messzelle, die über Schläuche an den Reaktor angeschlossen war. Alle diesen Parameter wurden kontinuierlich gemessen. Die abwassercharakteristischen Parameter (CSB, N_{ges} , $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$) wurden händisch nach einem Probennahmeplan erfasst und analytisch im Labor bestimmt.

4.2. Charakteristik und Kennwerte der Versuchsanlage

Dauer der Laborarbeit (Betriebsdauer der Versuchsanlage): 03.11.2017 – 26.02.2018.
Während der Weihnachtszeit (23.12.2017 – 08.01.2018) wurde die Anlage weniger belastet, Q_{ZU} wurde auf ca. 5 L/d verringert und die Belüftungsintensität wurde reduziert.

Geometrie der Anlage

Reaktorvolumen: 13 L (Füllvolumen) + 3,3 L (Luftraum; „Headspace“ Volumen)

Reaktorgeometrie (H x D): 110 x 15 cm

Volumen des Nachklärbehälters: 2,5 L

Beschreibung der Belebung

Verfahrensart der Stickstoffentfernung: intermittierende Denitrifikation

Rücklaufverhältnis: 4 mal Q_{Zulauf}

Schlammalter: 13 Tage

CSB-Raumbelastung: 0,10 – 0,21 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$

TS-Konzentration: 0,6 – 0,9 g/L

Abwassercharakteristik

N/CSB Zulauf: 0,23 – 0,40

4.3. Messmethodik und Messtechnik der Lachgasemissionen

Während der gesamten Betriebszeit der Versuchsanlage wurden die N₂O-Emissionen On-Line gemessen, um die Emissionschwankungen abhängig von der Belastung und den Betriebsbedingungen über einen längeren Zeitraum zu erfassen. Die N₂O-Emissionen wurden sowohl in der flüssigen Phase als auch in der Gasphase kontinuierlich eingefasst. Neben der Lachgas-On-Line-Messungen wurden begleitend die Sauerstoffkonzentration, Wassertemperatur und pH-Wert kontinuierlich gemessen (Datenauflösung: 10 Sekunden). Die Übertragung und Speicherung der On-Line-Messdaten erfolgte über die Messnetzplattform „iTUWmon“ (intelligent information water monitoring networks) (Winkler & Winkelbauer, 2011)⁴². Einer der wichtigsten Vorteile dieser Messnetzplattform ist der gleiche Zeitstempel (gemeinsame Zeitbasis) aller erfassten Messdaten. Auf dieser Weise konnten im Laufe des Betriebs die möglichen Ursachen der höheren emittierten N₂O-Frachten verfolgt und gleichzeitig die Betriebsbedingungen adaptiert werden. Weiterhin hat dies ermöglicht, den Einfluss von Belastungsschwankungen sowie der Betriebsbedingungen auf die Lachgasproduktion und –emission besser zu verstehen. Da während der Denitrifikation der Transportkoeffizient (K_{La}) sehr klein ist, findet die Lachgasemission in die Umgebungsluft zeitlich getrennt von der Lachgasproduktion statt (siehe Kapitel 3). Lachgas, das während der Denitrifikationsphase im Wasser entsteht, wird erst durch die Belüftung während der Nitrifikationsphase in die Luft freigesetzt. Um die Entstehungspfade von Lachgas vollständig zu erfassen, ist es notwendig, die N₂O-Messungen in der Abluft mit den N₂O-Messungen in der flüssigen bzw. gelösten Phase zu ergänzen. Diese Ergänzung mit der On-Line-Messung der gelösten Lachgaskonzentration im Belebtschlamm ist besonders während der unbelüfteten Phase (Denitrifikation) von Bedeutung, da eben in dieser Phase eine N₂O-Akkumulierung stattfinden kann. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde für die kontinuierliche Bestimmung von gelöstem Lachgas im Reaktor bzw. Belebtschlamm ein N₂O-Mikrosensor (Unisense)

⁴² Winkler S., Winkelbauer A. (2011): *iTUWmon – Intelligentes Framework zur Extraktion von Information aus Messdaten der Wasserwirtschaft*

verwendet. Dabei war vorteilhaft, dass On-Line-Messung im Belebtschlamm parallel zur On-Line-Messung in der Gasphase erfolgen konnte. Die On-Line-Messwerte des N_2O -Mikrosensors wurden über einen zweiten Laptop (nicht über iTUWmon) gespeichert (Datenauflösung: 10 Sekunden).

Ein weiterer wichtiger Aspekt neben dem Monitoring und der Messung war die Regelung der Belüftung, bzw. der Dauer der Belüftung und der Pause zwischen zwei Belüftungsintervallen, je nach Bedarf. Zu diesem Zweck wurde in der Programmierumgebung von Siemens „LOGO! Soft Comfort“ ein eigenes Programm erstellt. Jeder durchgeführte Regelungs- bzw. Änderungsvorgang betreffend Belüftungsintervall wird im Kapitel 5 im Zuge jeder Untersuchungsphase beschrieben.

In den nächsten Abschnitten werden die verwendeten Messmethoden und –geräten für die Bestimmung der Lachgasemissionen, bzw. der Lachgaskonzentrationen sowohl in der Gasphase als auch in der flüssigen Phase, näher gebracht.

4.3.1. Messung in der Gasphase über IR-Spektroskopie

Lachgas-On-Line-Messung in der Abluft erfolgte über das NDIR-Messprinzip („Nicht Dispersive Infrarot“). Das Gasgemisch, das sich innerhalb vom Reaktor bildete, wurde kontinuierlich durch einen Schlauch mit Hilfe einer Pumpe eingesaugt und durch die Infrarot (IR)-Messzelle durchgeleitet. Danach wurde das Gas zurück zum Reaktor gefördert, womit ein geschlossener Gaskreislauf erhalten wurde, um während der nicht belüfteten Phasen den Druck im Headspace des Reaktors konstant zu halten (siehe Abbildung 5). In der IR-Messzelle findet der tatsächliche Messvorgang statt, indem die Absorption von Wärmestrahlung durch die Kinetik der Atombindungen des Gases gemessen wird. Der IR-Lichtstrahl aus einer Quelle wird durch eine Messzelle bis zum Detektor geschickt. Falls in erfasstem Gasgemisch ein Gas, das im Infrarotbereich optisch aktiv ist, vorliegt, kommt zu einer Abschwächung des IR-Lichtes. Gerade diese Abschwächung kann durch den Detektor am anderen Ende der Messzelle gemessen werden. Das Wahrnehmen der Absorptionsbanden geht mit optischen Interferenzfiltern vor. Die technischen und physikalischen Leistungsfähigkeiten des IR-Spektrometers können nicht endlos klein angelegt werden, weshalb einzelne Gase in einem niedrigen Konzentrationsbereich sehr schwierig zu unterscheiden sind. Auf Grund dieser technischen Beschränkung, können auch geringe Lachgaskonzentrationen mit dem IR-Spektrometer sehr schwer erkannt und gemessen

werden, wenn eine hohe CO₂-Konzentration gegeben ist. Bei niedrigen Lachgaskonzentrationen muss man nämlich die Querempfindlichkeit von CO₂ berücksichtigen, das sie sich bei der NDIR-Spektroskopie nicht ganz vermeiden lässt. Beim Spektrometer Thermo Modell 46i wurde ein Korrekturfaktor von 0,13 ppmv N₂O pro % vol. CO₂ festgestellt (*ReLaKO Studie, 2015*)⁴³. Während der letzten zwei Untersuchungsmonate wurde auch das CO₂-IR-Spektrometer für die Messung der CO₂-Konzentration verwendet. Da in der Regel nur 0 bis 1 % vol. CO₂ in der Abluft aus dem Reaktor gemessen wurde, kann die N₂O-Konzentration um maximal 0,13 ppmv überschätzt werden.

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde das Gerät Thermo Modell 46i eingesetzt (siehe Abbildung 6). Das Gerät wurde vor dem Beginn der Messungen kalibriert. Laut technischen Angaben des Herstellers liegt der Messbereich beim angewendeten Gerät zwischen 0 und 50 ppmv, wobei die Nachweisgrenze bei 0,02 ppmv und die Basisliniendrift bei kleiner als 0,05 ppmv/24h ist. Die Umwandlung der Messsignale des Gerätes in die iTUWmon-Plattform erfolgte über zwei getrennte Messkanäle, wobei ein die Messwerte für die N₂O-Konzentrationen kleiner als 5 ppm (Parameter „N2O_low“ als Messergebnis) und der andere die Messwerte bis 50 ppm (Parameter „N2O_high“ als Messergebnis) überträgt. Der Messkanal, der auch die höheren N₂O-Konzentrationen (bis 50 ppm) überträgt, weist eine höhere Ungenauigkeit bei den Konzentrationen unter 5 ppm. Mit beiden Messkanälen sind daher sowohl die Konzentrationen < 5 ppm, als auch die Konzentrationen von 5 ppm bis 50 ppm mit einer erhöhten Genauigkeit erfassbar. Eine Messung der N₂O-Konzentration über 50 ppm wäre durch die Verdünnung der Abluft möglich. Da die Verdünnung nicht automatisch, sondern nur manuell eingeschaltet werden kann, war im Laufe der vorliegenden Untersuchungen bei stark schwankenden N₂O-Gasgehalten nicht möglich, Messwerte über 50 ppm zu messen.

Die Leistung der Pumpe des Gasaufbereitungssystems betrug 120 L/h, d.h. die Abluft aus dem Reaktor wurde mit einem Luftdurchsatz von 120 L/h im Kreislauf durch die Pumpe und Messgeräte gefördert. Das N₂O-IR-Spektrometer hat eine eigene Pumpe mit einem Luftdurchsatz von 60 L/h. Die restlichen 60 L/h werden zum CO₂-IR-Spektrometer geschickt. Auf Grund der kleinen Volumina der Schläuche bis in die Messzellen des IR-Spektrometers und des hohen Luftdurchsatzes war es möglich, die Änderungen des N₂O- und CO₂-

⁴³ ReLaKO Studie (2015): *Reduktionspotential bei den Lachgasemissionen aus Kläranlagen durch Optimierung des Betriebs*. Wien: BMLFUW. 56-58

Konzentration im Luftraum (Headspace) des Reaktors fast im aktuellen Tempo zu messen. Darüberhinaus bewirkte die Rezirkulierung des Abluftvolumenstromes, nach der Messung zurück in den Reaktor, eine vorteilhafte Durchmischung des Headspace-Volumens (gerechnete Austauschzeit: ca. 1,6 Minuten).



Abbildung 6: IR-N₂O-Spektrometer Thermo Modell 46i

Das Schutz des Messgerätes vor möglicher Beschädigung durch Staub und Feuchtigkeit ist durchaus nötig, besonders beim längeren Betrieb der Anlage. Um die IR-Zelle zu bewahren, muss vorerst die Abluft aus dem Reaktor entsprechend behandelt werden. Darum wurden die Abluftgase, bevor sie durch das IR-Spektrometer gefördert wurden, durch einen Gaskühler gepumpt (siehe Abbildung 7). Der Gaskühler ist mit einem Jet-Stream Wärmetauscher eingerichtet. So wurde die Abkühlung (auf +5 °C) und Entfeuchtung der Abluft unabhängig von der Umgebungstemperatur ermöglicht. Das Kondesat wurde mittels einer Schlauchpumpe aus dem Gaskühler herausgenommen.



Abbildung 7: Gasaufbereitungssystem für das IR-Spektrometer Thermo Modell 46i

4.3.2. Messung in der flüssigen Phase mit N₂O-Mikrosensor

Wie schon im Kapitel 4.3 erwähnt, können die Lachgasproduktion und –emission räumlich (falls Nitrifikations- und Denitrifikationsbecken separat errichtet sind) und zeitlich getrennt voneinander stattfinden. Im Rahmen dieser Diplomarbeit betriebene Versuchsanlage besteht aus einem Reaktor, in dem sowohl die Nitrifikation als auch die Denitrifikation zyklisch stattfinden. Deshalb handelt es sich hier nur um die zeitlich getrennt ablaufenden Prozesse. Um die N₂O-Entstehungspfade im Reaktor (Belebungsbecken) zu identifizieren, ist es erforderlich, die Messungen in der Gasphase mit den Messungen in der flüssigen Phase zu ergänzen. Das ist besonders während der nicht belüfteten Phase (Denitrifikationsphase) wichtig, da bei der Denitrifikation der Transportkoeffizient (k_{LA}) wesentlich kleiner ist als bei der Nitrifikation. Während der Denitrifikationsphase kommt es zu fast keiner oder einer sehr langsamen Änderung des Lachgasgehaltes im Luftraum, und somit kann die Akkumulierung von Lachgas im Belebtschlamm nur eingeschränkt bzw. zeitverzögert erfasst werden. Mittels N₂O-Mikrosensors werden die On-Line-Messungen in der flüssigen Phase durchgeführt, um diese mangelnden Informationen zu ergänzen und ein besseres Verständnis über die Entstehungs- und Abbaupfade von Lachgas zu erlangen.

Die Messungen wurden mit einem elektrochemischen und amperometrischen Mikrosensor (N₂O-R Nitrous Microsensor + Multimeter Amplifier, Firma Unisense A/S) durchgeführt (siehe Abbildung 8). Der Mikrosensor funktioniert nach dem Clark-Prinzip (ähnliche Funktionsweise ist bei den amperometrischen Sauerstoffsonden). Das Messprinzip erfolgt über eine mit dem Elektrolyt gefüllte Messzelle. In dem Elektrolyt innerhalb der Messzelle befinden sich eine Arbeitselektrode (Kathode) und eine Gegenelektrode (Anode). Der Messvorgang erfolgt, indem das vorhandene N₂O durch den Verbrauch von Elektrolyt und Strom an der Arbeitselektrode (Kathode) durch die chemische Reaktion umgesetzt wird. Die Schlussfolgerung über die vorhandene N₂O-Konzentration lässt sich anhand der linearen Abhängigkeit des Stromverbrauches von dem N₂O-Partialdruck vollziehen, somit kann die N₂O-Konzentration quantifiziert und erhoben werden. Dabei ist erforderlich die Polarisationsspannung von -800 mV einzustellen, was durch eine externe Spannungsquelle ermöglicht wird. Der Mikrosensor ist mit einem sehr sensiblen Amperometer (Strommessgerät) vereinigt. Der Sensor muss natürlich vor der Messung kalibriert werden. Auf Grund der erhaltenen Kalibrationskurve können dann die gemessenen Werte (in mV) in die tatsächlichen N₂O-Konzentrationen (in mg/L) umgerechnet werden. Um die Aussagekraft

des Mikrosensors zu erhalten und die mehr oder weniger präzise Messung zu gewährleisten, wird empfohlen, den N_2O -Mikrosensor regelmäßig zu kalibrieren.



Abbildung 8: N_2O -Mikrosensor und Monometerkonsole

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde die Kalibration des N_2O -Mikrosensors 4 mal gemacht, um den Zustand des Mikrosensors zu überprüfen. Hierfür wurde im Labor ein Glastopf mit dem Leitungswasser gefüllt und der N_2O -Mikrosensor wurde in den Glastopf eingetaucht. Der Glastopf wurde dann dicht verschlossen, um die mögliche Kontamination durch Außenluft zu vermeiden, und auf einen Magnetrührer hingestellt. Beiläufig wurde die N_2O -Standardlösung in einer Glaseprouvette vorbereitet, indem ca. 10 mL Wasser 5 Minuten lang mit 100%er N_2O -Prüfgas belüftet wurden. Danach wurden aus der vorbereiteten Stammlösung die bestimmten Lösungsmengen mit einer Pipette entnommen und direkt in den Glastopf zeitlichen Abständen dosiert. Somit wurden in zeitlichen Abständen (etwa alle 3 Minuten) verschiedene Konzentrationen in dem Kalibrationstopf eingestellt. Die Flüssigkeit im Glastopf wurde während der Kalibration kontinuierlich mit dem Magnetrührer gemischt. Bei jeder eingestellten Konzentration hat sich bestimmtes Signal an der Monometerkonsole gegeben. Dementsprechend wurde die 5-Punkt-Kalibrationskurve erstellt. In der Abbildung 9 sind die Kalibrationskurven der durchgeführten Kalibrationen angezeigt. Es wurde versucht, die Kalibration bei der gleichen Temperatur wie im Reaktor durchzuführen.

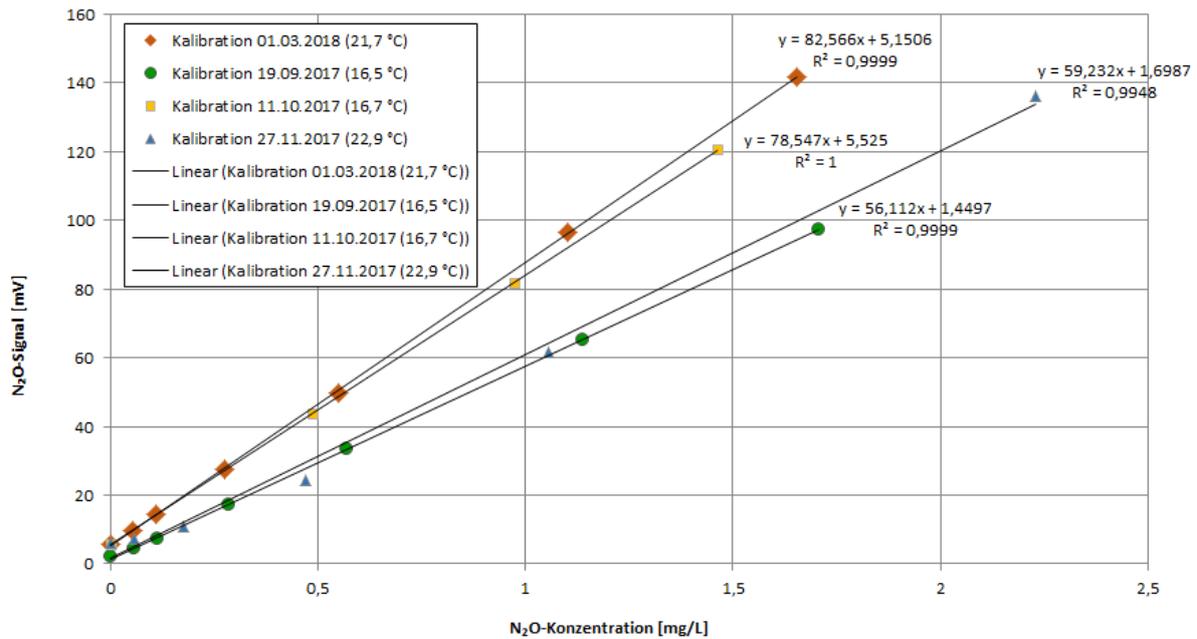


Abbildung 9: Kalibrationskurven des N₂O-Sensors

Laut Hersteller ist eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Signal des Mikrosensors und dem N₂O-Partialdruck im Bereich von 0 bis 2,5 % N₂O (0-500 μM N₂O) gegeben. Die Nachweisgrenze ist bei 0,1 μM (4,4 μg N₂O/L). Weitere Eigenschaft des Mikrosensors samt Kabel ist natürlich die Wasserdichtheit, die das Eintauchen des Sensors und des Kabels in das Messmedium ermöglicht. Die Ansprechzeit des N₂O-Sensors ist kleiner als 45 Sekunden.

Der N₂O-Sensor ist mit einer 0,1 mm dünnen Schicht aus 2 M Ascorbat-Salz (pH 12) umhüllt, mit dem Zweck, den Einfluss von gelöstem Sauerstoff auf das Messsignal gering zu halten. Im Laufe der Zeit kann auf der Oberfläche der Kathode trotzdem zur Bildung einer oxidierten Außenschicht kommen, was aber durch eine regelmäßige Preactivation-Prozedur vor dem regelrechten Polarisationsverfahren beseitigt werden kann. Preactivation ist eigentlich eine 30 Minuten lange Polarisation auf -1300 mV. Danach erfolgt die Polarisation auf -800 mV, was für eine ordnungsgemäße Funktion erforderlich ist. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde Ende November eine Preactivation-Prozedur durchgeführt.

Nach Angaben des Herstellers bestehen auch weitere Querempfindlichkeiten, die durch Stickstoffmonoxid (NO) und Schwefelwasserstoff (H₂S) hervorgerufen werden können. Normalerweise sind die vorhandenen H₂S-Konzentrationen im Belebungsbecken einer Kläranlage eher gering, weshalb ihr Einfluss auf das amperometrische Signal des

Mikrosensors als vernachlässigbar angesehen wird. Stickstoffmonoxid wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht gemessen. Durch die Aktivität von ammonium-oxidierenden Bakterien (AOB) kann neben N_2O auch NO produziert werden, jedoch in weitaus geringerer Menge als N_2O . Kampschreuer et al. (2008)⁴⁴ haben festgelegt, dass während der Aktivität von AOB diese Gase im Verhältnis $N_2O:NO = 100:1$ entstehen. Also, Stickstoffmonoxid wird im Vergleich zu Lachgas in viel geringerem Ausmaß produziert. Daraufhin können die Ergebnisse allerdings als aussagekräftig angenommen werden, da sie infolge einer geringen Erhöhung des N_2O -Messsignals durch NO nicht bedeutsam beeinflusst werden. Mehr davon wurde der ReLaKO Studie (2015)⁴⁵ berichtet.

Weiterer von Hersteller angegebenen Einfluss auf die Messgenauigkeit des N_2O -Sensors hat im höheren Maße auch die Temperatur des flüssigen Messmediums. Im Rahmen der ReLaKO Studie wurde unter anderem auch die Temperaturabhängigkeit des N_2O -Mikrosensors untersucht. So wurden auf Grund der Proben mit deionisiertem Wasser folgende Temperaturkoeffizienten je nach verwendetem N_2O -Sensor festgestellt: bei Konzentrationen $> 0,1$ mg N_2O/L liegt der Temperaturkoeffizient im Bereich von 1 bis 5 % (je nach untersuchtem N_2O -Sensor) und bei niedrigeren Lachgaskonzentrationen (die für Belebungsbecken i.d.R. vorkommen) beträgt er bis auf 11 % um den Nullpunkt, was auf einen stärkeren Einfluss der Temperatur auf die Messgenauigkeit bei niedrigen Lachgaskonzentrationen hinweist. Dementsprechend kann mittels eines N_2O -Mikrosensors ausschließlich eine qualitative Aussage über die Lachgaskonzentrationen im Bereich kleiner als $0,1$ mg N_2O/L nachvollzogen werden. Es ist wichtig die Kalibration des N_2O -Mikrosensors bei der gleichen Temperatur wie im Reaktor durchzuführen, um eine repräsentative Kalibrationskurve zu bekommen.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde eine externe Messzelle an den Reaktor mittels zwei Schläuche angeknüpft. Der N_2O -Mikrosensor wurde senkrecht und dicht in die Messzelle eingetaucht. Über einen Schlauch wurde der Belebtschlamm aus dem Reaktor zur Messzelle gepumpt und über anderen Schlauch wurde der Belebtschlamm aus der Messzelle wieder zum Reaktor zurück gefördert. Der Pumpendurchsatz wurde so eingestellt, dass die Zeit erforderlich, bis der Belebtschlamm zur Messzelle ankommt und den Inhalt der Messzelle

⁴⁴ Kampschreuer, M. J.; Tan, N.C.G. et al. (2008): *Effect of dynamic process conditions on nitrogen oxides emission from a nitrifying culture*. *Environ. Sci. Technol.* 42, 429-435, zitiert in ReLaKO Studie (2015)

⁴⁵ ReLaKO Studie (2015): *Reduktionspotential bei den Lachgasemissionen aus Kläranlagen durch Optimierung des Betriebs*. Wien: BMLFUW. 65-66

vollständig austauscht, weniger als 1 Minute beträgt. So kann angenommen werden, dass die Messwerte des N_2O -Mikrosensors eine Aussage über die momentane Situation im Reaktor liefern.

4.3.3. Berechnung der N_2O -Emissionen

Im Kapitel 3 wurde schon erwähnt, dass Lachgas hauptsächlich während der belüfteten Phase durch Strippung mit der Belüftungsluft emittiert wird. Da ohne Belüftung der Transportkoeffizient (k_{La}) gering ist, verändert sich das N_2O -Gehalt in der Luft während der unbelüfteten Phase sehr langsam. Demzufolge wird angenommen, dass nur während der Belüftung eine bedeutsame N_2O -Fracht emittiert wird, bzw. N_2O -Emissionen während der unbelüfteten Phase sind vernachlässigt.

Die emittierte N_2O -Fracht während der belüfteten Phase kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$Fr.-N_2O = N_2O_{Abluft} \cdot Q_{Abluft}$$

Fr.- N_2O	Fracht an emittiertem N_2O [mg N_2O /min]
N_2O_{Abluft}	N_2O -Gehalt in der Abluft des Belebungsbeckens [mg N_2O /m ³]
Q_{Abluft}	Abluftvolumenstrom in Folge der Belüftung im Belebungsbecken [m ³ /min]

Das Verhältnis der emittierten N_2O -Fracht zur N_{ges} -Fracht im Zulauf zum Reaktor wurde in dieser Arbeit als N_2O -Emissionsfaktor (kg N_2O -N / kg N_{Zulauf}) bezeichnet und in Prozent angegeben.

N_2O -Emissionsfaktor wird nur für bestimmte Tage, die für die Bewertung besonders interessant sind, berechnet.

4.4. Abwasseranalytik

Neben den Lachgasmessungen wurden auch regelmäßig die Stichproben direkt aus dem Reaktor entnommen, um die Abwasserzusammensetzung und die gegebenen Prozessbedingungen in bestimmten Zeitpunkten zu definieren. Die Stichproben wurden im Labor des Institutes für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der Technischen Universität Wien nach normierten labortechnischen Methoden analysiert.

Demzufolge konnte die Ermittlung von Frachtganglinien und die Prozessoptimierung (z.B. durch Belüftungssteuerung oder Substratdosierung) erfolgen. Parameter, die stichprobenweise untersucht wurden, sind im Anschluss angeführt.

4.4.1. Chemischer Sauerstoffbedarf – CSB (DIN 38409-43 und DIN ISO 15705)

Wie der Name sagt, es handelt sich um Sauerstoff, der bei den kommunalen Abwässern hauptsächlich für die chemische Oxidation organischer Kohlenstoffverbindungen erforderlich ist. Der CSB-Wert ist demnach ein theoretischer Summenparameter für die organische Verschmutzung von kommunalen Abwässern und wird in mg O₂/L angegeben. Die CSB-Analyse dient als ein charakteristischer Indikator für die Gesamtbelastung des Abwassers, und ist besonders wichtig für die Steuerung und den Betrieb einer Kläranlage.

Das Substrat (organ. Kohlenstoffverbindungen) wird sowohl unter aeroben als auch unter anoxischen Prozessbedingungen abgebaut, vor allem als Energiequelle und für das Zellwachstum der Mikroorganismen (Aufbau der Biomasse). Bei limitiertem Vorliegen von Substrat kann die Denitrifikation nicht vollständig ablaufen, was die Akkumulierung von Zwischenprodukten, wie z. B. NO₂ und N₂O, zur Folge hat. Dabei neigen die Bakterien das gespeicherte Substrat als nötige CSB-Quelle zu nutzen. Somit ist neben dem N/CSB-Verhältnis auch die Art der CSB-Quelle relevant, was fernerhin auch die Intensität der Lachgasproduktion und –akkumulierung beeinflusst (siehe auch Kapitel 3.1.2).

Die regelmäßigen Analysen des Abwassers, das im Rahmen dieser Diplomarbeit gereinigt wurde, haben auf ein niedriges CSB-Gehalt im Zulauf hingewiesen. Aus diesem Grund wurden mehrere Versuche durchgeführt, die die Zugabe einer CSB-Quelle (Ethanol bzw. Methanol) erforderten. Die Menge an dosiertem Substrat wurde unter anderem auch in Abhängigkeit von der CSB-Konzentration im Zulauf zur Versuchsanlage gerechnet (siehe nachkommenden Kapitel 4.5).

Neben dem Zulauf wurde auch im Ablauf und im Schlamm die CSB-Konzentration regelmäßig analytisch bestimmt.

4.4.2. Gesamtstickstoff – N_{ges} (DIN EN ISO 11905-1)

Der Gesamtstickstoff ist ein Summenparameter, der die Konzentration an Ammonium-Stickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$), Nitrat-Stickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$) und Nitrit-Stickstoff ($\text{NO}_2\text{-N}$) sowie an organisch gebundenem Stickstoff einschließt. Er soll in natürlichen Gewässern kaum vorhanden sein. Obwohl Nitrate keine direkte toxische Wirkung auf Lebewesen haben, können sie leicht zu schädlichen Nitriten umgewandelt werden. In alkalischen Abwässern kann auch ein Teil des Ammonium-Stickstoffs als Ammoniak vorliegen, der schon in geringen Konzentrationen giftig ist. Andere schädliche Auswirkung des anorganischen Gesamtstickstoffs ist die Eutrophierung, die zum übermäßigen Algenwachstum in Gewässern führt, was weiterhin den Sauerstoffmangel verursacht. Auch die Nitrifikation von Ammonium wirkt in Gewässern sauerstoffzehrend.

Dieser Parameter wurde im Zulauf und im Ablauf analytisch bestimmt. Im Zulauf setzt er sich vorwiegend aus Ammonium-Stickstoff und organisch gebundenen Stickstoff, während im Ablauf mit diesem Parameter generell Ammonium-, Nitrat- und Nitrit-Stickstoff sowie organisch gebundenen Stickstoff erfasst werden.

4.4.3. Gesamter Kjeldahl-Stickstoff – TKN (DIN EN ISO 25663)

Der gesamte Kjeldahl-Stickstoff (eng. „Total Kjeldahl Nitrogen“, TKN) ist der Summenparameter für den reduzierten Stickstoff, wie den organisch gebundenen Stickstoff und das Ammonium (NH_4^+). Die Bestimmung des TKN erfolgt durch die Wirkung von konzentrierter Schwefelsäure, die den organisch gebundenen Stickstoff in Ammonium umwandelt. Somit wird mit dieser Methode neben dem organisch gebundenen Stickstoff auch der Ammonium-Stickstoff photometrisch erfasst. Dieser Parameter wurde im Belebtschlamm bestimmt.

4.4.4. Ammonium-Stickstoff – $\text{NH}_4\text{-N}$ (DIN EN ISO 11732)

Ammonium ist eine anorganische Stickstoffverbindung, die sich in der Regel beim biologischen Abbau organischer Stickstoffverbindungen bildet. Im Abwasser stehen Ammonium und Ammoniak in einem Gleichgewicht zueinander, der von dem pH-Wert des Abwassers abhängig ist. Im Fall des höheren pH-Wertes wird der Schwerpunkt auf die Seite des giftigen Ammoniaks verschoben. Je höher der pH-Wert ist, desto gefährlicher ist der Ammoniakgehalt für die Wasserlebewesen, da Ammoniak ein starkes Fischgift ist.

Ammonium kommt normalerweise in der natürlichen Form der Gewässer nicht vor. Deshalb ist bei seinem Auftreten in Gewässern auf die Einflüsse durch Abwasser zurückzuziehen. Ammonium (NH_4^+), das beim biologischen Abbau stickstoffhaltiger organischer Stoffe (wie z.B. Eiweiß und Harnstoff) freigesetzt wird, wird durch den Prozess der Nitrifikation über Nitrit (NO_2^-) zu Nitrat (NO_3^-) oxidiert. Somit gilt er in der Abwasseranalytik als ein wesentlicher Indikator für eine effiziente biologische Abwasserreinigung, bzw. eine wirksame Nitrifikation.

4.4.5. Nitrat-Stickstoff – $\text{NO}_3\text{-N}$ (DIN EN ISO 13395)

Nitrat-Stickstoff gehört zu den anorganischen Stickstoff-Verbindungen und wird als Endprodukt der Nitrifikation gebildet. Nitrat kommt in den natürlichen Gewässern gar nicht oder kaum vor, weshalb er als ein wichtiger Indikator für die effiziente biologische Abwasserreinigung dient. Außerdem führt das Auftreten von Nitrat in Gewässern zur Eutrophierung (übermäßiges Algenwachstum).

4.4.6. Nitrit-Stickstoff – $\text{NO}_2\text{-N}$ (DIN EN ISO 13395)

Nitrit-Stickstoff ist eine anorganische Stickstoffverbindung, die ebenso als Produkt, genauer Zwischenprodukt der Nitrifikation entsteht. Im Gegensatz zum Nitrat wirkt Nitrit fischgiftig. Außerdem führt Nitrit zusammen mit Nitrat zu einem Sauerstoffmangel in natürlichen Gewässern.

4.4.7. Trockensubstanz, organische Trockensubstanz (TS, OTS) (DIN 38409-1, DIN EN 12879)

Der Trockensubstanzgehalt von Belebtschlamm ist ein Maß für die darin enthaltene Biomasse. Das ist für eine Kläranlage charakteristische Größe, die in g/L angegeben wird. Die organische Trockensubstanz im Belebtschlamm setzt sich zusammen aus abbaubaren und „nicht abbaubaren“ (inerten) organischen Feststoffe des Zulaufs, aktiven Mikroorganismen (vorwiegend Bakterien) und abgestorbenen Mikroorganismen und deren Abbauprodukten (auch inert). Die organische Trockensubstanz wird durch Verbrennung der getrockneten Probe im Muffelofen bei 550 °C ermittelt. Subtrahiert man vom TS-Gehalt das Gewicht der Aschemenge so erhält man die organische Trockensubstanz.

4.4.8. Probennahmeplan

Wie schon erwähnt wurden neben der On-Line-Messungen regelmäßig o. a. Parameter stichprobenweise analysiert. In der folgenden Tabelle 1 wird der Probennahmeplan mit gemessenen Parametern dargestellt:

Tabelle 1: Probennahmeplan

	Probe				
	Zulauf	Ablauf	Schlamm	Ende der Belüftung*	Ende der Denitrifikation*
gemessene Parameter	CSB, N _{ges} , NH ₄ -N	CSB, CSB _{mf} , N _{ges} , NH ₄ -N, NO ₂ -N, NO ₃ -N	CSB, TKN, TS, OTS	NH ₄ -N, NO ₂ -N, NO ₃ -N	NH ₄ -N, NO ₂ -N, NO ₃ -N
Probennahmehäufigkeit	vor und nach jeder Nachfüllung des Zulaufvorlagebehälters	einmal pro Woche; aus dem Ablaufsammelbehälter	einmal pro Woche; aus dem Reaktor während der Belüftung	jeden Tag; aus dem Reaktor	jeden Tag; aus dem Reaktor

* Diese Proben wurden hintereinander gezogen, bzw. wurden während des gleichen Zyklus entnommen.

4.5. Versuchsdurchführung

Da die Versuchsanlage im Labormaßstab ist, war es erforderlich, nach einer vor allem praktischen und leicht einsetzbaren Lösung zu suchen, um eine kontinuierliche bzw. ununterbrochene Beschickung von Abwasser in den Reaktor zu gewährleisten. Das Abwasser wurde regelmäßig, im Durchschnitt alle zwei Woche (in insgesamt sechs 25L-Behältern), aus der Kläranlage Klosterneuburg ins Labor transportiert. Das vorgeklärte Abwasser wurde in einen geeigneten Behälter umgefüllt und weiter durch einen Schlauch in den Reaktor gepumpt. Um die ständige Mischung des Abwassers mit einem Magnetrührer zu ermöglichen, wurde ein Behälter mit flachem Boden gewählt. Der Vorlagebehälter hatte eine Volumengröße von 25 L und wurde durchschnittlich alle zwei bis drei Tage mit neuem Rohabwasser nachgefüllt. Um die Zusammensetzung des Rohabwassers und die vorhandenen Belastungsverhältnisse vorerst bestimmen zu können, wurden Proben aus dem Zulaufvorlagebehälter regelmäßig entnommen. Eine Probe wurde immer nach der Nachfüllung (neuer Zulauf) und eine vor der Nachfüllung (alter Zulauf) entnommen, um zu

sehen, ob mit der Zeit zu einer Änderung der Abwasserzusammensetzung kommt (z.B. durch Abbauvorgänge im Behälter oder ungleichmäßige Durchmischung und Entnahme durch engen Schlauch). Dies war allerdings nicht möglich, da in den Proben „Zulauf alt“ tendenziell höhere CSB- und N_{ges} -Konzentrationen gemessen wurden. Es bleibt ungeklärt, ob die höheren Konzentrationen auf eine Aufkonzentrierung im Vorlagebehälter (wegen kleinen Durchmesser des Ansaugschlauchs) oder auf eine unzureichende Durchmischungsintensität zurückzuführen sind. Im Zweifelfall wurden für die Bewertung und Interpretation der Ergebnisse nur die Proben der frischen Zuläufe (nach der Nachfüllung) in Betracht genommen. Anhand dieser Proben wurde ermöglicht, die CSB- und N-Fracht im Zulauf zu quantifizieren und später auch den Einfluss dieser Parameter im Zusammenhang mit den Bedingungen im Reaktor auf die Lachgasproduktion aufzuklären.

Der Belebtschlamm zur Beimpfung des Reaktors stammte auch aus der Kläranlage in Klosterneuburg. Vor dem Betriebsbeginn der Versuchsanlage wurde der Reaktor mit 6,5 L Schlamm und 6,5 L Leitungswasser gefüllt (Schlammverdünnung 1:2). Der Nachklärbehälter wurde mit 2,5 L Leitungswasser gefüllt. Danach wurde der Behälter mit Abwasser über einen Schlauch an die Versuchsanlage angeschlossen. Mittels einer Pumpe wurden täglich ca. 8,6 L Abwasser durch die Anlage befördert. Schlamm, der im Nachklärbecken sedimentiert hat, wurde mittels der Pumpe zurück zum Reaktor geschickt (Q_{RS} betrug 4 mal Q_{ZU}). Täglich (Montag bis Freitag) wurde 1,4 L Überschussschlamm aus dem Reaktor während der Belüftung entnommen und somit ein Schlammalter von 13 Tage eingestellt.

In den nächsten Kapiteln wird die gesamte Betriebszeit in drei Untersuchungsphasen aufgeteilt.

4.5.1. Erste Untersuchungsphase

In der ersten Phase hat die Einstellung und Optimierung des Betriebes hinsichtlich der Stickstoffentfernung stattgefunden. Neben der On-Line-Messungen (O_2 -Konzentration, pH-Wert, Temperatur, N_2O -Konzentration) wurden täglich (außer am Wochenende) auch die Stichproben direkt aus dem Reaktor abgezogen, um den Ablauf der einzelnen biologischen Prozesse (Nitrifikation und Denitrifikation) zu verfolgen. Parameter, die in diesen Proben bestimmt wurden, sind NH_4-N , NO_3-N und NO_2-N . Eine Probe wurde am Ende der Belüftungs- und andere am Ende der Denitrifikationsphase entnommen. In Abhängigkeit von den Konzentrationen, die sich im Reaktor ergeben haben, wurde die Dauer der Nitrifikations-

und Denitrifikationsphase sowie der Luft-Volumenstrom während der Belüftung angepasst. Der Luft-Volumenstromes, bzw. die Belüftungsintensität, wurde so eingestellt, dass während der Belüftung die O_2 -Konzentration im Wasser zwischen 2 und 4 mg O_2/L gehalten wird.

Die erste Phase diente auch der Erkennung von Betriebsparametern, die die Lachgasproduktion und -emission beeinflussen. Dabei wurde speziell auf die Zusammensetzung des Abwassers große Bedeutung gelegt, vor allem auf die CSB- und N_{ges} -Konzentration sowie auf das N/CSB-Verhältnis. Die Analysen der Zulaufproben haben auf ein niedriges CSB-Gehalt und höheres N/CSB-Verhältnis sowie eine niedrige CSB-Raubelastung des Reaktors hingewiesen (siehe Abbildung 10 und Tabelle 2 im Kapitel 5.1), was großen Einfluss auf die Effizienz der Stickstoffentfernung über Denitrifikation sowie auf die N_2O -Emission zeigte. Aus diesem Grund wurden im Zuge der zweiten und dritten Untersuchungsphase mehrere Versuche durchgeführt, mit dem Ziel eine effektivere Denitrifikation durch die Erhöhung der CSB-Verfügbarkeit während der Denitrifikationsphase zu ermöglichen.

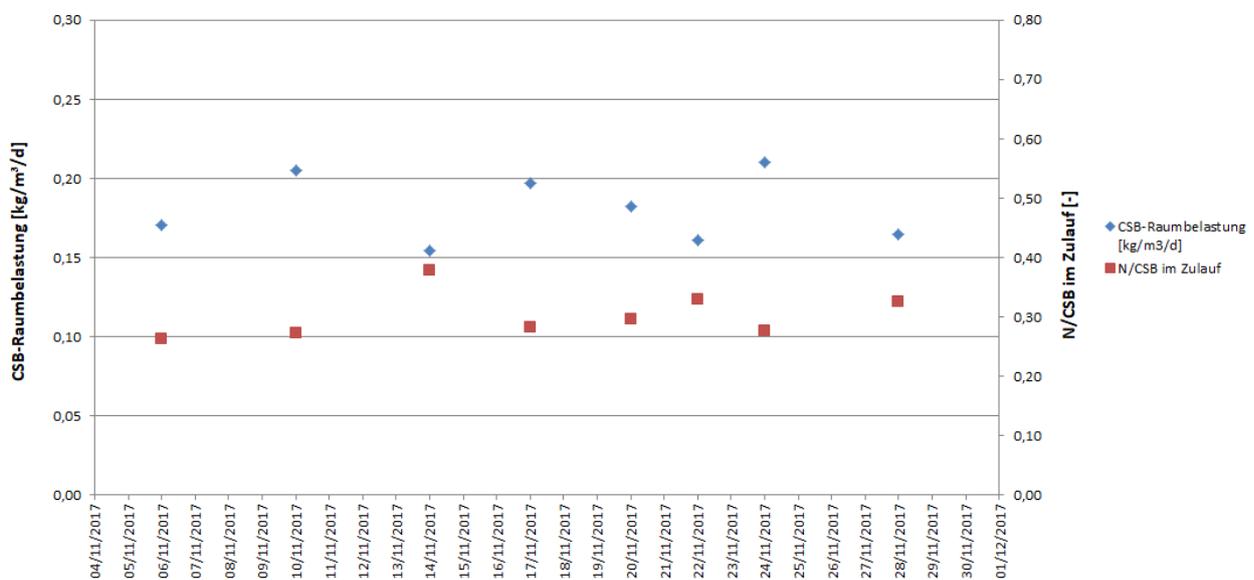


Abbildung 10: N/CSB-Verhältnis im Zulauf und CSB-Raubelastung im Reaktor (erste Untersuchungsphase)

4.5.2. Zweite Untersuchungsphase

In der zweiten Phase wurden an einzelnen Tagen spezielle Versuche durchgeführt, indem das zusätzliche Substrat stoßweise während der Denitrifikation dosiert wurde. Die Absicht war es, die CSB-Verfügbarkeit gezielt während der Denitrifikation zu erhöhen und gleichzeitig den Einfluss einer bestimmten CSB-Quelle auf die Lachgasakkumulierung in gelöster Form zu untersuchen. Eine Optimierung in diesem Sinn war vor allem wegen einer ungünstigen Abwassercharakteristik im Zulauf zum Reaktor wünschenswert (siehe Abbildung 11).

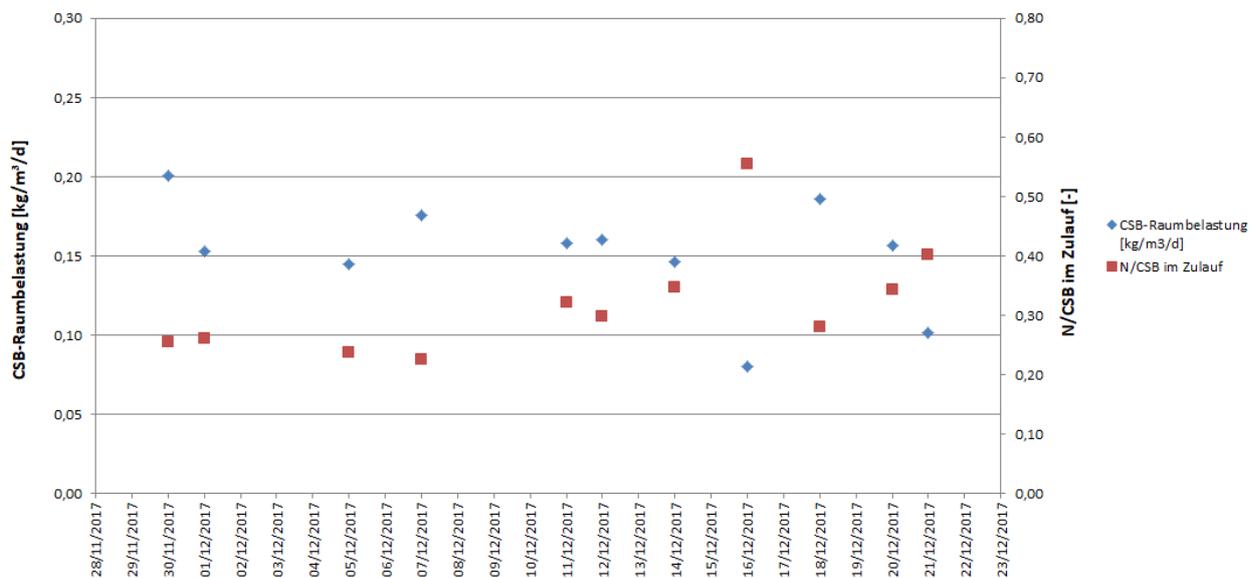


Abbildung 11: N/CSB-Verhältnis im Zulauf und CSB-Raumbelastung im Reaktor (zweite Untersuchungsphase)

Der Zeitpunkt der Dosierung war ungefähr in der Mitte oder in der zweiten Hälfte der Denitrifikationsphase, nachdem eine messbare Lachgasakkumulierung mit dem N_2O -Sensor erfasst werden konnte. Die Dosierung erfolgte mit einer Injektionsspritze direkt in den Reaktor (an der Stelle, wo der Überschussschlamm abgezogen wurde). Die erforderliche Dosis wurde in Abhängigkeit von der gegebenen Abwasserzusammensetzung im Zulauf und von der NO_3^- -Konzentration im Reaktor (am Ende des Belüftungsintervalls) berechnet. Die NO_2^- -Konzentration wurde bei der Berechnung vernachlässigt, da sie nur ca. 3 % der NO_3^- -Konzentration betrug.

Folgende Werte wurden für die Zulaufcharakteristik und für Konzentration im Reaktor angenommen:

Zulauf → CSB: 278 mg/L (Durchschnitt der vorläufigen Zulauf-Proben)

N_{ges} : 83,2 mg/L (Durchschnitt der vorläufigen Zulauf-Proben)

$NH_4\text{-N}$: 63,42 mg/L (Durchschnitt der vorläufigen Zulauf-Proben)

Reaktor (nach der Belüftung) → $NO_3\text{-N}$: 40,11 mg/L (Durchschnitt der Proben im Zeitraum von 23.11. – 29.11.2017; Zeitraum nach der Änderung der Belüftungseinstellung)

Reaktorvolumen: 13 L

$NO_3\text{-N}$ im Reaktor → $40,11 \cdot 13 = 0,52 \text{ g } NO_3\text{-N}$

Während der Denitrifikation wird Nitrat (und Nitrit) reduziert: 1 g $NO_3\text{-N}$ liefert ~ 2,9 g O_2 Oxidationsäquivalente.

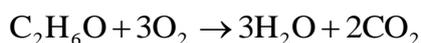
Für die Oxidation der gegebenen Nitratmenge im Reaktor (0,52 g $NO_3\text{-N}$) ist somit folgende Menge an CSB erforderlich:

$0,52 \cdot 2,9 = 1,5 \text{ g } O_2$ (aufgerundet auf 2 g O_2) → 2 g CSB (Oxidationsäquivalente)
erforderlich

Ethanol-Dosierungen:

Ethanol wurde an insgesamt zwei Tagen (am 30.11.2017 und 05.12.2017) in oben beschriebener Weise dosiert.

Aus der folgenden Gleichung kann man den Sauerstoffbedarf für die Ethanol-Oxidation ermitteln (CSB-Wert von Ethanol):



1 mol $C_2H_6O = 3 \text{ mol } O_2$

46,07 g $C_2H_6O = 96 \text{ g } O_2$

1 g $C_2H_6O = 2,08 \text{ g } O_2$

Also, für die Oxidation von 1 g Ethanol sind 2 g Sauerstoff erforderlich, bzw. 1 g Ethanol beträgt 2 g Oxidationsäquivalente (CSB-Wert).

Ethanol-Dichte: $0,789 \text{ g/cm}^3$

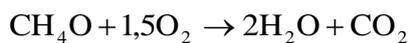
Erforderliche Menge von 100%ige Ethanollösung für die NO_3 -Reduktion:

$$1/0,789 = 1,27 \text{ mL}$$

Methanol-Dosierungen:

Die Methanol-Dosierung erfolgte ähnlicherweise an insgesamt zwei Tagen (am 12.12. und 19.12. 2017). Da die Abwasserzusammensetzung nicht wesentlich anders war, erfolgte an diesen Tagen wieder die Dosierung von 2 g CSB.

Aus der folgenden Gleichung kann man den Sauerstoffbedarf für die Methanol-Oxidation ermitteln (CSB-Wert von Methanol):



$$1 \text{ mol CH}_4\text{O} = 1,5 \text{ mol O}_2$$

$$32,04 \text{ g CH}_4\text{O} = 48 \text{ g O}_2$$

$$1 \text{ g CH}_4\text{O} = 1,5 \text{ g O}_2$$

Also, für die Oxidation von 1 g Methanol sind 1,5 g Sauerstoff erforderlich, bzw. 1 g Methanol beträgt 1,5 g CSB (Oxidationsäquivalente). Da 2 g CSB dosiert werden, braucht man 1,33 g Methanol.

Methanol-Dichte: $0,790 \text{ g/cm}^3$

Erforderliche Menge von 100%ige Methanollüssigkeit für die NO_x -Reduktion:

$$1,33/0,790 = 1,68 \text{ mL}$$

Im Zuge dieser Versuche wurden häufiger die Proben aus dem Reaktor entnommen, mit dem Ziel die Auswirkung von zusätzlicher CSB-Quelle auf die Denitrifikationsrate zu erfassen. Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass immer eine Probe sowohl kurz vor der Substratdosierung als auch gleich nach der Dosierung abgezogen wurde.

4.5.3. Dritte Untersuchungsphase

Im Rahmen der dritten Phase erfolgte die Untersuchung der Einwirkung einer Änderung der Abwasserzusammensetzung durch die Erhöhung des CSB schon im Zulauf. Somit wurde eine höhere CSB-Verfügbarkeit während des gesamten biologischen Reinigungsprozesses eingerichtet.

Die erforderliche Menge an zusätzlichem CSB wurde in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Rohabwassers bestimmt. Nach den Erfahrungserkenntnissen aus der Praxis, hat sich ein N/CSB-Verhältnis $< 0,1$ für die Stickstoffentfernung über Denitrifikation als vorteilhaft erwiesen. Die Zulauf-Proben des im Zuge dieser Diplomarbeit verwendeten Abwassers haben auf ein höheres N/CSB-Verhältnis hingewiesen, was der Grund für eine Erhöhung der CSB-Verfügbarkeit war. Für die Berechnung wurden die durchschnittlichen Werte der gegebenen N_{ges} - und CSB-Konzentration im Zulauf wie folgt angenommen:

N_{ges} - und CSB-Konzentration im Zulauf (Durchschnitt aller Zulauf-Proben vor 18.01.2018):

$$\text{CSB} = 258 \text{ mg/L}$$

$$N_{\text{ges}} = 74 \text{ mg/L}$$

Im Durchschnitt ergibt sich ein N/CSB-Verhältnis von 0,29. Um dieses Verhältnis auf 0,1 abzusenken, sollte der CSB auf 740 mg/L erhöht werden. Das bedeutet, dass noch 482 mg CSB/L dosiert werden sollten. Für 10 L Abwasser im Vorlagebehälter ergibt sich eine Menge von 4,82 g CSB, welche in den Zulauf dazugegeben wird.

Diese Untersuchungsphase wurde auf zwei Abschnitte unterteilt: erster Abschnitt mit dem Ethanol, und zweiter Abschnitt mit dem Methanol als zusätzliche CSB-Quelle.

1. Untersuchungsabschnitt: Ethanol als CSB-Quelle (18.01. – 06.02.2018)

Wie bereits im Kapitel 4.5.2 ermittelt, 1 g Ethanol ist gleich zu 2 g CSB. Für 10 L Abwasser braucht man ungefähr 4,8 g CSB, die in den Zulauf dosiert werden, um das N/CSB-Verhältnis zu verringern (siehe oben, Kapitel 4.5.3). Demzufolge ergibt sich eine erforderliche Menge von 2,4 g (3 mL) Ethanol für 10 L Abwasser.

Die Dosierung erfolgte mittels einer Injektionsspritze direkt in den Zulauf-Behälter. Danach wurde das Abwasser im Behälter mit einem längeren Stab kräftig durchgemischt.

2. Untersuchungsabschnitt: Methanol als CSB-Quelle (07.02. – 26.02.2018)

Wie bereits auch im Kapitel 4.5.2 ermittelt, 1 g Methanol ist gleich zu 1,5 g CSB. Gleichweise wie beim Ethanol wurde die erforderliche Menge von Methanol ausgerechnet. In 10 L Abwasser sollten 3,2 (4 mL) g Methanol zugegeben werden, um N/CSB-Verhältnis des Abwassers auf optimalen Wert zu verringern.

Die Dosierung erfolgte in gleicher Weise wie beim Ethanol.

Die Analysen der Zulaufproben nach jeder Ethanol- bzw. Methanolzugaben ergab eine niedrigere CSB-Konzentration, als es durch die Dosierung erwartet wurde. Da die Proben immer ein bis zwei Tage nach der Zugabe entnommen wurden, kann ein teilweiser CSB-Abbau schon im Zulaufvorlagebehälter ein möglicher Grund für die niedrigen CSB-Messwerte sein. Ein weiterer und eher wahrscheinlicher Grund dafür wäre, dass die Stammlösungen nicht mehr der 100%ige Konzentration enthielten (abgedampfte Ethanol- bzw. Methanol). Für die Auswertung der Messergebnisse wurden die im Vorlagebehälter gemessenen Konzentrationen in Betracht genommen.

4.5.3.1. Atmungsmessung

In der letzten Woche der beiden Untersuchungsabschnitten wurden jeweils zwei Atmungsmessungen mit dem Belebtschlamm aus dem Reaktor durchgeführt. Ein Vergleich der Ergebnisse sollte eine Aussage über die Veränderung der Schlammaktivität der heterotrophen Mikroorganismen nach dem zweiten Untersuchungsabschnitt (Versuch mit Methanol) gegenüber der Schlammaktivität nach dem ersten Untersuchungsabschnitt (Versuch mit Ethanol) ermöglichen.

Atmungsmessung, bzw. Messung des Sauerstoffverbrauches von Belebtschlamm, ist ein Anhaltspunkt für den Betrieb von Belebtschlammanlagen. Dabei sind keine Grenz- oder Richtwerte vorgegeben. Die Ergebnisse der Messungen sind rein eine Hilfestellung und sind immer in Bezug auf die Belastung der jeweiligen Anlage zu betrachten. Die Atmungsmessung kann immer zur Charakterisierung des Abwassers und zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit des Belebtschlammes eingesetzt werden. Die im Zuge dieser Diplomarbeit durchgeführten Messungen dienten zur Ermittlung der Substrat- und Sauerstoffatmung des Belebtschlammes, wobei die erhaltenen Meßwerte bei Dosierungen von zwei unterschiedlichen Substraten (Ethanol und Methanol) verglichen wurden.

Grundlagen der Atmungsmessung:

Der gesamte Sauerstoffverbrauch des Belebtschlammes setzt sich aus mehreren unterschiedlichen Umsatzstufen zusammen. Im Prinzip wird Sauerstoff von den Bakterien für den Abbau und Umwandlung von Schmutzstoffen verbraucht. Aus den chemischen Oxidation-Gleichungen ergibt sich, dass für 1 mg CSB 1 mg O₂, und für 1 mg NH₄-N ~4,2 mg O₂ erforderlich sind. Es ist selbstverständlich, dass je mehr Bakterien vorhanden sind und je mehr Schmutzstoffe von ihnen abgebaut oder umgewandelt werden, desto mehr Sauerstoff wird verbraucht.

Atmung des Belebtschlammes → Sauerstoffverbrauch → Abbau der Schmutzstoffe
(Bakterien) (CSB, NH₄-N)

Bei dem Sauerstoffverbrauch wird zwischen folgenden Arten der Atmung (Sauerstoffverbrauch) unterschieden:

- Sauerstoffverbrauch für den Zellabbau bei der Kohlenstoffatmung (Grundatmung)
- Sauerstoffverbrauch für den Abbau von Kohlenstoffverbindungen (Substratatmung)
- Sauerstoffverbrauch für die Oxidation von Ammonium (maximale Ammoniumatmung)

Einflussfaktoren auf die Atmung der Bakterien:

- Belastung der Kläranlage mit organischen Schmutzstoffen
- aktive Biomasse im Belebtschlamm
- Temperatur im Belebungsbecken
- Abwasserzusammensetzung im Zulauf (Gehalt an C- und N-Verbindungen) und Leistungsfähigkeit der Bakterien (beim Abbau dieser Verbindungen)
- Anwesenheit von Hemmstoffen im Zulauf (Rohabwasser)

Messprinzip:

Es handelt sich um eine einfache Messung mittels einer Sauerstoff-Elektrode mit dem Vorteil, dass keine chemische Analytik durchzuführen ist. Der Versuch findet in einem luftdicht verschlossenen Behälter statt (Volumen: 0,3 L). Während des Versuches wird die Abnahme der Sauerstoffkonzentration im Luftraum des Behälters gemessen (Einheit: mg O₂/(Lxh)).

Der Nachteil dieser Messmethodik ist, dass die Atmung nur für einen kurzen Zeitraum gemessen werden kann (bis die O₂-Konzentration auf ca. 2 mg/L gesunken ist).

Bei der Atmung sind aber die einzelnen Leistungen der verschiedenen Bakterien zu unterscheiden. Da kohlenstoffabbauende Bakterien und Nitrifikanten auf den Schlammflocken nebeneinander sitzen, wird der Sauerstoff gleichzeitig von beiden verbraucht. Dabei können ihre Leistungen nicht unterschieden werden. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde auf den kohlenstoffabbauenden Bakterien Acht gegeben. Deshalb war notwendig, die Stickstoffoxidation zu verhindern bzw. die nitrifizierenden Bakterien zu hemmen. Dazu wurde Allylthioharnstoff (ATH) als Hemmstoff verwendet. Es ist bekannt, dass diese Substanz für ammoniumoxidierende Bakterien toxisch ist. Somit wurde während der Messung nur die Leistung der kohlenstoffabbauenden Bakterien erfasst. Auf Grund der niedrigen NO₂-Konzentrationen im Reaktor sowie des deutlich niedrigen O₂-Verbrauchs der nitritoxidierenden Bakterien konnte die Atmung dieser Bakteriengruppe vernachlässigt werden.

Durchführung der Atmungsmessung im Labor:

Wie o.a. wurde in diesem Fall nur die Messung der Sauerstoffverbrauchsrate von kohlenstoffabbauenden Bakterien durchgeführt. Vor der Messung wurde 1 L frischer Belebtschlamm aus dem Reaktor während der Belüftung entnommen und in zwei Kunststoffflaschen aufgeteilt (in jede Flasche ca. 500 mL Schlamm). In der Folge wurde 1 mL ATH in beide Flaschen dosiert (die Konzentration an ATH sollte ca. 10 mg/L betragen), die dann 5 Minuten lang belüftet wurden, um den Belebtschlamm mit Sauerstoff zu sättigen und das Wirken von ATH zu ermöglichen. So vorbereiteter Schlamm wurde für zwei separat durchgeführte Atmungsmessungen wie folgend verwendet. Schlamm aus einer Flasche wurde in das Atmungsgefäß eingegossen und mit dem Deckel mit eingesteckter Sauerstoffsonde luftdicht verschlossen. Das ganze wurde dann auf einen Magnetprüher hingesezt. Die Sauerstoffsonde wurde mit einem Laptop über ein Messprogramm verbunden, mit dem dann der

Sauerstoffverbrauch, die eingestellte Temperatur verfolgt werden konnten. Nach ca. 2 Minuten, als die Atmung annähernd konstant geworden ist, wurde das Substrat (im Überschuss: 10.000 mg CSB/L) mit einer Injektionsspritze dosiert. Bei einer Atmungsmessung wurde Ethanol und bei anderer Methanol dosiert. Nach der Substratdosierung konnte eine schnellere Sauerstoffverbrauchsrate beobachtet werden.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass der Zeitabstand zwischen der Schlammentnahme und dem Versuch möglichst kurz sein soll, damit sich die Aktivität der Bakterien nicht wesentlich ändert. Weiterhin sind die Abweichungen von der Temperatur im Reaktor während der Messung größer als ± 2 °C zu verhindern.

*Görner & Hübner (1999)*⁴⁶ deuten in ihrer Studie auf den Einfluss der Substratqualität auf die Denitrifikation hin. Ein direkter Zusammenhang ist zwischen der Verwertbarkeit der Kohlenstoffquelle für die Stickstoffreduktion und der Denitrifikationsrate des Belebtschlammes gegeben. Laut *Görner & Hübner* wird die Geschwindigkeit der Denitrifikation von der Substratqualität abhängig. *Christensson et al. (1994)*⁴⁷ haben in ihrer Studie die Einwirkung vom Ethanol und Methanol auf die Denitrifikation verglichen. Sie haben festgestellt, dass beim Ethanol schnell zur Verbesserung der Denitrifikation kommt. Hingegen wurde bei der Denitrifikation mit Methanol gewisse Adaptierungszeit erforderlich, wobei die Denitrifikation mit Methanol nie die gleiche Stabilität wie jene mit Ethanol aufgewiesen hat.

Im Zuge der Atmungsmessungen wurden auch Proben aus dem Reaktor während der Denitrifikation in Zeitabständen von 15 bis 30 Minuten abgezogen, um die Denitrifikationsrate im Reaktor auf Basis der NO₃-N-Konzentration zu berechnen und diese mit den Messwerten der Atmungsversuche zu vergleichen.

⁴⁶ Görner K., Hübner K. (1999): *Hütte: Umweltschutztechnik*. Springer Verlag Berlin Heidelberg. 106-107

⁴⁷ Christensson M., Lie E., Welander T. (1994): *A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification*. *Wat. Sci. Techn.*, 30 (6), 83-90

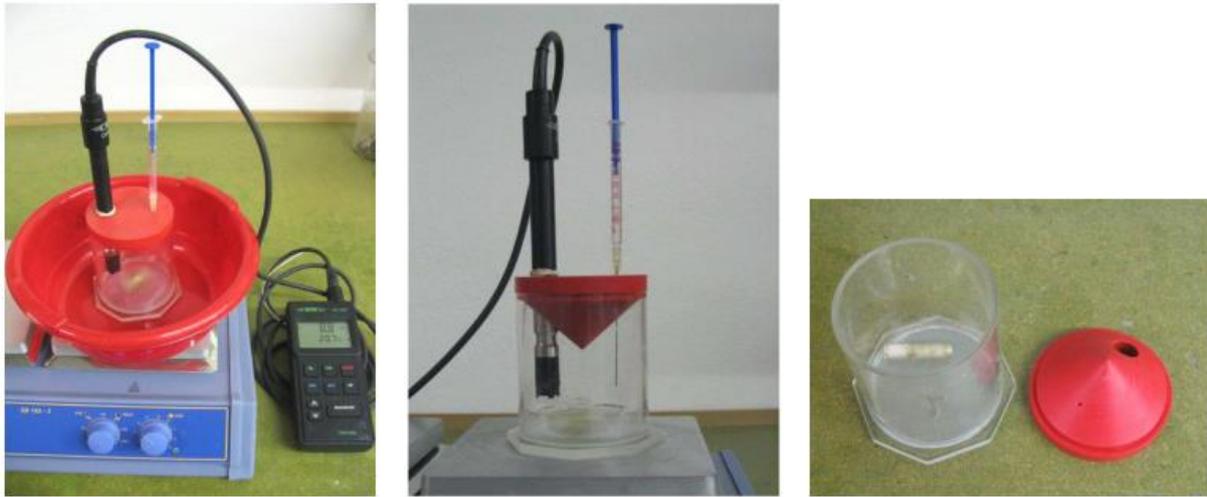


Abbildung 12: Atmungeinheit (Atmungsgefäß, Sauerstoffsonde, Injektionsspritze und Magnetrührer)

5. Ergebnisse

5.1. Erste Untersuchungsphase

In der ersten Woche nach dem Betriebsbeginn der Versuchsanlage war die Lachgaskonzentration im Luftraum des Reaktors sehr gering (< 1 ppm), sowohl in der belüfteten Phase als auch in den Belüftungspausen. Die Nitratkonzentrationen im Wasser waren am Ende der Denitrifikationsphase sehr hoch (55 bis 60 mg NO_3/L), da die Dauer der Intervalle und die Belüftungsintensität am Anfang noch nicht ganz optimiert waren (Dauer des Belüftungsintervalls: 30 min, Dauer des Intervalls ohne Belüftung: 60 min). Während der Denitrifikation wurde keine Lachgasakkumulierung festgestellt. Ein Messsignal von ca. 5,5 mV bei 23,5 °C weist auf eine vernachlässigbare Lachgaskonzentration hin (~ 0 mg $\text{N}_2\text{O}/\text{L}$). Zu dieser Zeit war der Luft-Volumenstrom während der Belüftung ca. 600 mL/min, weshalb die Konzentration von gelöstem Sauerstoff im Reaktor sehr hoch war (höchste Sauerstoffkonzentration während der Nitrifikation war > 7 mg O_2/L). Außerdem waren wegen zu kurzen Intervalle und zu starker Belüftung die Prozesse der Nitrifikation und Denitrifikation nicht gut balanciert. Hohe Sauerstoffkonzentrationen verursachen eine längere aerobe Phase, lang nach dem Ende des Belüftungsintervalls, was eine zu kurze Denitrifikationsphase zur Folge hat (Dauer der aeroben Phase: 70 min, Dauer der anoxischen Phase: 20 min).

Die Abbildung 13 und Abbildung 14 geben einen Überblick über den Betrieb der Versuchsanlage während der ersten Untersuchungsphase, indem die Zulauf- und Ablaufcharakteristik (CSB- und Gesamtstickstoff-Konzentrationen) zusammengestellt sind. Die Tabelle 2 veranschaulicht die Werte aller gemessenen Parameter in Zulauf- und Ablaufproben. In der ersten Untersuchungsphase wurde 85 bis 95 % des CSB entfernt. Die N-Entfernung war hingegen sehr niedrig. Obwohl in der ersten Woche 60 % des Gesamtstickstoffs entfernt wurde, betrug die N-Entfernung später nur 27 bis 30 %.

Tabelle 2: Gemessene charakteristische Parameter in Zulauf- und Ablaufproben während der ersten Untersuchungsphase

Datum	Probe	CSB	CSB _{mf}	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N	GN	N/CSB im Zulauf
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	
03/11/2017	Zulauf	274	-	-	-	-	85,8	0,31
06/11/2017	Zulauf	308	-	58,96	-	-	80,8	0,26
06/11/2017	Ablauf	20	16	8,11	18,95	1,51	32,24	-
10/11/2017	Zulauf	308	-	57,14	-	-	83,9	0,27
14/11/2017	Zulauf	232	-	70,05	-	-	87,6	0,38
14/11/2017	Ablauf	34	20	0,18	56,3	0,2	61,76	-
17/11/2017	Zulauf	296	-	64,94	-	-	83,8	0,28
20/11/2017	Zulauf	274	-	60,9	-	-	81,3	0,30
22/11/2017	Zulauf	242	-	64,92	-	-	79,8	0,33
22/11/2017	Ablauf	25	19	0,35	54,57	0,25	61,22	-
24/11/2017	Zulauf	316	-	65	-	-	87,2	0,28
28/11/2017	Zulauf	248	-	65,45	-	-	80,8	0,33

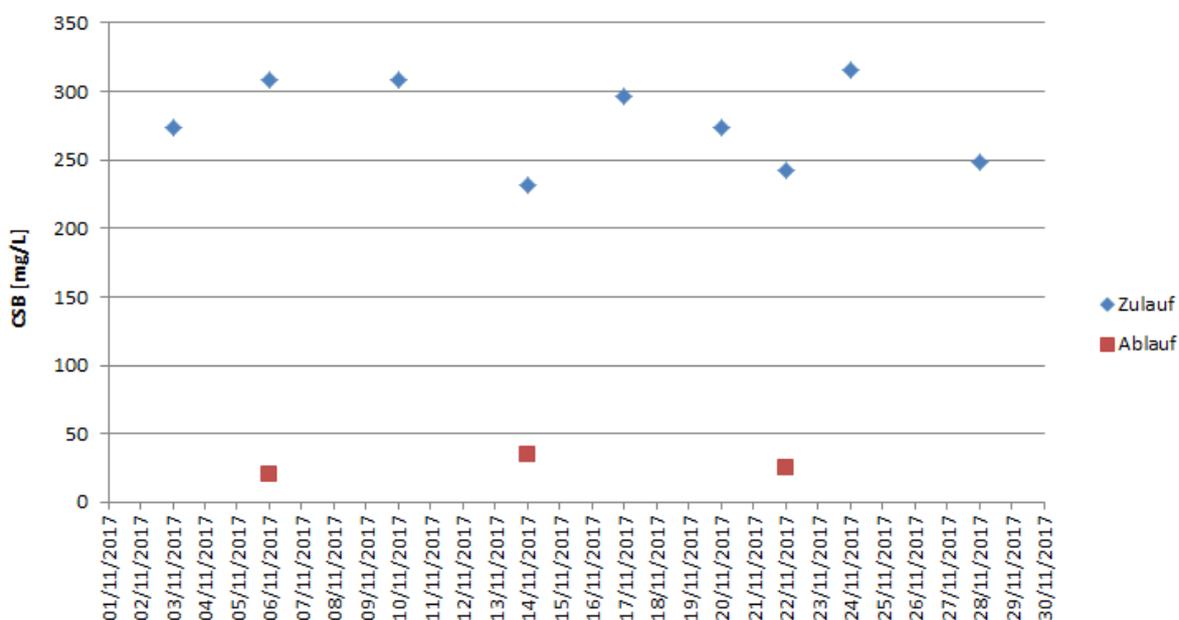


Abbildung 13: CSB-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf während der ersten Untersuchungsphase (03.11.-29.11.2017)

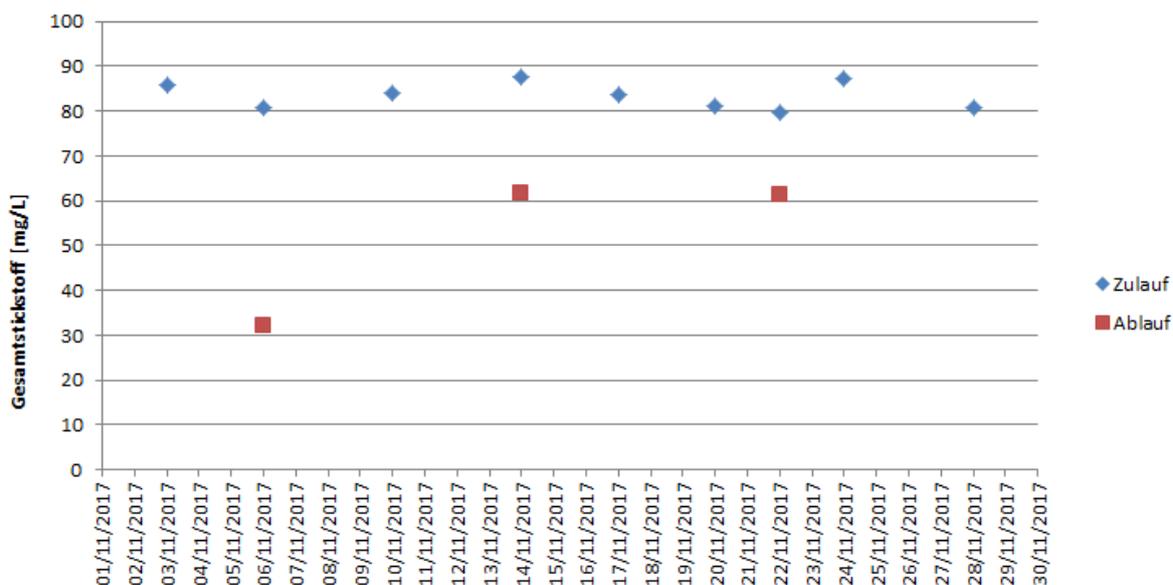


Abbildung 14: Gesamtstickstoff-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf während der ersten Untersuchungsphase (03.11.-29.11.2017)

Weiterhin sind in Abbildung 15 und Abbildung 16 die Ammonium-, Nitrat- und Nitritkonzentrationen, die im Reaktor vorlagen, graphisch dargestellt. Stichproben wurden einmal pro Tag nach einem belüfteten Intervall (Nitrifikation) und einem unbelüfteten Intervall (Denitrifikation) entnommen und analysiert. In Tabelle 3 und Tabelle 4 sind die gemessenen Konzentrationen zusammengestellt.

Tabelle 3: $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ (Konzentrationen) im Reaktor nach der Belüftung während der ersten Untersuchungsphase

Datum	Probe am Ende der Belüftung Zeitpunkt	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
06/11/2017	11:07 UTC	0,44	0,01	44,36
07/11/2017	9:55 UTC	0,44	0,05	48,58
08/11/2017	9:48 UTC	1,01	0,06	51,63
10/11/2017	9:05 UTC	0,52	0,05	53,38
13/11/2017	10:32 UTC	0,65	0,48	55,68
14/11/2017	9:02 UTC	0,63	0,06	59,30
15/11/2017	13:32 UTC	0,77	0,05	59,65
16/11/2017	7:32 UTC	0,75	0,51	63,47
20/11/2017	8:58 UTC	0,88	0,08	56,84
21/11/2017	9:01 UTC	0,37	0,16	55,32
22/11/2017	9:04 UTC	0,40	0,07	54,43
23/11/2017	13:34 UTC	9,68	1,49	34,24
24/11/2017	12:04 UTC	5,68	2,27	39,99
27/11/2017	7:36 UTC	0,56	0,07	42,41
28/11/2017	8:34 UTC	1,06	1,42	45,21
29/11/2017	9:34 UTC	10,62	1,52	38,70

Tabelle 4: $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ (Konzentrationen) im Reaktor nach dem unbelüfteten Intervall während der ersten Untersuchungsphase

Datum	Probe am Ende der Denitrifikation Zeitpunkt	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
07/11/2017	9:15 UTC	1,22	0,13	46,33
08/11/2017	9:16 UTC	1,28	0,14	50,52
10/11/2017	8:31 UTC	1,55	0,19	52,36
13/11/2017	9:58 UTC	2,20	0,41	54,08
14/11/2017	8:32 UTC	2,55	0,19	59,93
15/11/2017	13:01 UTC	1,34	0,15	61,63
16/11/2017	8:32 UTC	1,55	0,20	60,02
17/11/2017	9:46 UTC	2,12	1,71	58,33
20/11/2017	10:05 UTC	2,08	0,17	56,29
21/11/2017	8:31 UTC	1,20	0,24	53,92
22/11/2017	8:34 UTC	1,06	0,07	55,73
24/11/2017	11:32 UTC	2,43	2,68	41,19
27/11/2017	9:33 UTC	1,77	0,09	40,17
28/11/2017	7:59 UTC	2,70	1,10	44,13
29/11/2017	9:00 UTC	-	1,06	37,46

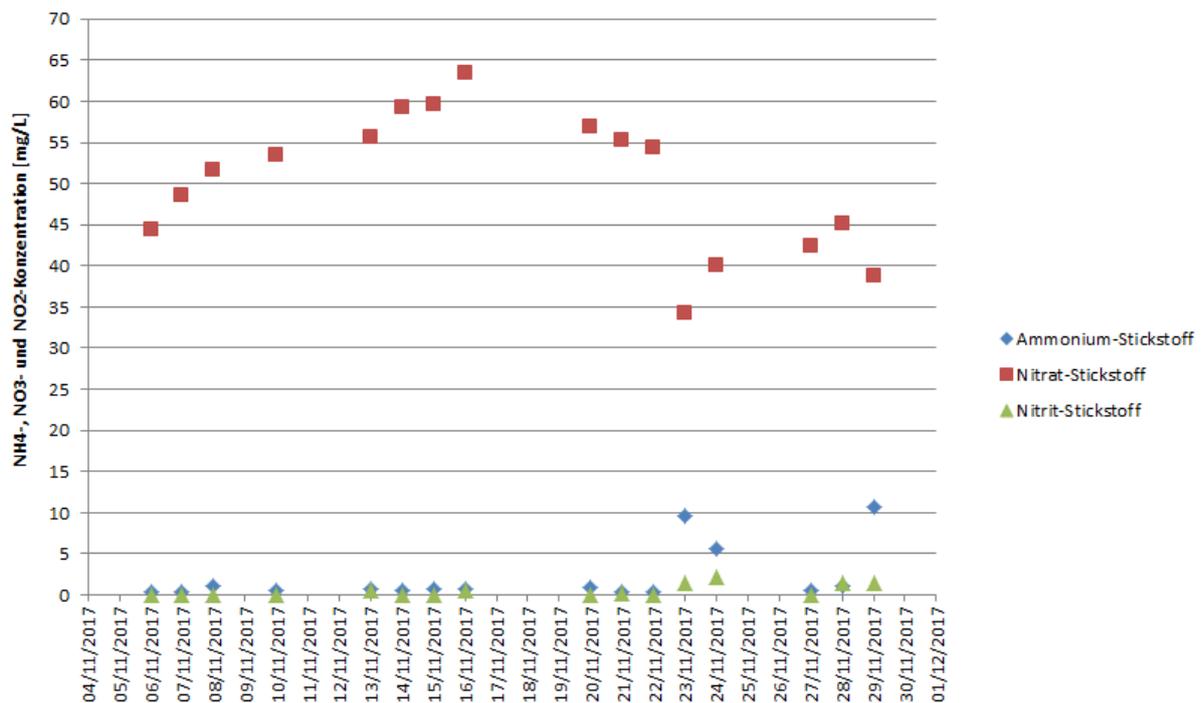


Abbildung 15: Ammonium-, Nitrat- und Nitritkonzentrationen im Reaktor am Ende der Belüftungsphase

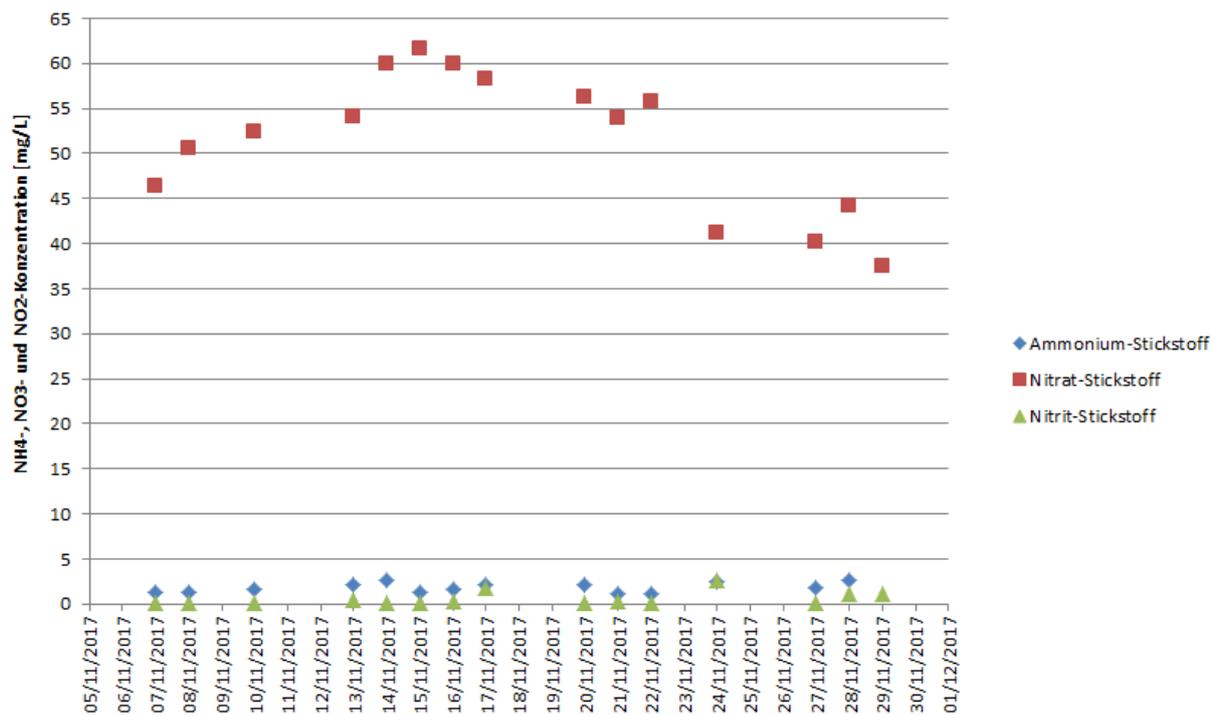


Abbildung 16: Ammonium-, Nitrat- und Nitritkonzentrationen im Reaktor am Ende der unbelüfteten Phase

In der Abbildung 17 werden die Meßwerte vom 05.11.2017 beispielhaft für die erste Untersuchungswoche dargestellt.

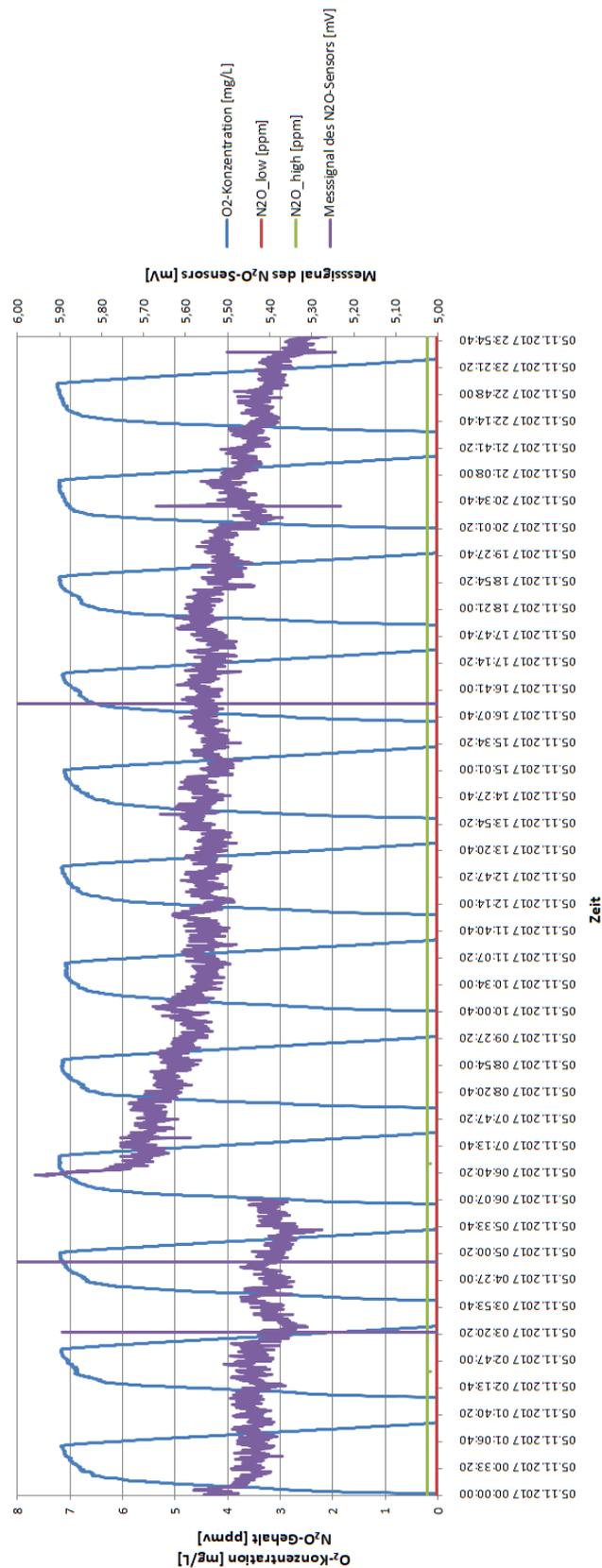


Abbildung 17: Meßergebnisse vom 05.11.2017 (in der ersten Woche nach dem Betriebsbeginn der Versuchsanlage); O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

Am 09.11.2017 wurde der Luft-Volumenstrom von 600 auf 320 mL/min umgestellt. Demzufolge wurden schon am nächsten Tag höhere N₂O-Konzentrationen im Luftraum während der belüfteten Phase gemessen (siehe Abbildung 18, erste Hälfte des Tages). Auch das Messsignal des N₂O-Sensors hat sich auf Grund der geringeren Strippung ein wenig erhöht (Meßwerte zwischen 6 und 8 mV). An demselben Tag Nachmittag (10.11.2017 ab 13:00 Uhr), kam zu einer Abnahme der Sauerstoffkonzentration im Reaktor (< 2 mg O₂/L), da die eingestellte Belüftungsintensität doch zu niedrig war. Dadurch wurden merkbar höhere Lachgasakkumulierung während der Denitrifikation (in Abbildung 18 die lila Linie) und Lachgasemissionen während der Belüftung (in Abbildung 18 die grüne Linie) bewirkt. Die Lachgasakkumulierung im Zuge der Denitrifikation war aber geringfügig, da in Folge der Gleichgewichtseinstellung zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase eine Abnahme des N₂O-Gehaltes in der Luft während der Denitrifikation festgestellt wurde (in der Abbildung 18 ab 13:00 Uhr). Andere Möglichkeit wäre, dass mit dem N₂O-Sensor die Akkumulierung von NO erfasst wurde, das nicht mit dem N₂O-IR-Spektrometer erfassbar ist.

In den nächsten Tagen erfolgte eine weitere Regulierung der Belüftung, um eine Konzentration des gelösten Sauerstoffs während der Nitrifikation zwischen 2 und 4 mg O₂/L zu erreichen.

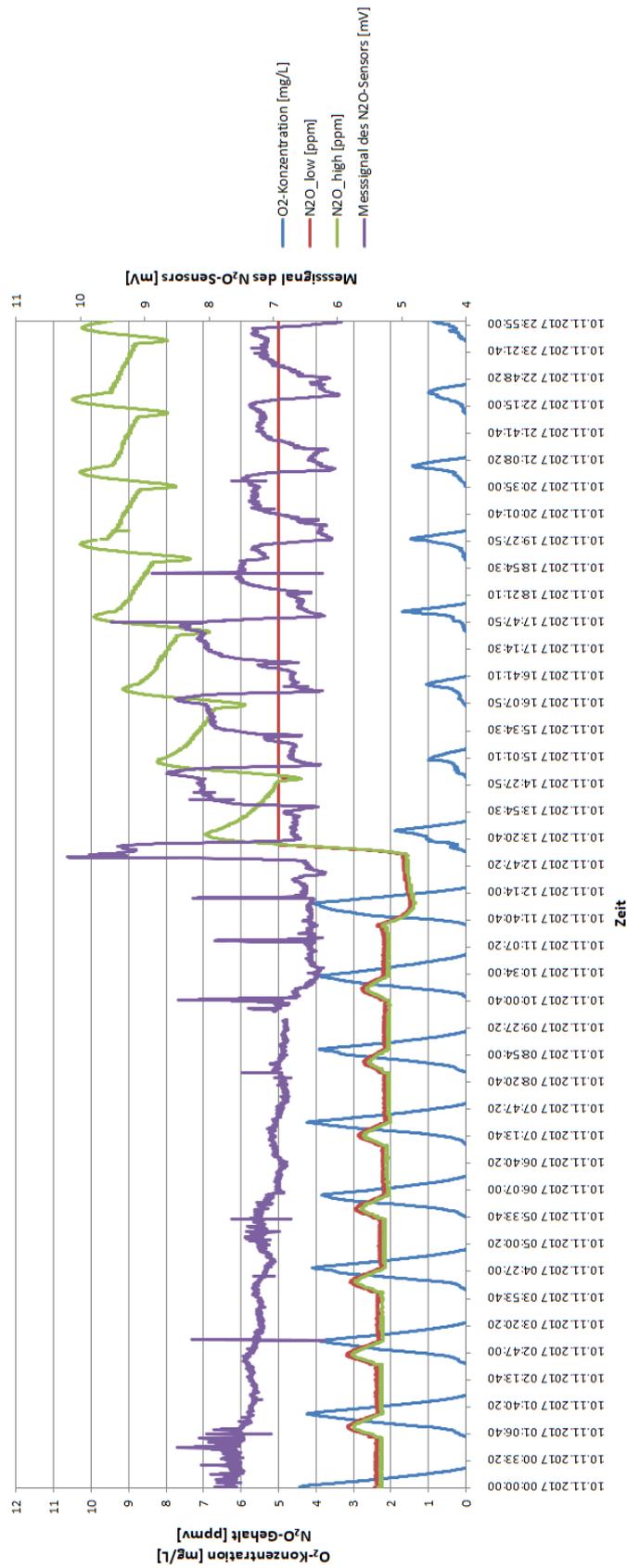


Abbildung 18: Meßergebnisse vom 10.11.2017; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

Stichproben, die einmal pro Tag nach der belüfteten Phase entnommen wurden, haben auf eine wirksame Nitrifikation hingedeutet, da die Analysen auf Ammoniumkonzentrationen $< 1 \text{ mg NH}_4\text{-N/L}$ hingewiesen haben. Demgegenüber haben die Stichproben, die am Ende der Denitrifikation entnommen wurden, auf eine sehr niedrige Wirksamkeit dieses Prozesses hingewiesen (siehe oben Tabelle 3 und Tabelle 4). In der Tabelle 5 sind die Messwerte von zwei Tagen, jeweils innerhalb einer Denitrifikationsphase, mit berechneten Denitrifikationsraten zusammengestellt. Im Allgemeinen ist eine sehr niedrige Denitrifikationsrate von Nitrat (nur am Anfang war die Rate höher) und eine Akkumulierung von Nitrit während der Denitrifikation wahrzunehmen. Die Nitratkonzentrationen am Ende der Denitrifikation während der ersten zwei Versuchswochen (7.11.-22.11.2017) waren sehr hoch (im Bereich zwischen 46 und 62 $\text{mg NO}_3\text{/L}$). Aus diesem Grund wurde die Dauer des unbelüfteten Intervalls auf 2 Stunden verlängert (am 22.11.2017), wobei der Belüftungsintervall gleich gehalten wurde (30 min). Wegen der Verlängerung der unbelüfteten Phase wurde auch eine Erhöhung der Belüftungsintensität erforderlich (Luft-Volumenstrom auf 750 mL/min umgestellt). Infolge der Verlängerung der Denitrifikationsphase sind die Nitratkonzentrationen im Vergleich zu früheren geringer geworden (40 bis 45 $\text{mg NO}_3\text{/L}$), aber immer noch ziemlich hoch geblieben, was auf die limitierte CSB-Verfügbarkeit hindeutet. In der Abbildung 19 wurden die Messwerte vom 24.11.2017 dargestellt, wo eine tatsächliche N_2O -Akkumulierung während der Denitrifikation, sowohl in der flüssigen Phase als auch im Luftraum, sichtbar ist. Für diesen Tag (24.11.2017) wurde auch die emittierte N_2O -Fracht berechnet (siehe Kapitel 4.3.3). Die Abbildung 20 stellt die Tagesganglinie der gemessenen N_2O -Emissionen ($\text{mg N}_2\text{O/min}$). Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass nur die N_2O -Konzentrationen im Luftraum bis 50 ppm mit dem Messgerät erfasst wurden, aber offensichtlich waren sie viel höher (siehe Kapitel 4.3.1). Die gemessene tägliche N_2O -Fracht betrug 14,97 $\text{mg N}_2\text{O/d}$, wobei dieser Wert, wie schon gesagt, nicht der tatsächlichen emittierten Fracht entspricht. Bezüglich auf das höchst gemessene Emissionsfracht hat sich ein Emissionsfaktor von 1,3 % ($9,52 \text{ mg N}_2\text{O-N} / 749,92 \text{ mg N}_{\text{Zulauf}}$) ergeben.

Tabelle 5: Analyseergebnisse von Stichproben, die während der Denitrifikation entnommen wurden (am 20.11. und 21.11.2017)

20.11.2017					
Uhrzeit	Versuchszeit	NO ₃ ⁻ -N	Denirate	NO ₂ ⁻ -N	Denirate
	[h]	[mg/L]	[mg NO ₃ ⁻ -N/L/h]	[mg/L]	[mg NO ₂ ⁻ -N/L/h]
09:25	0,000	57,7		0,06	
09:33	0,133	56,46	9,32	0,08	-0,15
09:46	0,350	56,76	-1,38	0,08	0,00
10:05	0,667	56,29	1,48	0,17	-0,28
21.11.2017					
Uhrzeit	Versuchszeit	NO ₃ ⁻ -N	Denirate	NO ₂ ⁻ -N	Denirate
	[h]	[mg/L]	[mg NO ₃ ⁻ -N/L/h]	[mg/L]	[mg NO ₂ ⁻ -N/L/h]
07:55	0,000	56,18		0,14	
08:13	0,300	54,06	7,07	0,2	-0,20
08:31	0,600	53,92	0,47	0,24	-0,13

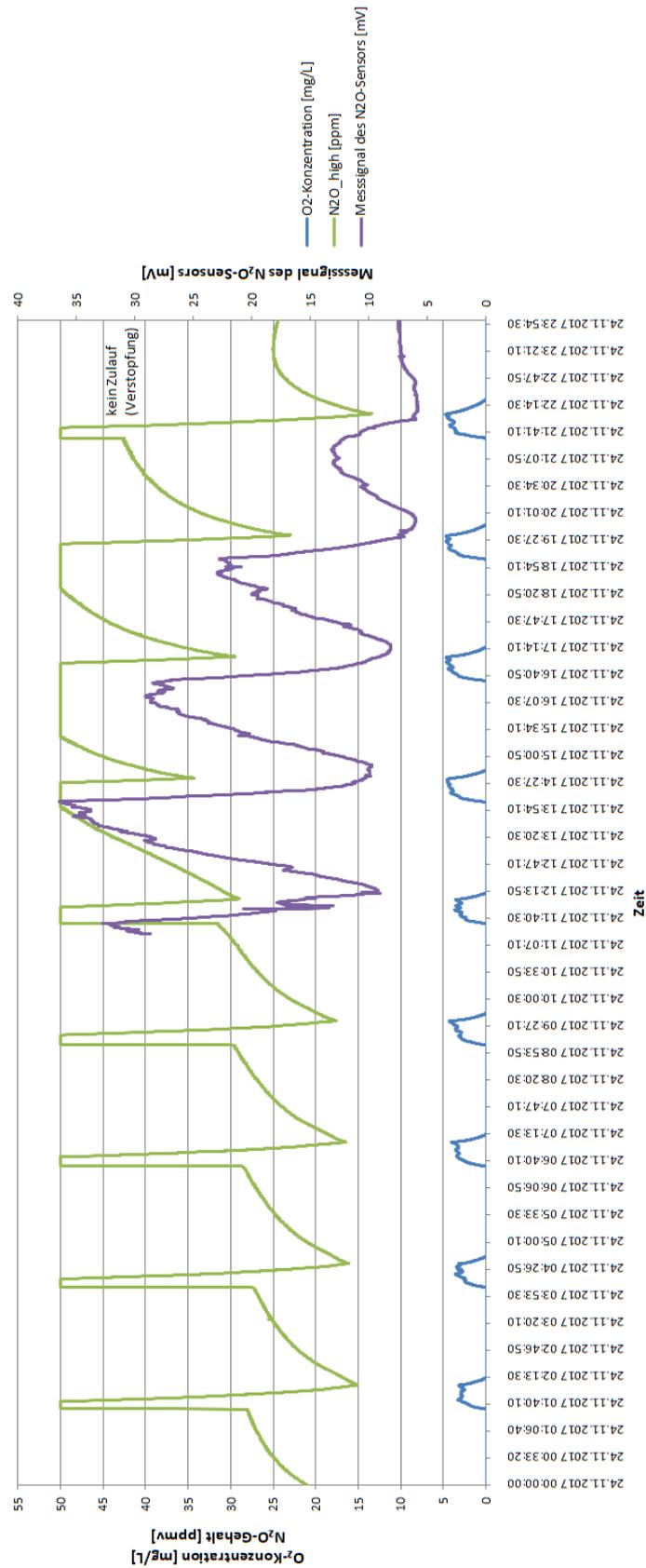


Abbildung 19: Meßergebnisse vom 24.11.2017; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

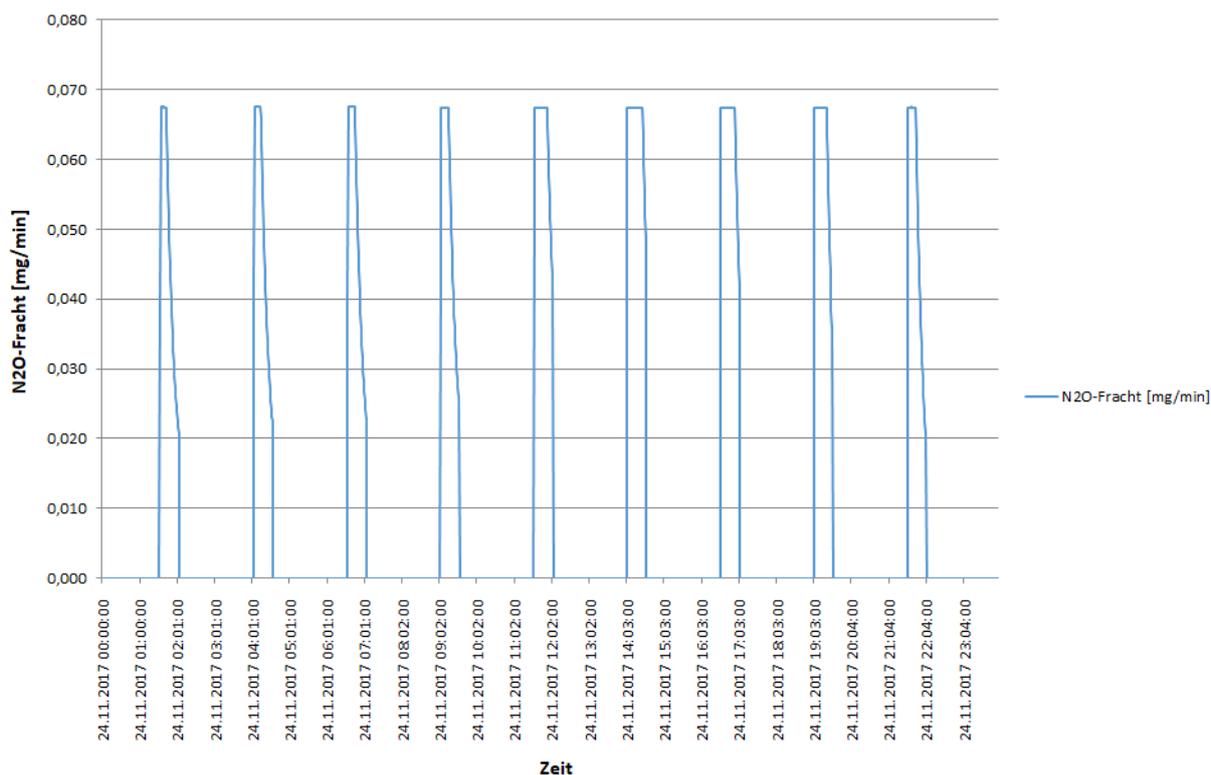


Abbildung 20: Tagesganglinie von N₂O-Fracht [mg N₂O/min] am 24.11.2017

Wenn man die Messwerte der On-Line-Messungen kronologisch betrachtet, ist mit der Zeit eine sukzessive und drastische Erhöhung der Lachgasakkumulierung (während der Denitrifikation) und Lachgasemissionen (während der Belüftung) merkbar. Gemessene Lachgasemissionen im Luftraum des Reaktors haben oftmals die Werte > 50 ppm erreicht.

Weiteres Problem, mit dem man in der ersten Untersuchungsphase konfrontiert war, war der Schwimmschlamm im Nachklärbehälter. Das hat auf zu hohe Nitratkonzentrationen im Schlamm hingewiesen, was wieder auf die ineffektive Denitrifikation zurückführt. Eine ineffektive Denitrifikation wurde andererseits durch ein hohes N/CSB-Verhältnis bewirkt (siehe Abbildung 10 im Kapitel 4.5.1). Infolge der täglichen (Montag bis Freitag) Entnahme von 1,4 L Überschussschlamm wurde ein Schlammalter von 13 Tage gehalten. Das Trockensubstanzgehalt des Schlammes ist nach der ersten Untersuchungswoche unter 1 g/L gesunken, was eher als ein niedriges Gehalt zu betrachten ist. Dadurch wurde auch eine Erhöhung der NO₂⁻, NO₃⁻ und N₂O-Akkumulierung verursacht, da Mangel an Trockensubstanz ein nachteiliger Faktor gegen die effektive Denitrifikation ist.

Das Vorkommen einer deutlichen Lachgasakkumulierung während der Denitrifikation stellte den kritischen Punkt dar. Dieser Zeitpunkt wurde als Ausgangspunkt für die folgende Untersuchungsphase bedeutsam.

5.2. Zweite Untersuchungsphase

Wie schon gesagt, war die Abwasserzusammensetzung ungünstig, da ein hohes N/CSB-Verhältnis im Zulauf vorlag (siehe Abbildung 11 im Kapitel 4.5.2). Die Abbildungen 21 und 22 geben einen Überblick über den Betrieb der Versuchsanlage während der zweiten Untersuchungsphase, indem die Zulauf- und Ablaufcharakteristik (CSB- und Gesamtstickstoff-Konzentrationen) zusammengestellt sind. Die Tabelle 6 stellt die genauen Messwerte aller charakteristischen Parameter in Zulauf- und Ablaufproben dar. In der zweiten Untersuchungsphase wurde 80 bis 86 % des CSB entfernt. Ablaufprobe vom 19.12.2017 weist auf eine hohe CSB-Konzentration, da ein wenig Schwimmschlamm aus dem Nachklärbecken in den Ablaufbehälter gelangt ist. Die N-Entfernung war im Allgemein sehr niedrig (N-Entfernung von 32 bis 48 %).

Tabelle 6: Gemessene charakteristische Parameter in Zulauf- und Ablaufproben während der zweiten Untersuchungsphase

Datum	Probe	CSB	CSB _{mf}	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N	GN
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
30/11/2017	Zulauf	302	-	67,75	-	-	77,20
01/12/2017	Zulauf	230	-	43,46	-	-	60,00
05/12/2017	Zulauf	218	-	43,84	-	-	51,60
05/12/2017	Ablauf	41	19	0,31	30,28	0,29	33,24
06/12/2017	Zulauf	264	-	46,40	-	-	59,70
11/12/2017	Zulauf	238	-	58,40	-	-	76,30
12/12/2017	Zulauf	241	-	59,82	-	-	71,90
12/12/2017	Ablauf	33	23	1,68	31,56	1,13	37,74
14/12/2017	Zulauf	220	-	57,68	-	-	76,20
15/12/2017	Zulauf	120	-	51,62	-	-	66,50
18/12/2017	Zulauf	280	-	57,94	-	-	78,60
19/12/2017	Ablauf	136	32	0,29	45,63	0,22	53,80
20/12/2017	Zulauf	236	-	65,06	-	-	80,80
21/12/2017	Zulauf	153	-	49,10	-	-	61,50

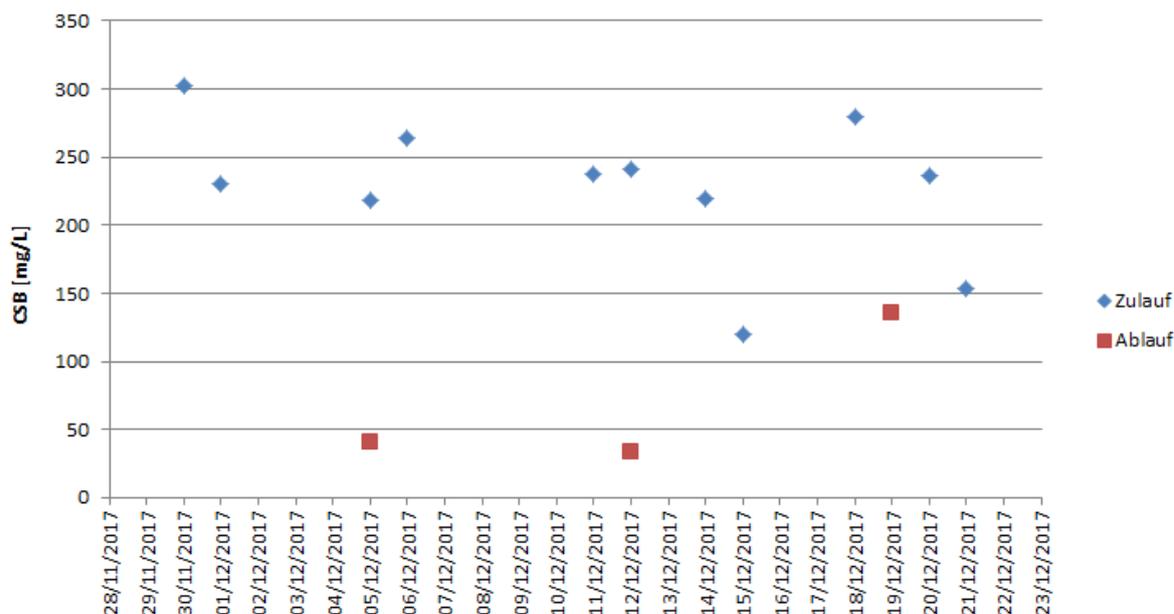


Abbildung 21: CSB-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf während der zweiten Untersuchungsphase (30.11.-21.12.2017)

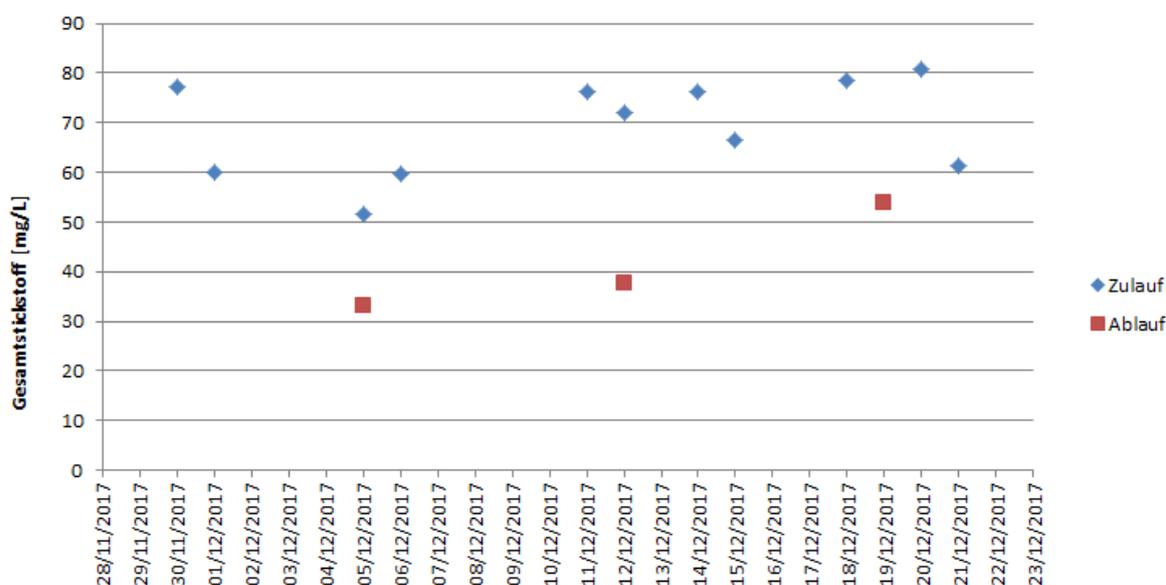


Abbildung 22: Gesamtstickstoff-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf während der zweiten Untersuchungsphase (30.11.-21.12.2017)

In der zweiten Untersuchungsphase wurden mehrmals Versuche durchgeführt, indem Ethanol bzw. Methanol als zusätzliche CSB-Quelle direkt in den Reaktor stoßweise dazugegeben wurde. Die Zugabe erfolgte während der Denitrifikation (in der zweiten Hälfte des

unbelüfteten Intervalls), bzw. im Zeitpunkt, wann eine deutliche N_2O -Akkumulierung mit dem N_2O -Sensor erkennbar war. Das Ziel war, durch die Erhöhung der CSB-Verfügbarkeit während der Denitrifikation diese Akkumulierung zu unterbinden und in der darauf folgenden belüfteten Phase die Freisetzung von Lachgas in die Luft zu verringern.

5.2.1. Ethanol-Dosierungen (am 30.11. und 05.12.2017)

Die erforderliche Menge an Ethanol wurde schon im Kapitel 4.5.2 ermittelt. An beiden Tagen wurde demnach 1 g (1,27 mL) Ethanol dosiert (2 g CSB).

Erste Ethanol-Dosierung (30.11.2017)

Die Abbildung 23 zeigt die Messwerte vom vorläufigen Tag, die auf eine gewisse Akkumulierung von gelöstem N_2O während der Denitrifikation und auf auffällig hohe N_2O -Konzentrationen im Luftraum während der Belüftung hinweisen.

In der Abbildung 24 sind die Messwerte vom Tag, an dem Ethanol dosiert wurde, dargestellt und die Abbildung 25 stellt einen näheren Blick auf den Zeitpunkt der Ethanoldosierung. Aus dem Messsignal des N_2O -Sensors ist gleich ersichtlich, wie die Konzentration an gelöstem N_2O schon in wenigen Minuten nach der Ethanol-Dosierung abgenommen hat. Während des folgenden Belüftungsintervalls wurde trotzdem N_2O emittiert, da eine kleine Menge von gelöstem N_2O immer noch im Reaktor vorlag. Fernerhin, im Laufe der darauf folgenden unbelüfteten Phase ist die N_2O -Konzentration in der Luft nicht angestiegen, was wieder auf eine geringe Akkumulierung im Belebtschlamm hingewiesen hat. Mit der Zeit ist jedoch die Akkumulierung immer stärker geworden, da der zudosierte CSB verbraucht wurde.

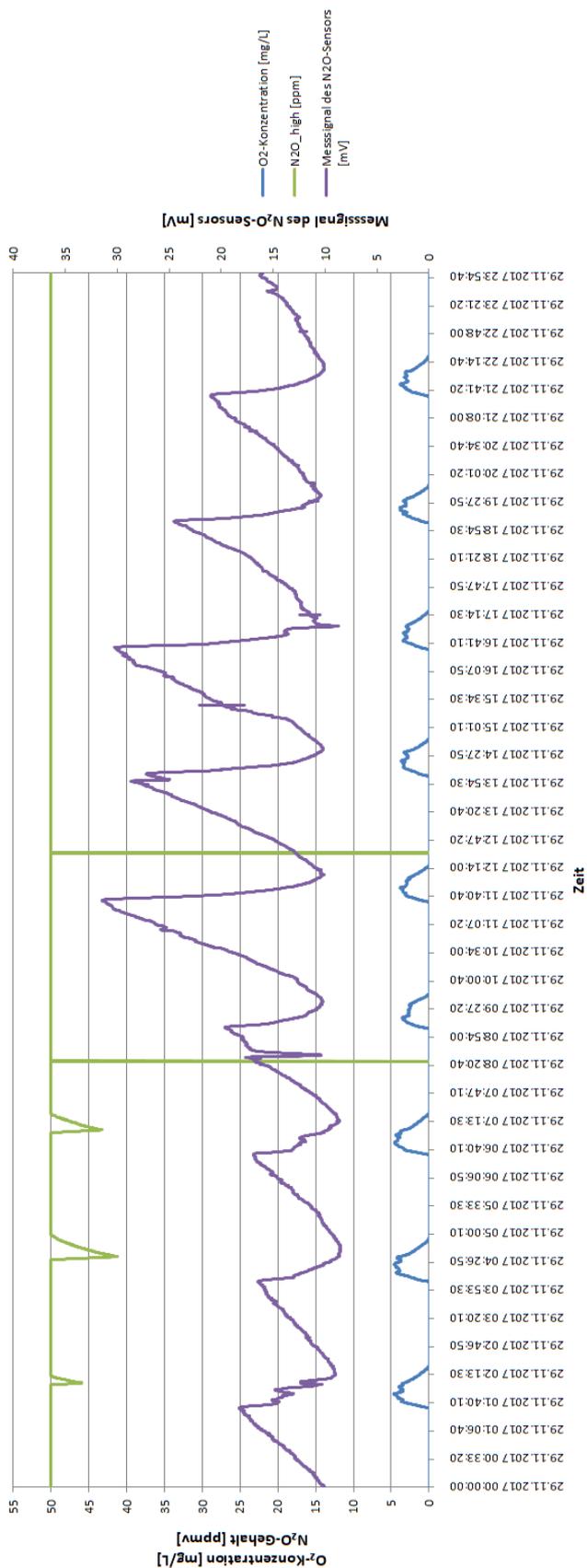


Abbildung 23: Meßergebnisse vom 29.11.2017; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

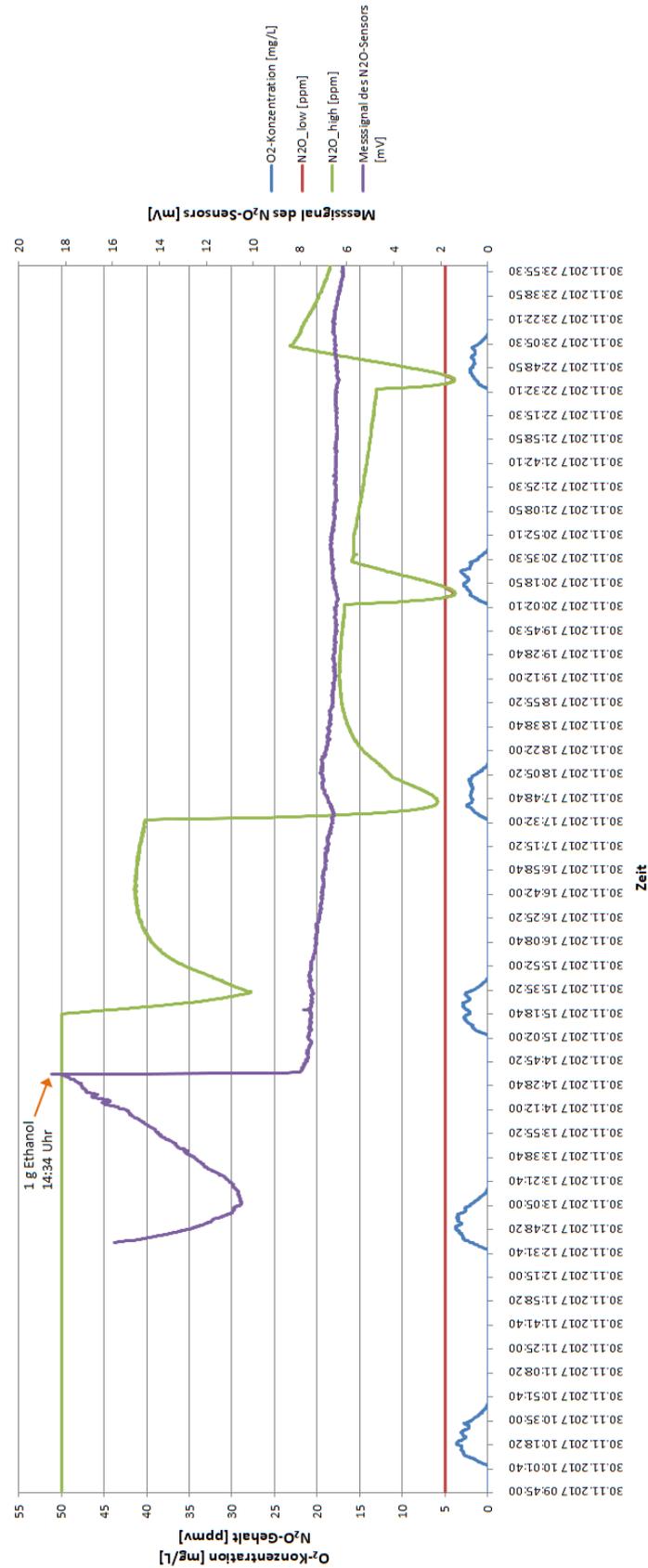


Abbildung 24: Meßergebnisse vom 30.11.2017; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors (Tag der Ethanol-Dosierung)

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung



Abbildung 25: Meßergebnisse vom 30.11.2017; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors (Moment der Ethanoldosierung)

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

Wie schon im Kapitel 4.5.2 erwähnt, wurden die Stichproben mehrmals während des durch die Ethanolzugabe betroffenen Zyklus aus dem Reaktor entnommen. Die Analyse der Proben sollte eine Aussage über die Wirkung von Ethanol auf die Denitrifikationsrate ermöglichen. Folgende Tabelle und Abbildung 26 stellen die gemessenen NO_3^- -, NO_2^- - und N_2O -Konzentrationen während des Versuches dar. Eine Erhöhung der Denitrifikationsrate ist bei allen drei Parametern merkbar, wobei am stärksten die NO_3^- - und N_2O -Reduktase angeregt wurden.

Tabelle 7: Analyseergebnisse von Stichproben, die während der Denitrifikation entnommen wurden (am 30.11.2017)

Uhrzeit	Versuchszeit	NO_3^- -N	Denirate	NO_2^- -N	Denirate	N_2O -N	Denirate	Anmerkung
	[h]	[mg/L]	[mg NO_3^- -N/L/h]	[mg/L]	[mg NO_2^- -N/L/h]	[mg/L]	[mg N_2O -N/L/h]	
13:15	0,000	38,41		2,5		0,13		noch aerobe Bedingungen (0,1 mg O_2 /L)
14:30	1,250	36,86	1,24	1,91	0,47	0,26	-0,10	gleich vor Ethanolzugabe
15:02	1,783	35,5	2,55	1,56	0,66	0,08	0,34	Ende Deni

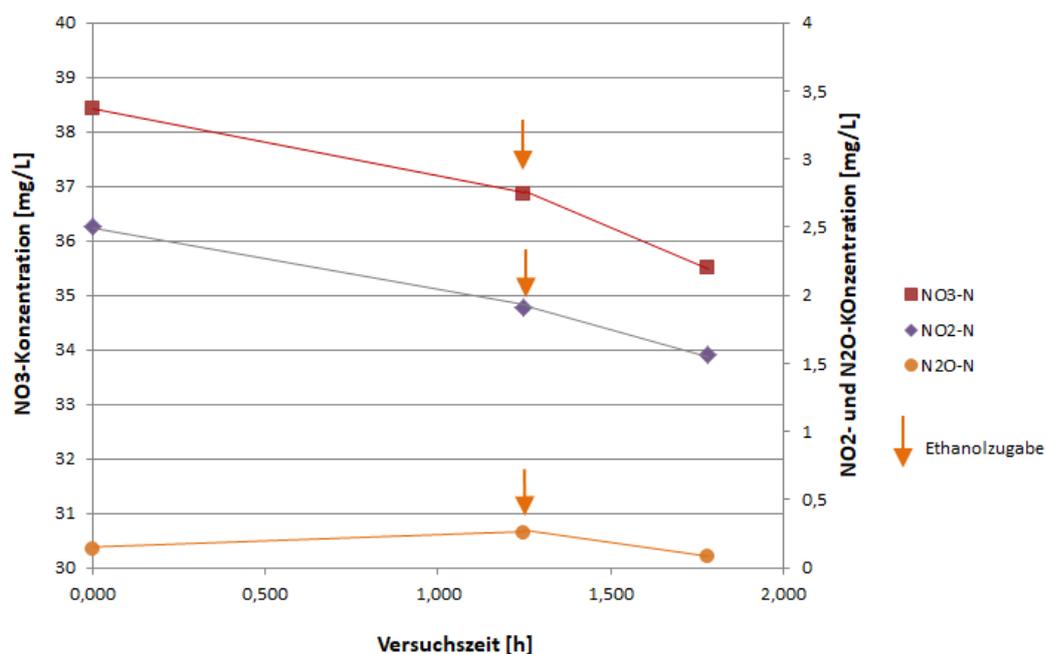


Abbildung 26: Verlauf der Reduktion von NO_3^- -N, NO_2^- -N und N_2O -N während des Versuches mit Ethanol (30.11.2017)

Messwerte vom folgenden Tag (01.12.2017) sind in der Abbildung 27 angezeigt. Die Ammonium-, Nitrat- und Nitritkonzentrationen vom 01.12.2017, die im Reaktor gemessen wurden, waren niedriger als jene vom 30.11.2017, was auf die Wirkung von Ethanol hindeutet. Die NH_4^- , NO_3^- und NO_2^- -Konzentrationen von drei nacheinander folgenden Tagen sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: NH_4^- -N, NO_3^- -N und NO_2^- -N (Konzentrationen) im Reaktor von 29.11., 30.11. und 01.12.2017

Datum	Probe	NH_4^+ -N	NO_3^- -N	NO_2^- -N
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
29/11/2017	Ende Denitrifikation (9:00 UTC)	-	37,46	1,06
29/11/2017	Ende Belüftung (9:34 UTC)	10,62	38,70	1,52
30/11/2017	Ende Denitrifikation (10:02 UTC)	8,39	36,43	1,97
30/11/2017	Ende Belüftung (10:35 UTC)	6,84	39,06	2,35
30/11/2017	Ende Denitrifikation (15:02 UTC)	8,16	35,50	1,56
30/11/2017	Ende Belüftung (15:34 UTC)	6,68	37,35	1,92
01/12/2017	Ende Denitrifikation (8:32 UTC)	5,46	24,51	0,75
01/12/2017	Ende Belüftung (9:04 UTC)	3,30	26,03	1,29

Höhere Ammoniumkonzentrationen wurden durch die Verringerung des Trockensubstanzgehaltes (Schlammalters) verursacht. Es wurde schon erwähnt, dass zur Bildung von Schwimmschlamm infolge der hohen Nitratkonzentrationen gekommen ist, der dann mit dem Ablauf teilweise verloren wurde.

Zu dieser Zeit konnte wieder eine Lachgasakkumulierung während der unbelüfteten Phase beobachtet werden, die mit jedem Reinigungszyklus auf einen Wachstumstrend hingedeutet hat. Später wurden auch deutlich höhere Lachgaskonzentrationen in der Luft gemessen (siehe Abbildung 27).

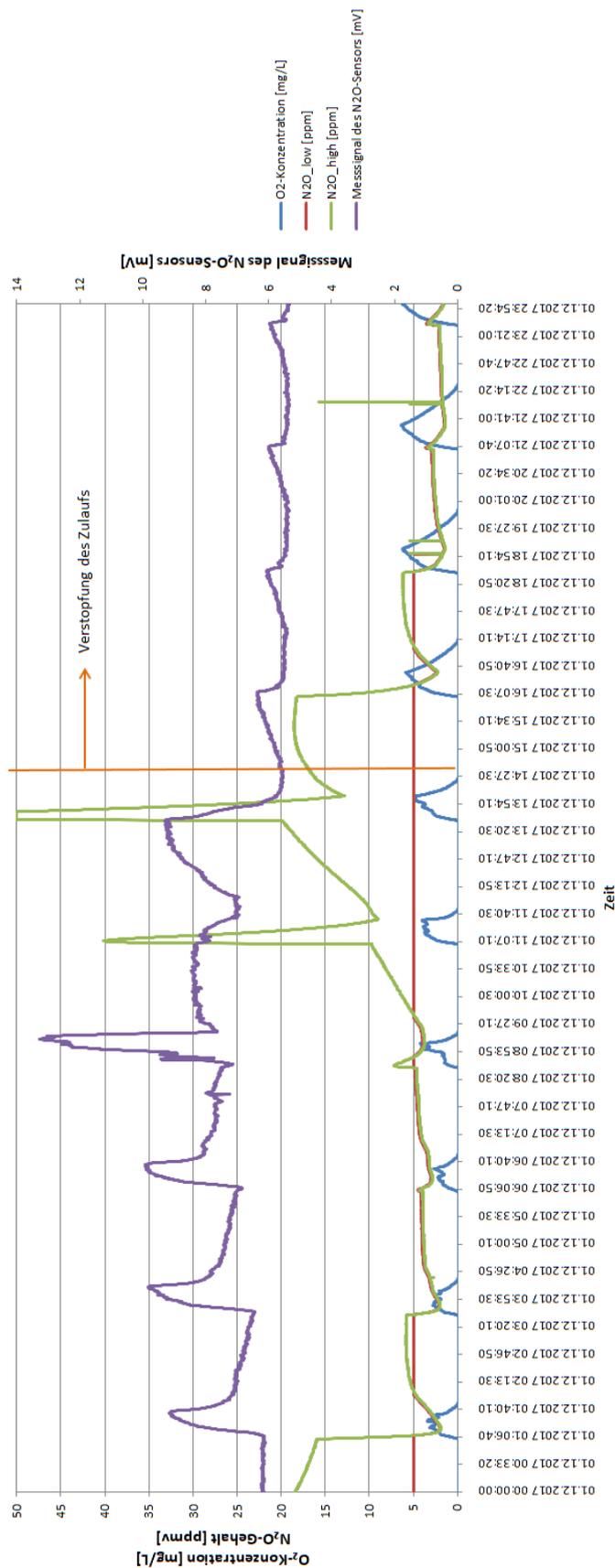


Abbildung 27: Meßergebnisse vom 01.12.2017; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors (Tag nach der Ethanol-Dosierung)

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

Zweite Ethanol-Dosierung (05.12.2017)

In der Abbildung 29 sind die Messwerte vom Tag, an dem wieder 1 g Ethanol dosiert wurde, dargestellt. Obwohl eine sofortige Absenkung von Messsignal des N₂O-Sensors merkbar war, war das Messsignal des N₂O-Sensors ab folgendem Intervall nicht so stabil, wie es beim ersten Versuch der Fall war. Trotzdem konnte während der unbelüfteten Phase eine Abnahme der N₂O-Konzentration im Luftraum beobachtet werden, was auf eine Reduktion von N₂O im Zuge der Denitrifikation zurückführt. Eine geringe N₂O-Produktion hat während der Belüftung auch nach der Ethanolzugabe stattgefunden. Diese ist auf die Aktivität der ammonium-oxidierenden Bakterien zurückzuführen. Am Nachmittag 05.12.2017 kam zu Betriebsproblemen (Verstopfung des Zulaufs), die bis 07.12.2017 gedauert haben, weshalb Schlussfolgerungen über die Auswirkung in den darauf folgenden Zyklen nur eingeschränkt möglich sind.

Auch während dieses Versuches wurden mehrere Stichproben aus dem Reaktor entnommen. Folgende Tabelle und Abbildung 28 stellen die gemessenen NO₃⁻, NO₂⁻ und N₂O-Konzentrationen dar. Eine Erhöhung der Denitrifikationsrate ist bei allen drei Parametern wieder merkbar.

Tabelle 9: Analyseergebnisse von Stichproben, die während der Denitrifikation entnommen wurden (am 05.12.2017)

Uhrzeit	Versuchszeit	NO ₃ ⁻ -N	Denirate	NO ₂ ⁻ -N	Denirate	N ₂ O-N	Denirate	Anmerkung
	[h]	[mg/L]	[mg NO ₃ ⁻ -N/L/h]	[mg/L]	[mg NO ₂ ⁻ -N/L/h]	[mg/L]	[mg N ₂ O-N/L/h]	
08:46	0,000	32,65		0,82		0,07		schon anoxische Bedingungen
09:27	0,683	31,05	2,34	0,67	0,22	0,11	-0,06	gleich vor Ethanolzugabe
10:03	1,283	29,18	3,12	0,26	0,68	0,04	0,12	Ende Deni

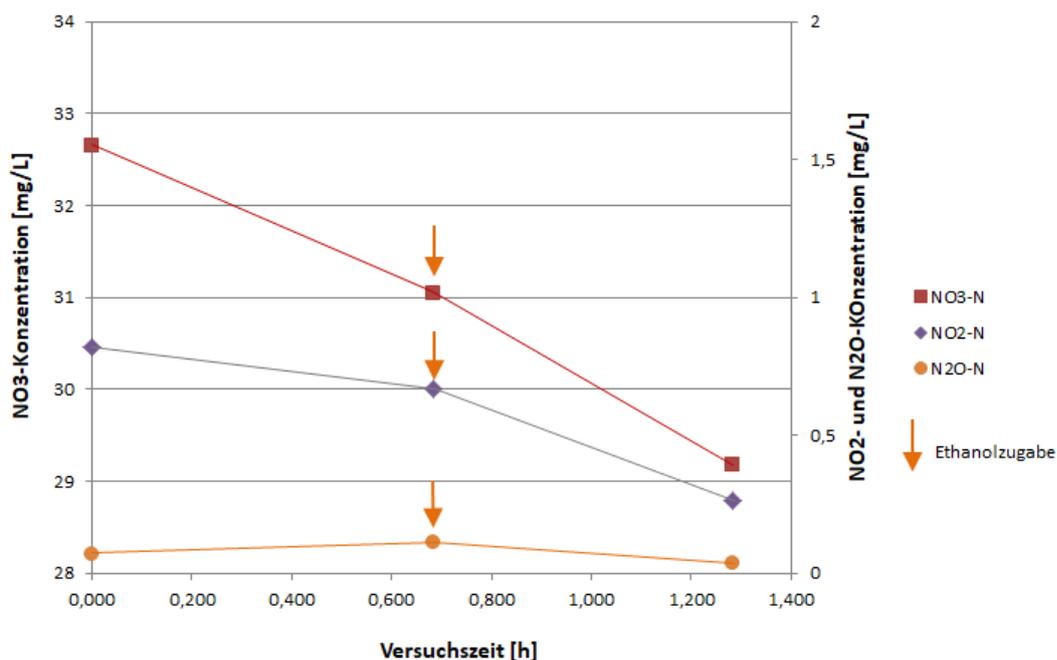


Abbildung 28: Verlauf der Reduktion von $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{N}_2\text{O-N}$ während des Versuches mit Ethanol (05.12.2017)

Die NH_4^- , NO_3^- und NO_2^- -Konzentrationen von drei nacheinander folgenden Tagen sind in der Tabelle 10 zusammengestellt. Wegen der Probleme (Verstopfung des Zulaufs am 05.12.) können Schlussfolgerungen über den Zusammenhang zwischen diesen Werten und der erhöhten CSB-Verfügbarkeit nur eingeschränkt gezogen werden. Trotz Betriebsprobleme kann ausgehend von den Messwerten auch beim zweiten Versuch tendenziell eine Verbesserung der NO_3^- , NO_2^- und N_2O -Reduktion infolge der Ethanolzugabe festgestellt werden.

Tabelle 10: $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ (Konzentrationen) im Reaktor von 04.12., 05.12. und 06.12.2017

Datum	Probe	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	$\text{NO}_2^-\text{-N}$
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
04/12/2017	Ende Denitrifikation (9:03 UTC)	0,52	28,86	0,10
04/12/2017	Ende Belüftung (9:34 UTC)	0,49	28,62	0,07
05/12/2017	Ende Denitrifikation (10:03 UTC)	1,36	29,18	0,26
05/12/2017	Ende Belüftung (10:34 UTC)	0,35	29,72	0,57
06/12/2017	Ende Denitrifikation (10:54 UTC)	1,03	20,26	0,27
06/12/2017	Ende Belüftung	-	-	-

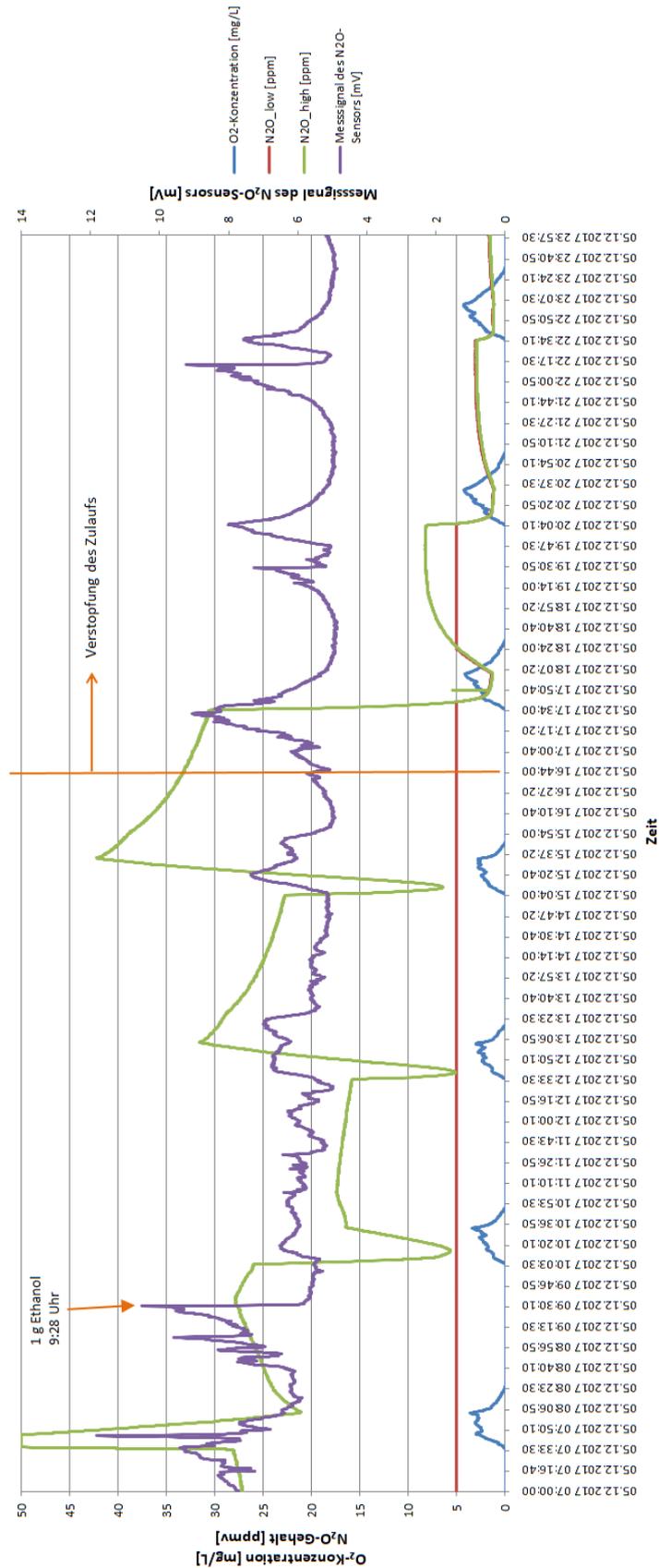


Abbildung 29: Meßergebnisse vom 05.12.2017; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors (Tag der Ethanol-Dosierung)

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

5.2.2. Methanol-Dosierungen (am 12.12. und 19.12.2017)

Die erforderliche Menge an Methanol wurde schon im Kapitel 4.5.2 ermittelt. An beiden Tagen wurde demnach 1,33 g (1,68 mL) Methanol dosiert (2 g CSB).

Erste Methanol-Dosierung (12.12.2017)

In der Abbildung 31 sind die Meßwerte vom Tag, an dem Methanol dosiert wurde, dargestellt. Methanol wurde ziemlich spät dosiert (nur 5 Minuten vor dem Ende der Denitrifikation), weshalb während des direkt betroffenen unbelüfteten Intervalls die N_2O -Reduktion nicht besonders stark war. Die momentane Wirkung von Methanol auf die Denitrifikationsraten von Nitrat, Nitrit und Lachgas wurde in der Abbildung 30 dargestellt (siehe auch Tabelle 11). Eine geringe Erhöhung der Denitrifikationsrate ist sowohl bei der Nitrit- als auch bei der Lachgasreduktion ersichtlich. Beim Nitrat wurde keine Auswirkung beobachtet, wobei sogar eine Abnahme der Nitratatmung festgestellt wurde.

Tabelle 11: Analyseergebnisse von Stichproben, die während der Denitrifikation entnommen wurden (am 12.12.2017)

Uhrzeit	Versuchszeit	NO_3^- -N	Denirate	NO_2^- -N	Denirate	N_2O -N	Denirate	Anmerkung
	[h]	[mg/L]	[mg NO_3^- -N/L/h]	[mg/L]	[mg NO_2^- -N/L/h]	[mg/L]	[mg N_2O -N/L/h]	
09:30	0,000	34,77		2,33		0,27		schon anoxische Bedingungen
10:00	0,500	32,52	4,50	2,30	0,06	0,27	-0,01	
10:38	1,133	30,02	3,95	2,26	0,06	0,27	0,00	gleich vor Methanolzugabe
10:50	1,333	29,52	2,50	2,21	0,25	0,18	0,47	Ende Deni

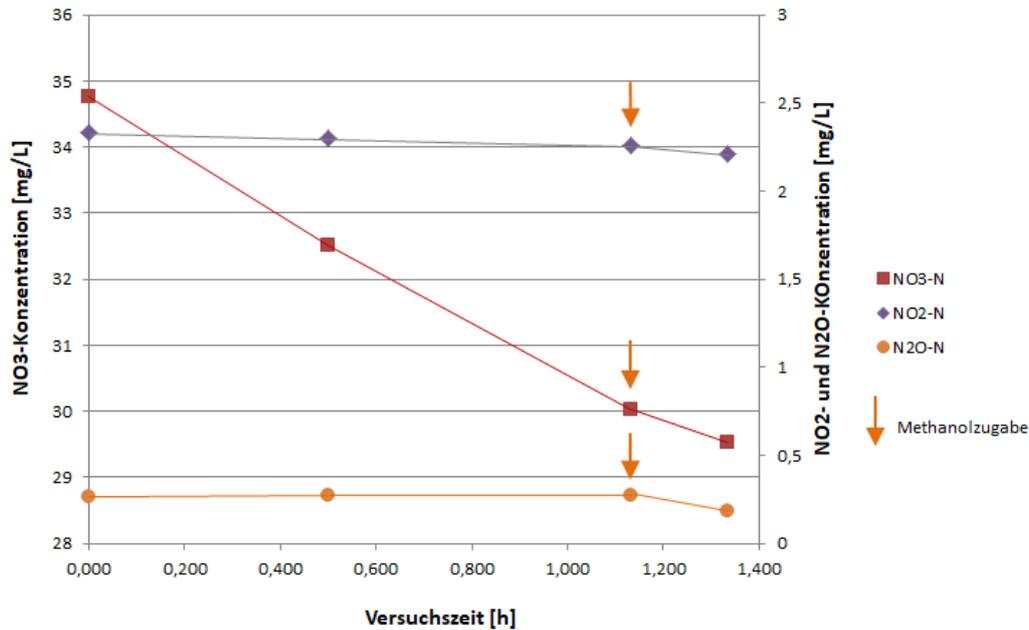


Abbildung 30: Verlauf der Reduktion von NO₃-N, NO₂-N und N₂O-N während des Versuches mit Methanol (12.12.2017)

Während der nachfolgenden Belüftungsphase ist es zu einer weiteren Abnahme des gelösten N₂O mit gleichzeitiger Verringerung des emittierten N₂O gekommen. Auch die später kommenden Intervalle deuten auf eine geringe Konzentration von N₂O hin, wobei das N₂O meistens während der aeroben Phase produziert wurde, aber schnell danach in der Denitrifikationsphase abgebaut wurde (siehe Abbildung 31 und Abbildung 32). Beim Abschalten der Belüftung kam es auf Grund der fehlenden Strippung zu N₂O-Peaks in der flüssigen Phasen, so lange gelöster Sauerstoff im Reaktor vorlag. Eine Abnahme der N₂O-Konzentration, sowohl im Wasser als auch im Luftraum, konnte unter anoxischen Bedingungen beobachtet werden (siehe Abbildung 32).

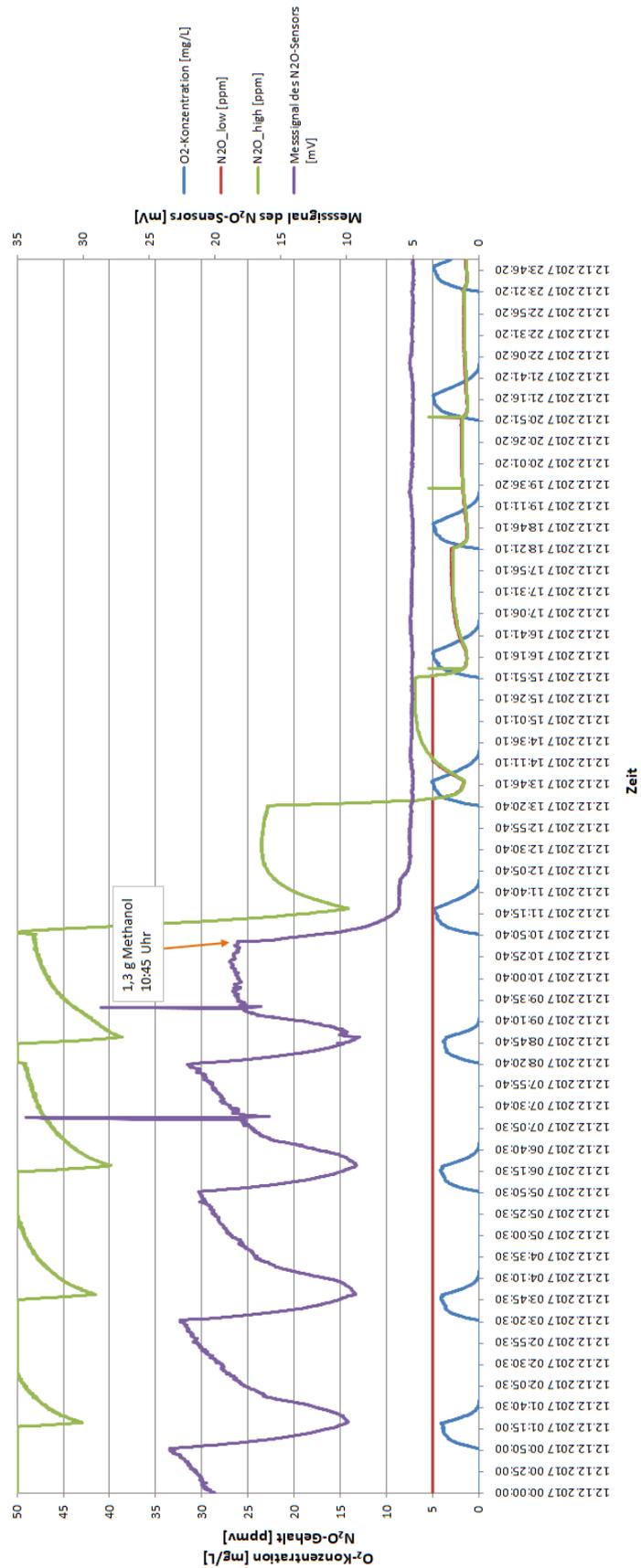


Abbildung 31: Meßergebnisse vom 12.12.2017; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors (Tag der Methanol-Dosierung)

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

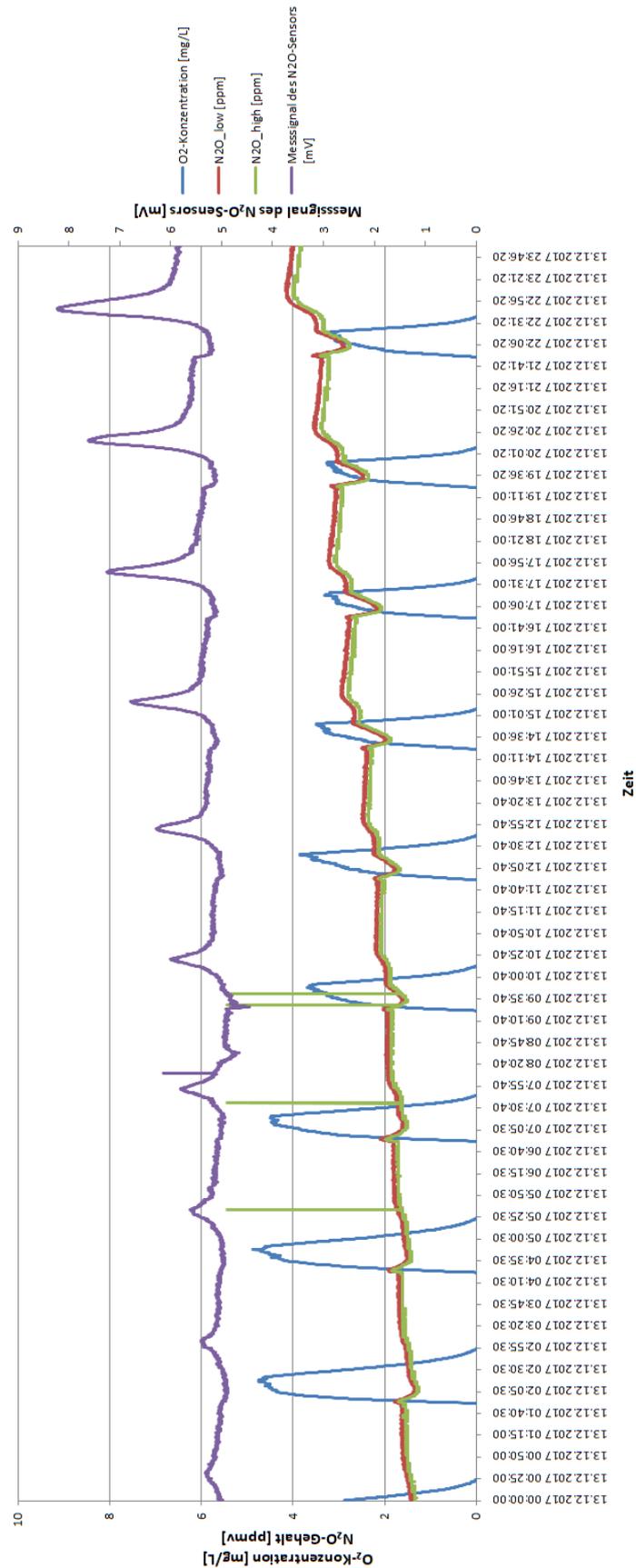


Abbildung 32: Meßergebnisse vom 13.12.2017; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors (Tag nach der Methanol-Dosierung)

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

Ausgehend von den Messergebnissen wurde durch Methanol eine Verbesserung der N₂O-Reduktion im Zuge der beiden Reinigungsprozesse bewirkt. Daraufhin kann das Methanol auch als ein potentiell wirksames Substrat gegen der Lachgasakkumulierung bezeichnet werden. Dieser Versuch zeigte auch, dass Methanol ziemlich lang nach dem Versuch im System geblieben war (vermutlich mehr als 24 Stunden). Um diese Aussage zu bekräftigen, wurde auch ein zweiter Versuch am 19.12.2017 durchgeführt.

Zweite Methanol-Dosierung (19.12.2017)

In der Abbildung 34 sind die Messwerte vom Tag, an dem der zweite Versuch mit Methanol durchgeführt wurde, dargestellt. In diesem Fall hat die Methanolzugabe eine halbe Stunde vor dem nächsten Belüftungsintervall stattgefunden, um eine ausreichende Wirkungszeit während der Denitrifikation sicherzustellen. Obwohl am Ende der Denitrifikation fast kaum gelöstes N₂O im Reaktor vorlag, war die Reduktionsrate im Vergleich zum Ethanol langsamer. In der Abbildung 33 und Tabelle 12 ist die Auswirkung von Methanol auf die Denitrifikationsrate sichtbar. Es wurde wieder eine Erhöhung der Denitrifikationsrate beim Nitrit und Lachgas beobachtet, allerdings nicht beim Nitrat.

Die Meßergebnisse vom folgenden Tag weisen wieder auf eine geringe Lachgasakkumulierung während der Denitrifikation und demzufolge auch geringe Lachgasemissionen während der Nitrifikation hin, was immer noch mit der Methanolwirkung zusammenhängt. Erst nach 24 Stunden nach der Dosierung konnte die Akkumulierung von N₂O beobachtet werden (siehe Abbildung 35).

Tabelle 12: Analyseergebnisse von Stichproben, die während der Denitrifikation entnommen wurden (am 19.12.2017)

Uhrzeit	Versuchszeit	NO ₃ ⁻ -N	Denirate	NO ₂ ⁻ -N	Denirate	N ₂ O-N	Denirate	Anmerkung
	[h]	[mg/L]	[mg NO ₃ ⁻ -N/L/h]	[mg/L]	[mg NO ₂ ⁻ -N/L/h]	[mg/L]	[mg N ₂ O-N/L/h]	
09:45	0,000	46,83		0,59		0,07		schon anoxische Bedingungen
10:10	0,417	46,17	1,58	0,63	-0,10	0,13	-0,16	
10:40	0,917	44,83	2,68	0,61	0,04	0,21	-0,15	gleich vor Methanolzugabe
11:10	1,417	43,72	2,22	0,51	0,20	0,03	0,35	Ende Deni

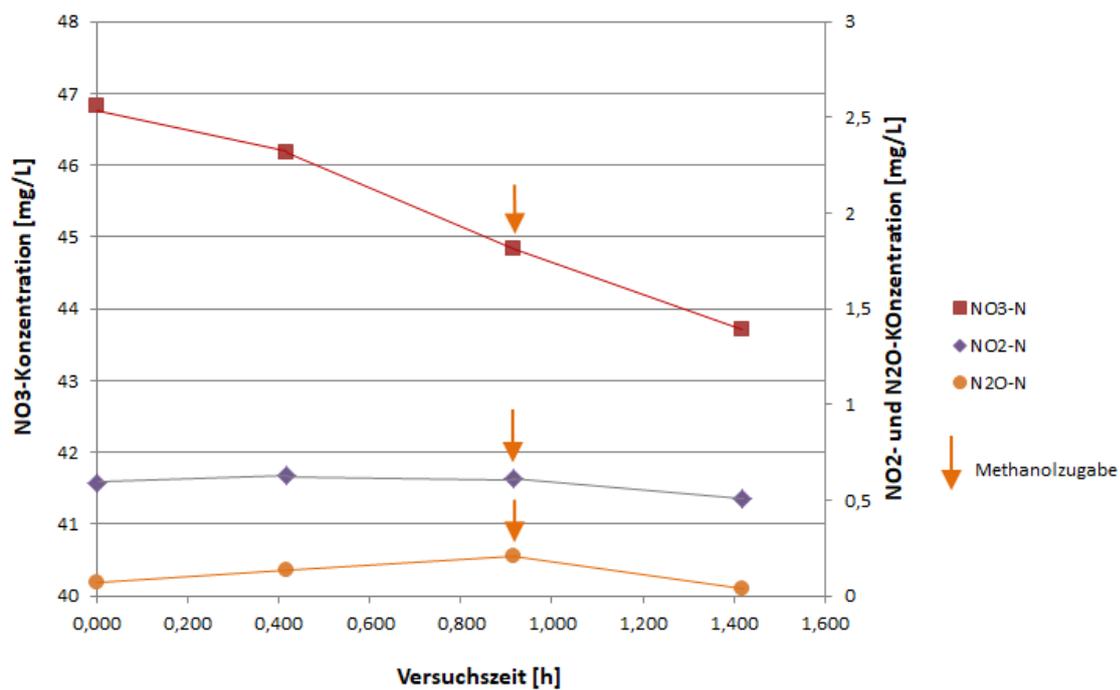


Abbildung 33: Verlauf der Reduktion von NO₃-N, NO₂-N und N₂O-N während des Versuches mit Methanol (19.12.2017)

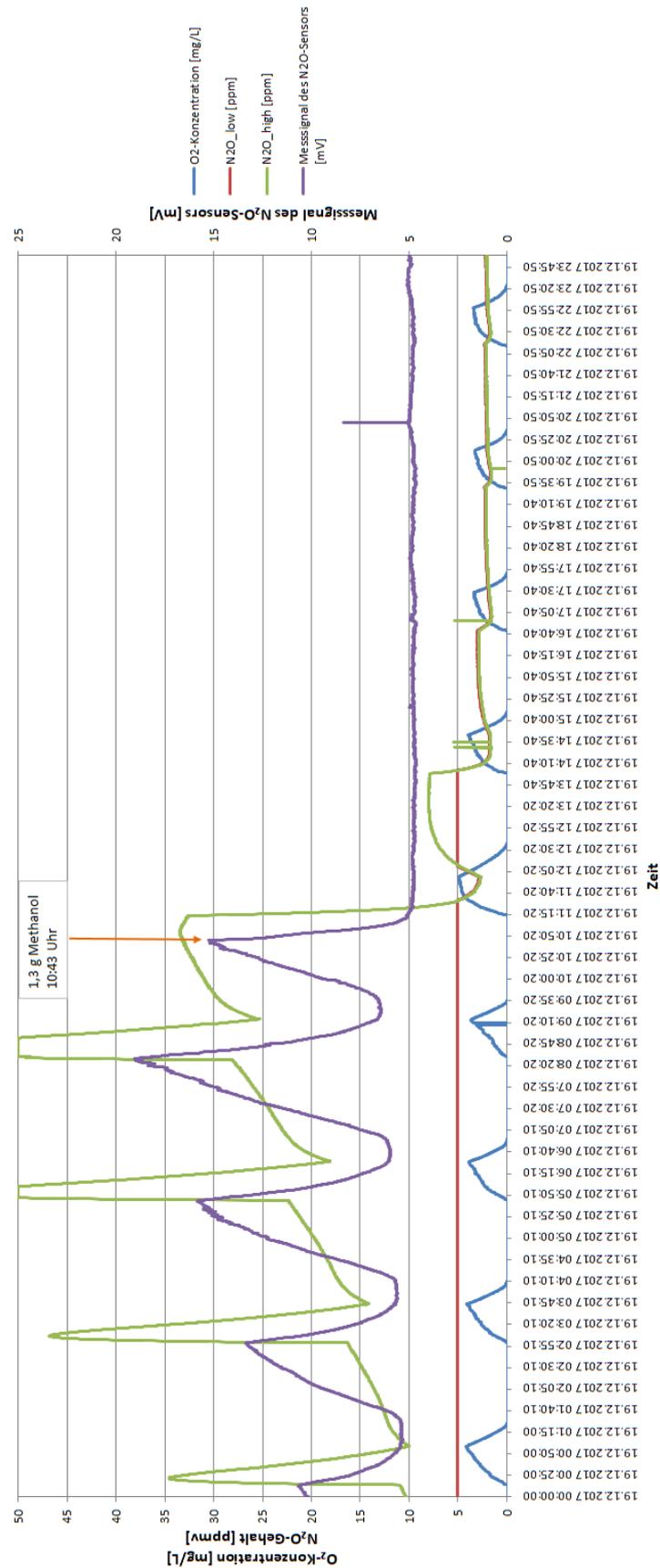


Abbildung 34: Meßergebnisse vom 19.12.2017; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors (Tag der Methanol-Dosierung)

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

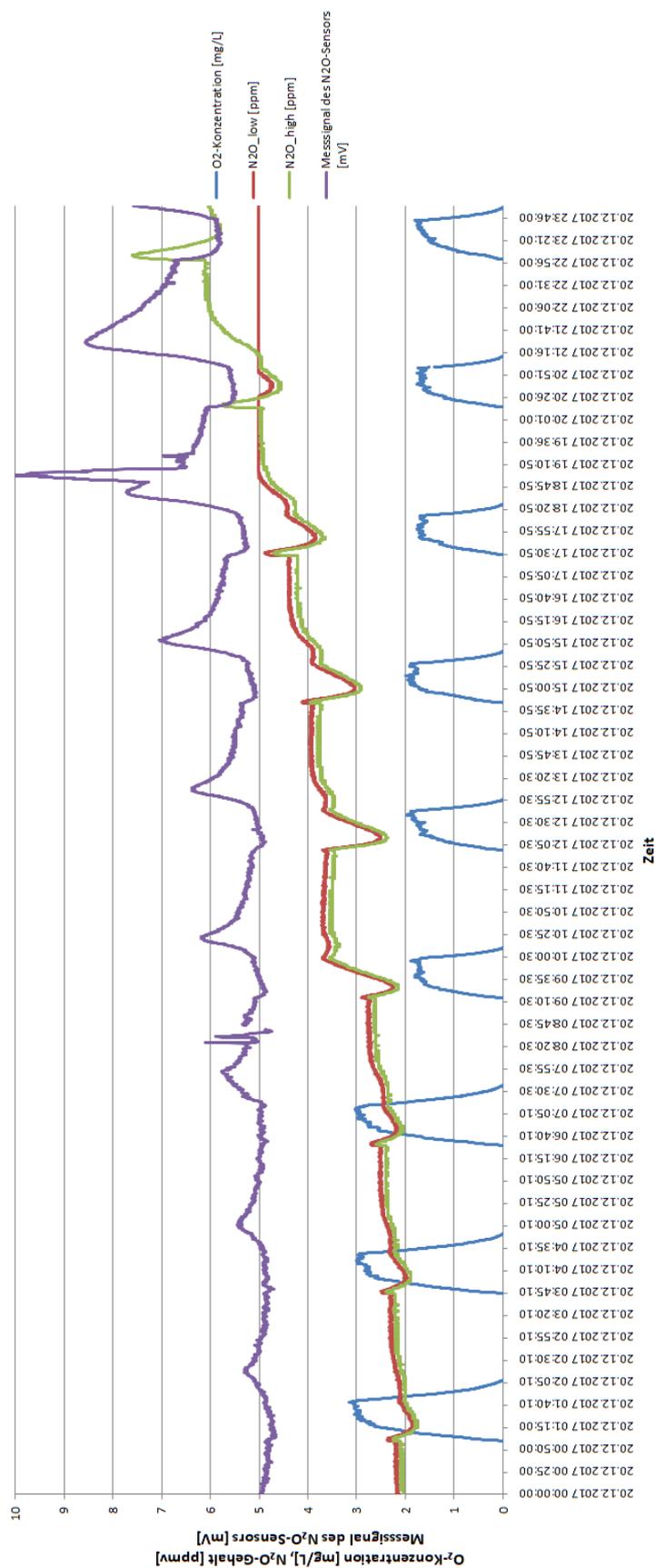


Abbildung 35: Meßergebnisse vom 20.12.2017; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors (Tag nach der Methanol-Dosierung)

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

Mittlerweile hat die Probenanalyse auf etwas höhere Ammoniumkonzentrationen im Reaktor nach der Nitrifikation hingewiesen (siehe Tabelle 13). Um die Nitrifikation zu optimieren und somit eine effektive Ammoniumoxidation erreichen zu können, wurde für vier Tage auf den Schlammabzug verzichtet. Demzufolge wurde das Schlammalter erhöht, um die Zeit für das Wachstum der Nitrifikanten zu verlängern. Mit dem gleichen Ziel wurde auch der Belüftungsintervall von 30 auf 45 Minuten verlängert, weshalb die Belüftungsintensität von 700 auf 500 mL/min verringert wurde. Auf lange Sicht wurde keine bedeutende Verbesserung erzielt, da die Ammoniumkonzentration irgendwann wieder gestiegen ist. Die Abwasserzusammensetzung hat sich mit der Zeit nicht wesentlich geändert, bzw. die Belastung der Versuchsanlage ist mehr oder weniger in gleicher Größenordnung geblieben. Für die eingeschränkte Nitrifikation kann vermutlich die Reduktion des Schlammalters infolge von Schlammverlusten im Nachklärbecken sein, da wegen der hohen Nitratkonzentrationen Schwimmschlamm im Nachklärbecken gebildet und teilweise mit dem Ablauf verloren wurde. Die weitere Prozessoptimierung hat im Zuge der dritten Untersuchungsphase erfolgt.

Tabelle 13: NH₄-N, NO₃-N und NO₂-N (Konzentrationen) im Reaktor von 11.12. bis 21.12.2017

Datum	Probe	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
11/12/2017	Ende Denitrifikation (9:51 UTC)	4,13	31,40	0,17
11/12/2017	Ende Belüftung (10:22 UTC)	1,69	31,24	0,52
12/12/2017	Ende Belüftung (8:53 UTC)	9,62	33,18	2,51
12/12/2017	Ende Denitrifikation (10:50 UTC)	6,32	29,52	2,21
12/12/2017	Ende Belüftung (11:23 UTC)	6,35	30,71	1,31
13/12/2017	Ende Belüftung (7:24 UTC)	12,54	20,98	0,38
13/12/2017	Ende Denitrifikation (9:22 UTC)	13,68	20,31	0,13
14/12/2017	Ende Denitrifikation (12:51 UTC)	13,91	20,50	0,97
14/12/2017	Ende Belüftung (13:22 UTC)	12,26	22,24	1,17
15/12/2017	Ende Denitrifikation (8:42 UTC)	9,30	27,89	1,93
15/12/2017	Ende Belüftung (9:45 UTC)	6,09	30,92	2,54
18/12/2017	Ende Belüftung (9:04 UTC)	0,42	47,32	0,17
18/12/2017	Ende Denitrifikation (11:02 UTC)	2,37	44,96	0,15
19/12/2017	Ende Belüftung (9:14 UTC)	0,79	46,31	1,17
19/12/2017	Ende Denitrifikation (11:10 UTC Ende Deni)	2,77	43,72	0,51
19/12/2017	Ende Belüftung (11:59 UTC)	2,79	44,58	0,09
20/12/2017	Ende Denitrifikation (9:13 UTC)	9,07	33,31	0,35
21/12/2017	Ende Belüftung (8:05 UTC)	6,94	31,56	0,85
21/12/2017	Ende Denitrifikation (9:58 UTC)	7,60	30,06	0,61

5.3. Dritte Untersuchungsphase

Mit der dritten Untersuchungsphase wurde nach einer Ruhezeit von 16 Tagen begonnen. Während der Ruhezeit wurde die Versuchsanlage weniger belastet, mit einem täglichen Abwasserzulauf von ca. 5 Liter und eingestelltem Luft-Volumenstrom während der Belüftungsintervalle von 400 mL/min. Am 08.01.2018 wurde der Zulauf wieder auf 8,6 L/d umgestellt. Weiterhin wurde die unbelüftete Phase auf 2,5 Stunden verlängert, der Belüftungsintervall hat nach wie vor 45 Minuten gedauert. Es wurde wieder mit dem täglichen Schlammabzug von 1,4 L/d begonnen.

Nach der Ruhezeit war eine Änderung der Belebtschlammstruktur auffällig. Der Schlamm war dickflüssig und breiig. Weiterhin wurde wieder erhöhte Ammoniumkonzentration im Schlamm gemessen, was auf eine unzureichende Aktivität der nitrifizierenden Bakterien zurückzuführen ist (siehe Tabelle 14). Da zugleich das N₂O emittiert wurde, kann man doch auf die Anwesenheit von AOBs im Belebtschlamm rückschließen, aber anscheinend nicht in ausreichender Menge. Die möglichen Ursachen für die unvollständige Nitrifikation konnten in den genannten Änderungen der Schlammstruktur liegen. Wegen technischer Probleme bei der Datenübertragung auf die Messnetzplattform („iTUWmon“) können nur die Messdaten von Lachgas in der Gasphase für die erste Woche graphisch dargestellt werden (als Beispiel wurde 17.01.2018 gewählt, siehe Abbildung 36). Trotzdem kann in diesem Versuchszeitraum festgestellt werden, dass die vorliegenden Bedingungen sehr ungünstig waren, weil viel N₂O in die Luft emittiert wurde.

Am 17.09.2018 wurde der Luft-Volumenstrom auf 550 mL/min vergrößert, damit am Beginn des Belüftungsintervalls schon innerhalb der ersten 10 Minuten die O₂-Konzentration von 1 mg/L erreicht wird. Infolge der stärkeren Belüftung kam zur Verdünnung der Abluft, weshalb ein niedriges N₂O-Gehalt in der Abluft gemessen wurde (siehe Abbildung 36).

Der weitere Schritt war die Erhöhung der CSB-Verfügbarkeit im Zulauf zum Reaktor. Zulauf- und Ablaufcharakteristik vor dem Beginn der Versuche sind in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 14: $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ (Konzentrationen) im Reaktor von 10.01. bis 16.01.2018

Datum	Probe	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	$\text{NO}_2^-\text{-N}$
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
10/01/2018	Ende Denitrifikation (8:59 UTC)	25,66	24,45	0,5
10/01/2018	Ende Belüftung (9:45 UTC)	25,46	24,24	0,64
11/01/2018	Ende Denitrifikation (11:00 UTC)	32,20	18,23	1,03
11/01/2018	Ende Belüftung (11:46 UTC)	31,34	18,47	1,06
16/01/2018	Ende Denitrifikation (14:30 UTC)	19,13	18,80	1,03
16/01/2018	Ende Belüftung (15:16 UTC)	18,34	19,47	1,26

Tabelle 15: Gemessene charakteristische Parameter in Zulauf- und Ablaufproben während der ersten Woche der dritten Untersuchungsphase

Datum	Probe	CSB	CSB_{mf}	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	GN
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
09/01/2018	Zulauf	288	-	66,20	-	-	79,5
10/01/2018	Ablauf	37	31	16,56	31,4	1,11	50,8
11/01/2018	Zulauf	280	-	47,60	-	-	63,9
15/01/2018	Zulauf	254	-	50,36	-	-	65,1
16/01/2018	Zulauf	254	-	49,40	-	-	70,7
16/01/2018	Ablauf	34	30	16,37	20,34	2,46	40,6

Wie schon im Kapitel 4.5 erwähnt, wurde in der dritten Untersuchungsphase auch das CO_2 -IR-Spektrometer verwendet. Da beim N_2O -IR-Spektrometer eine Querempfindlichkeit gegenüber CO_2 besteht, muss diese Querempfindlich besonders bei den niedrigen N_2O -Konzentrationen berücksichtigt werden. In der Regel lag nur 0 bis 1 % vol. CO_2 in der Abluft aus dem Reaktor vor, weshalb die N_2O -Konzentration um maximal 0,13 ppmv überschätzt werden kann (siehe Kapitel 4.3.1). Der hauptsächliche Anwendungszweck war jedoch die Kontrolle der Dichtheit des Reaktors. Während der unbelüfteten Phasen wurde in der Abluft eine konstante CO_2 -Konzentration gemessen ($\pm 0,04$ % vol.), weshalb von einem luftdichtem Reaktor ausgegangen werden kann.

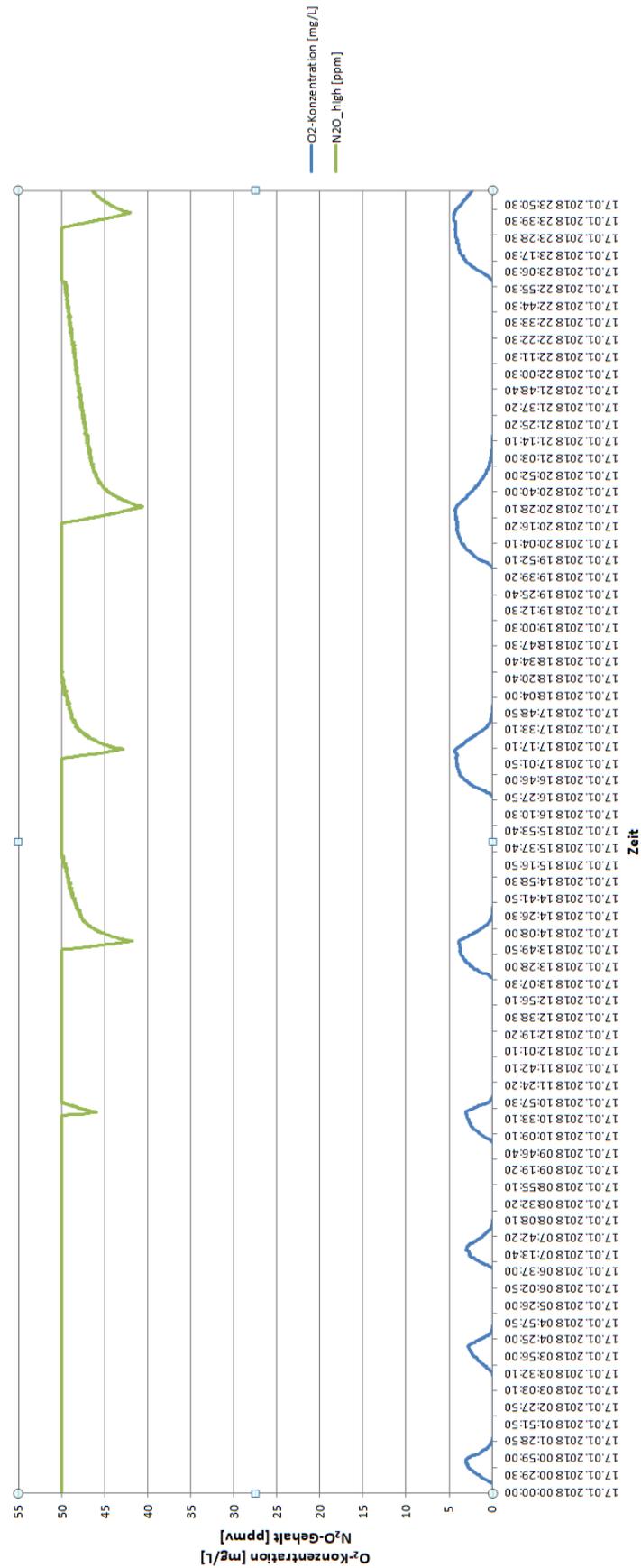


Abbildung 36: Meßergebnisse von 17.01.2018; O₂- und N₂O-Konzentrationen

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

5.3.1. Erster Untersuchungsabschnitt – Ethanol als CSB-Quelle

Im ersten Untersuchungsabschnitt wurde Ethanol als zusätzliche CSB-Quelle direkt in den Zulaufvorlagebehälter zugegeben, mit der Absicht, das N/CSB-Verhältnis im Zulauf auf 0,1 zu senken (siehe Kapitel 4.5.3). Vor dem Beginn wurde die Denitrifikationsphase auf 3 Stunden verlängert (Dauer der Belüftung noch immer 45 min). Im Zeitraum von 18.01. bis 05.02. 2018 wurde in jeden neu angeschlossenen Zulauf eine bestimmte Menge an Ethanol zugegeben. Die Ermittlung der erforderlichen Ethanolmenge wurde schon im Kapitel 4.5.3 genau beschrieben. Im Zuge des Versuches wurde jeweils vor der Ethanolzugabe und am folgenden Tag nach der Ethanolzugabe eine Zulaufprobe entnommen. In der untenstehenden Tabelle 16 sind die Analyseergebnisse dieser Proben angegeben (siehe auch Abbildung 37). Manche Zulaufproben nach der Ethanolzugabe (Probebezeichnung: „Zulauf 2“) hatten ein niedrigeres N/CSB-Verhältnis, als durch die Dosierung erwartet. Die mögliche Ursachen dafür sind eine nicht vollständige Durchmischung des Zulaufs, der teilweise Abbau von Ethanol schon im Zulaufbehälter oder eine nicht 100%ige Ethanollösung (abgedampfte).

Tabelle 16: Analysierte Zulaufproben vor und nach der Ethanolzugabe

Datum	Probe	CSB	NH ₄ -N	GN	N/CSB
		mg/L	mg/L	mg/L	
16/01/2018	Zulauf 1	254	49,4	70,7	0,28
19/01/2018	Zulauf 2	651	41,64	71,8	0,11
19/01/2018	Zulauf 1	366	52,74	69,2	0,19
22/01/2018	Zulauf 2	570	44,82	73,3	0,13
24/01/2018	Zulauf 1	es liegt keine Probe vor			
25/01/2018	Zulauf 2	840	43,82	89,3	0,11
25/01/2018	Zulauf 1	224	51,1	62,2	0,28
26/01/2018	Zulauf 2	528	44,05	65,8	0,12
26/01/2018	Zulauf 1	244	53,59	64,8	0,27
29/01/2018	Zulauf 2	308	37,05	66,6	0,22
29/01/2018	Zulauf 1	306	52,3	68,8	0,22
31/01/2018	Zulauf 2	968	21,54	97,7	0,10
31/01/2018	Zulauf 1	480	54,34	77,9	0,16
01/02/2018	Zulauf 2a	714	45,5	69,8	0,10
02/02/2018	Zulauf 2b	628	47,3	79,5	0,13
02/02/2018	Zulauf 1	222	54,41	73,1	0,33
05/02/2018	Zulauf 2	418	48,37	71,9	0,17

Zulauf 1....Probe vor der Ethanolzugabe

Zulauf 2....Probe nach der Ethanolzugabe

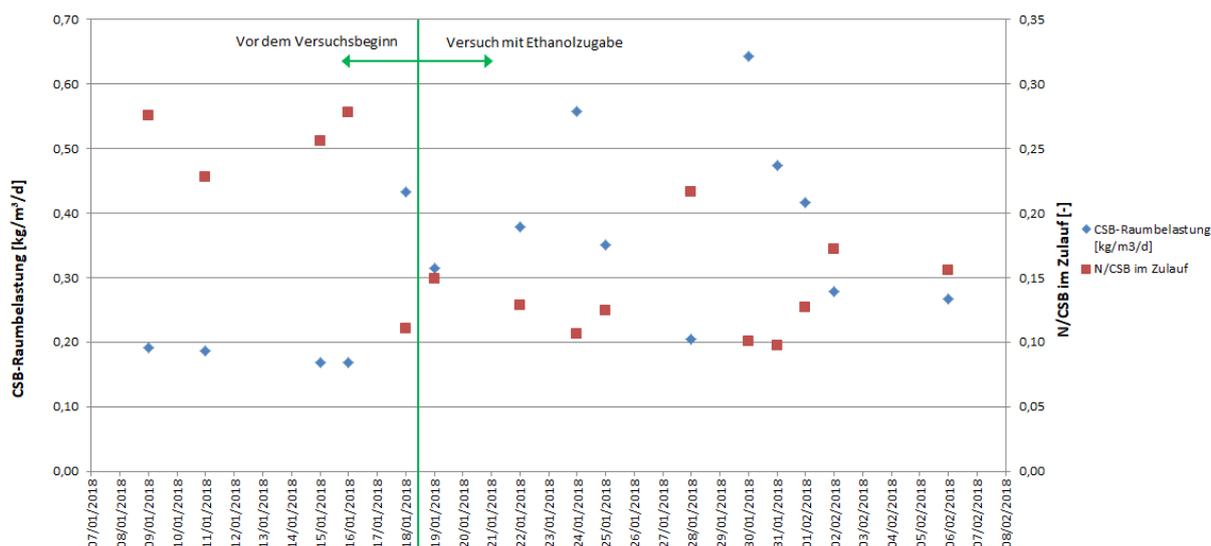


Abbildung 37: N/CSB-Verhältnis im Zulauf und CSB-Raubelastung im Belebungsbecken (Untersuchungsabschnitt mit Ethanol)

Die Proben von 01.02. und 02.02.2018, „Zulauf 2a“ und „Zulauf 2b“ in der Tabelle 16, stammen aus demselben Zulauf. Unterschiedliche Werte lassen auf eine gewisse Inhomogenität des Zulaufs während der Zeit zurückschließen, was einerseits durch eine nicht optimale Durchmischung und andererseits durch eine ungleichmäßige Abwasserentnahme über einen dünnen Schlauch (Akkumulierung von Feststoffen im Vorlagebehälter) verursacht werden konnte. Weiterhin weist die Probe vom Tag nach der Ethanolzugabe auf eine niedrigere Ammoniumkonzentration im Vergleich zur Probe vom vorläufigen Tag, weil schon im Zulaufbehälter teilweise zum Ammoniumabbau kommt.

Während der Untersuchung mit Ethanol ist ein technischer Fehler aufgetreten, weshalb der Parameter „N₂O_high“ im Zeitraum von 19.01. bis 26.01.2018 nicht gemessen wurde. Die Ergebnisinterpretation für diesen Zeitraum wird auf Grund der gemessenen N₂O-Konzentrationen in der flüssigen Phase erfolgen.

In der Abbildung 38 sind die Messergebnisse vom 18.01.2018 (Tag der ersten Ethanolzugabe) und 19.01.2018 dargestellt. Eine Änderung, hinsichtlich der N₂O-Akkumulierung und – Emissionen, ist relativ schnell nach der Ethanoldosierung merkbar. Früher wurde N₂O während der (ganzen) unbelüfteten Phase im Wasser akkumuliert, weshalb auch eine kontinuierliche Zunahme von N₂O-Konzentration in der Luft während der Denitrifikation (infolge der Gleichgewichtseinstellung zwischen flüssiger Phase und Gasphase) verursacht

wurde. Das war ein Hinweis auf die unvollständige Denitrifikation auf Grund der ungünstigen Prozessbedingungen (vorwiegend Mangel an CSB). Unter diesen Bedingungen war anscheinend die Kinetik der Lachgasreduktion zu molekularem Stickstoff mehr vom CSB-Mangel beeinträchtigt, als jene der davorgeschalteten Reduktionsprozesse (Nitrat- bzw. Nitrit-Reduktase). In der Nacht von 18.01. auf 19.01. (um ca. 04:00 Uhr) kam zu einer raschen Abnahme des emittierten N_2O , dass anscheinend durch Mangel an Belebtschlamm hervorgerufen wurde. Am 19.01. in der Früh lag sehr wenig Belebtschlamm im Reaktor vor, da etwas Schlamm mit dem Überlauf aus dem Reaktor entfernt und mit dem Ablauf verloren wurde.

Durch den verfügbaren CSB infolge der Ethanolzugabe wurde das Lachgas im Reaktor hauptsächlich als Nebenprodukt der Nitrifikation (während der Belüftung) gebildet. Das maximale Messsignal des N_2O -Sensors war meistens < 10 mV, was bei der eingestellten Temperatur im Reaktor einer N_2O -Konzentration $< 0,1$ mg/L entspricht.

Obwohl keine Messwerte des Parameters „ N_2O_high “ vorliegen, zeigt der Parameter „ N_2O_low “ während der Belüftung eine Abnahme von N_2O -Konzentration in der Gasphase unter ppm (siehe Abbildung 39). Im Gegensatz wurde eine leichte Zunahme von N_2O -Konzentration im Wasser während der Belüftung merkbar, was auf die N_2O -Produktion durch die AOB-Aktivität hindeutet. Beim Abschalten der Belüftung kam es auf Grund der fehlenden Strippung zu N_2O -Peaks in der flüssigen Phasen, so lange gelöster Sauerstoff im Reaktor vorlag. Unter anoxischen Bedingungen wurde das gelöste N_2O fast vollständig abgebaut, weshalb während der Belüftung das N_2O -Gehalt in der Luft zurückgegangen ist. Alle diesen Anmerkungen weisen auf eine Verbesserung hinsichtlich der Lachgasemission, bzw. seiner Reduktion hin, besonders im Zuge der Denitrifikation.

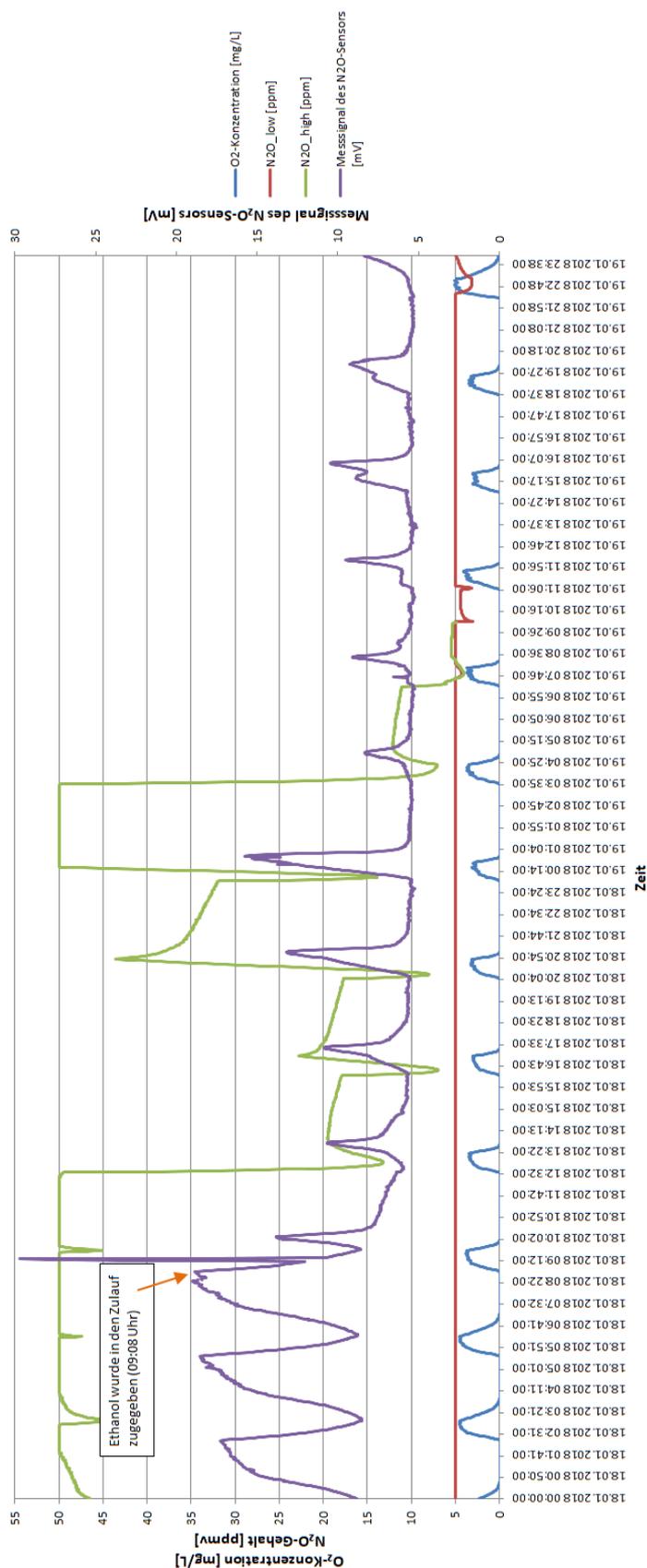


Abbildung 38: Meßergebnisse von 18.01. und 19.01.2018; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

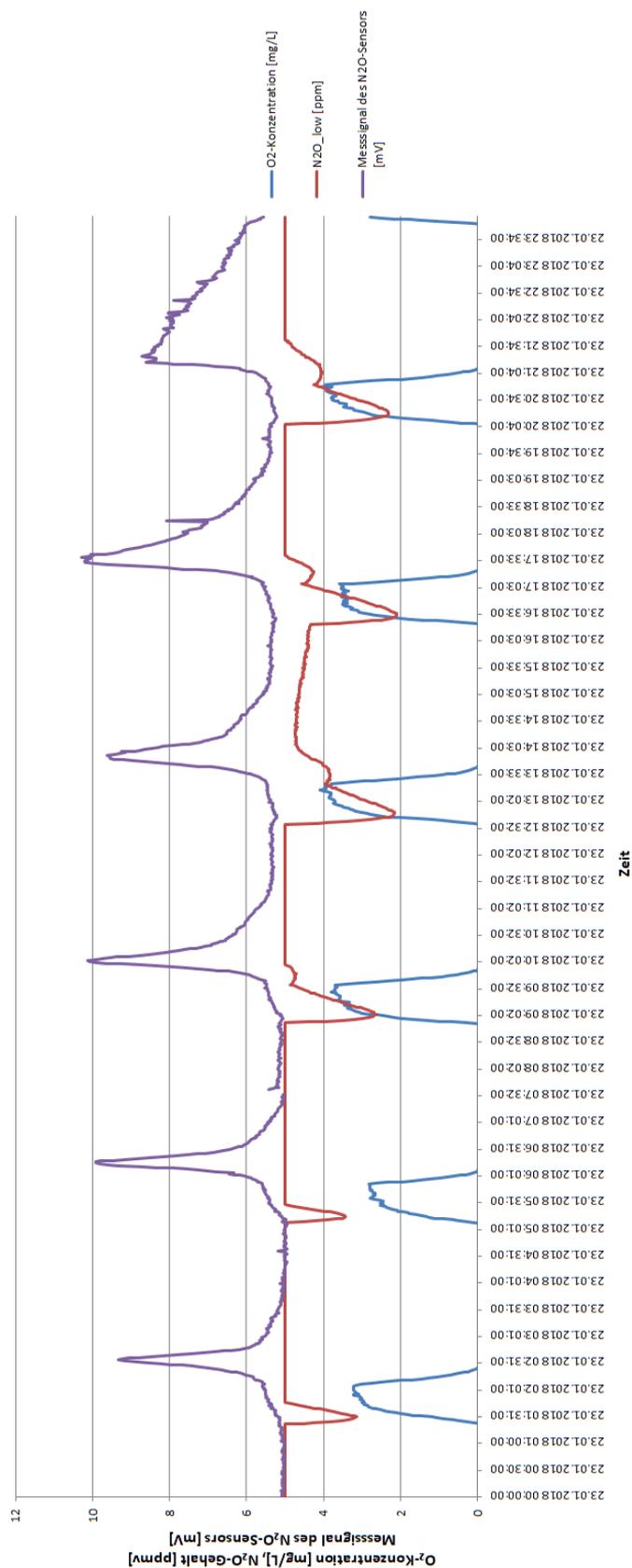


Abbildung 39: Meßergebnisse von 23.01.2018; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

In Abbildung 41 ist erneut eine gewisse Akkumulierung von N_2O am Beginn der unbelüfteten Phase sichtbar. Obwohl das N_2O schnell dannach abgebaut wurde, beginnt es am Ende der Denitrifikation sich wieder zu akkumulieren, was auf den unzureichenden CSB am Ende des Intervalls hingewiesen hat. Das CSB-Gehalt in der Probe vom 29.01.2018 (nach der Ethanolzugabe) war sehr niedrig (308 mg/L) (siehe Tabelle 16). Aus diesem Grund wurde das Lachgas während der Denitrifikation von 26.01. bis 28.01.2018 in einiger Maße akkumuliert. Die Abbildung 40 stellt die Tagesganglinie der emittierten N_2O -Fracht (mg N_2O /min) am 27.01.2018 dar. Die tägliche emittierte Fracht betrug zu dieser Zeit 3,90 mg N_2O /d. Somit wurde ein Emissionsfaktor von 0,45 % (2,48 mg N_2O -N / 557,28 mg N_{Zulau}) erreicht.

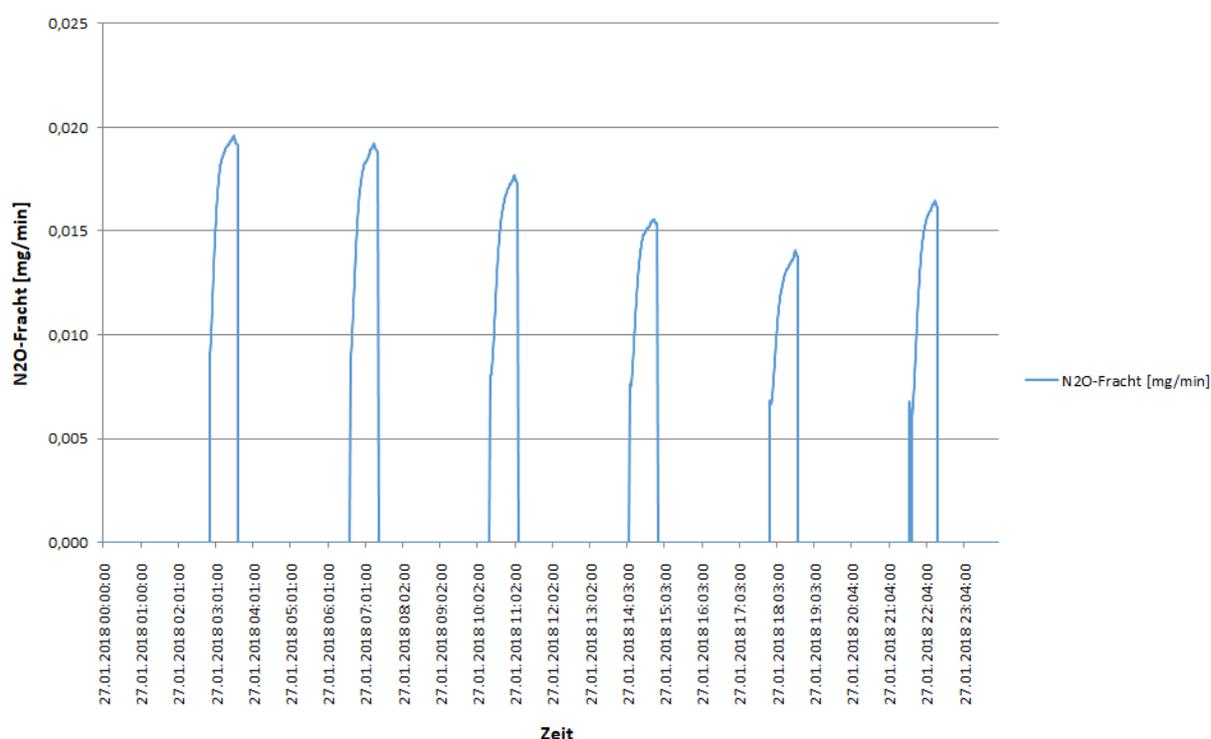


Abbildung 40: Tagesganglinie von N_2O -Fracht [mg N_2O /min] am 27.01.2018

In der Abbildung 42 ist wieder eine Reduktion von Lachgas während der Denitrifikation ersichtlich. Lachgas wurde lediglich im Zuge der Nitrifikation produziert und simultan in die Luft freigesetzt, wobei die N_2O -Konzentration im Luftraum 20 ppm nicht überschritten hat. Infolge der Reduktion von gelöstem Lachgas während der Denitrifikation nahm auch die Lachgaskonzentration in der Luft kontinuierlich ab (Einstellung der Gleichgewichtskonzentration zwischen der flüssigen Phase und Gasphase).

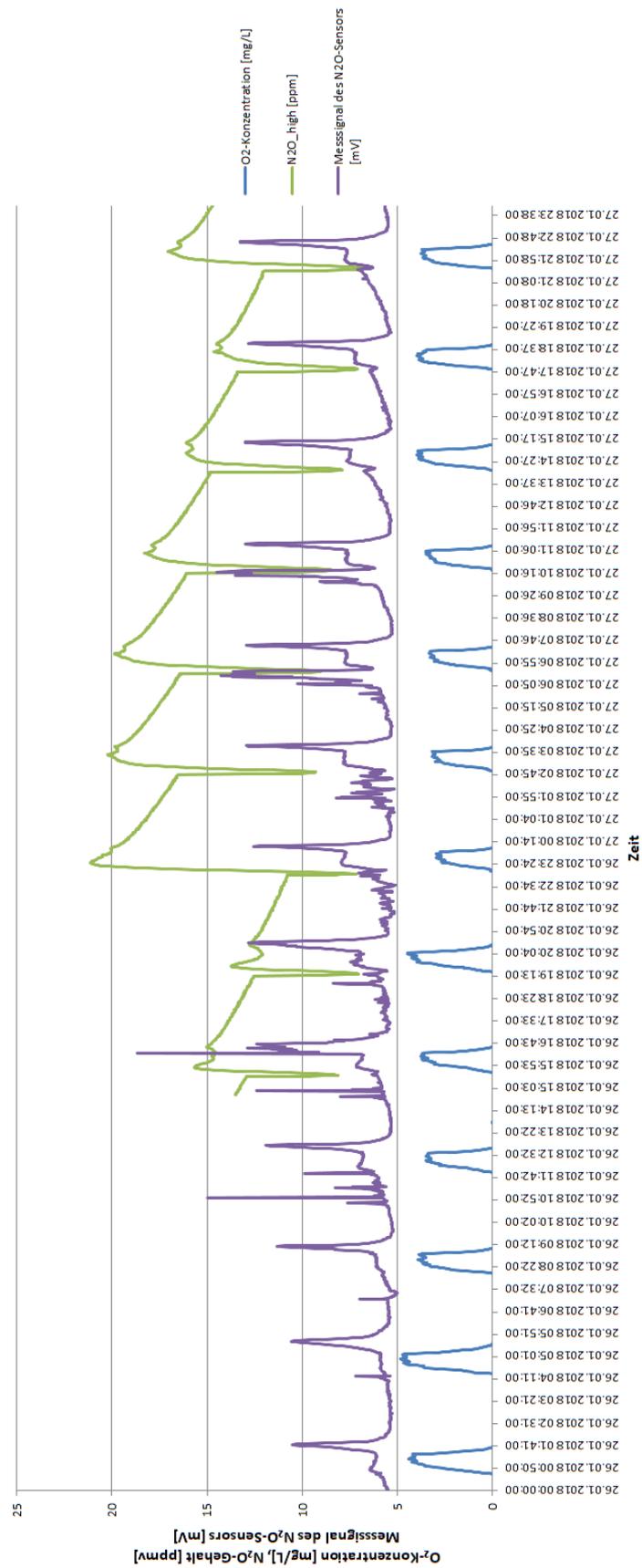


Abbildung 41: Meßergebnisse von 26.01. und 27.01.2018; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

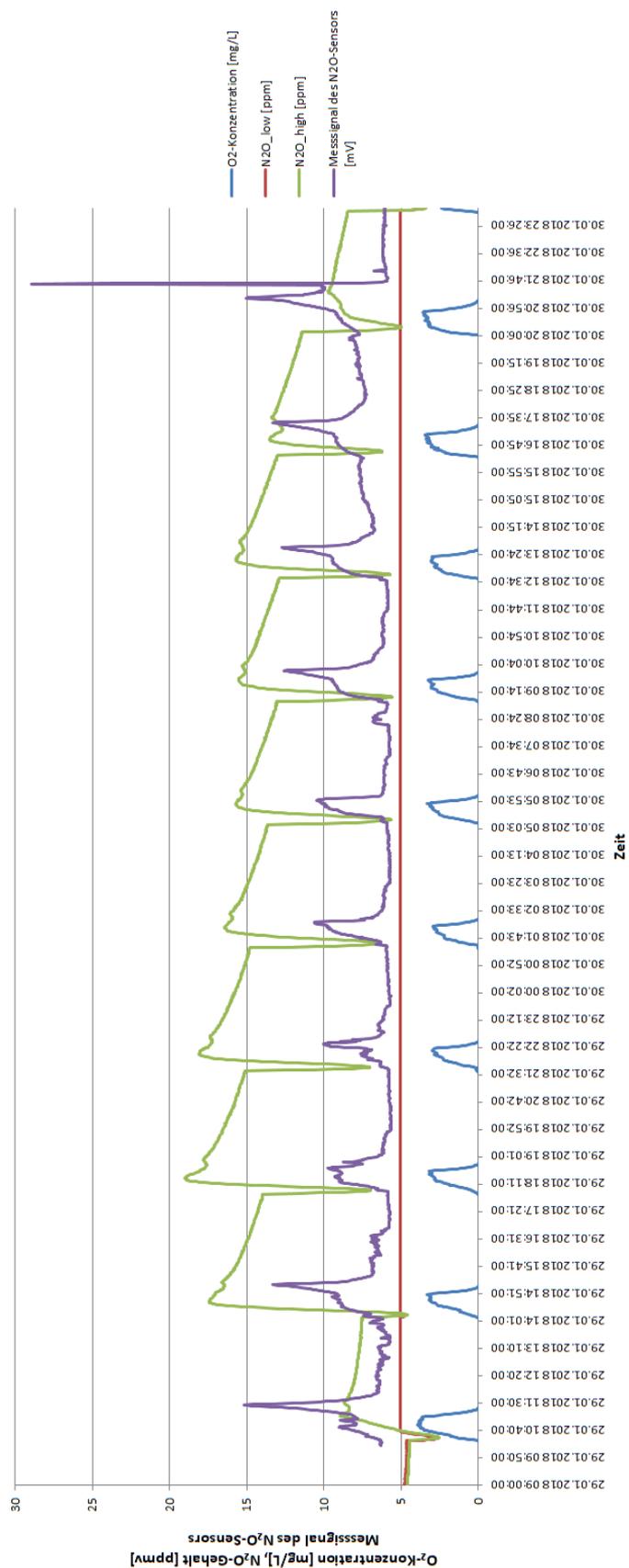


Abbildung 42: Meßergebnisse von 29.01. und 30.01.2018; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

Nach dem ersten Untersuchungsabschnitt kann festgestellt werden, dass sich Ethanol als ein wirksames Substrat gegen N_2O -Akkumulierung während der Denitrifikation erwiesen hat. Durch die erhöhte Verfügbarkeit an CSB wird der vollständige Ablauf der Denitrifikation gefördert, womit das Lachgas nur als Zwischenprodukt vorkommt und wird schnell zu elementarem Stickstoff reduziert. Infolge der regelmäßigen Ethanolzugabe und geringerer Schlammernahme, stieg die CSB- bzw. OTS-Konzentration im Reaktor. In der Tabelle 17 ist die Änderung der Parameter vom Belebtschlamm dargestellt.

Tabelle 17: Änderung der Schlammcharakteristik während des ersten Untersuchungsabschnittes

Datum	Probe	CSB	TS	OTS
		[mg/L]	[g/L]	[g/L]
11/01/2018	Schlamm	635	0,61	0,38
19/01/2018	Schlamm	861	0,66	0,42
25/01/2018	Schlamm	1180	1,33	0,96
05/02/2018	Schlamm	1395	1,44	1,08

N_2O wurde während der Nitrifikation als Folge der Aktivität der nitrifizierenden Bakterien gebildet. Außerdem wurden im Reaktor weiterhin hohe Ammoniumkonzentrationen gemessen, was auf eine unzureichende Nitrifikation hindeutet. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde weder auf die Lachgasproduktion während der Nitrifikation noch auf die diesbezüglichen Einflussfaktoren näher eingegangen.

In der Tabelle 18 sind Zulauf- und Ablaufcharakteristik während dieses Untersuchungsabschnittes zusammengestellt. Analyisierte Stichproben, die aus dem Reaktor regelmäßig entnommen wurde, sind samt gemessenen Parametern in der Tabelle 19 angegeben. Niedrige NO_3^- -Konzentrationen weisen auf eine deutliche Verbesserung der Denitrifikation hin.

Tabelle 18: Gemessene charakteristische Parameter in Zulauf- und Ablaufproben während des Versuches mit Ethanol

Datum	Probe	CSB	CSB _{mf}	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N	GN
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
19/01/2018	Zulauf	651	-	41,64	-	-	71,8
22/01/2018	Zulauf	570	-	44,82	-	-	73,3
23/01/2018	Ablauf	30	30	4,38	2,08	1,87	10,02
25/01/2018	Zulauf	840	-	43,82	-	-	89,3
26/01/2018	Zulauf	528	-	44,05	-	-	65,8
29/01/2018	Zulauf	308	-	37,05	-	-	66,6
31/01/2018	Zulauf	968	-	21,54	-	-	97,7
31/01/2018	Ablauf	34	32	11,73	0,32	1,09	15,12
02/02/2018	Zulauf	628	-	47,3	-	-	79,5
05/02/2018	Zulauf	418	-	48,37	-	-	71,9

Tabelle 19: NH₄-N, NO₃-N und NO₂-N (Konzentrationen) im Reaktor während des Versuches mit Ethanol

Datum	Probe	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
19/01/2018	Ende Deni (7:22 UTC)	14,03	0,88	0,02
19/01/2018	Ende Belüftung (8:08 UTC)	12,22	1,69	0,78
23/01/2018	Ende Belüftung (9:40 UTC)	4,8	2,05	0,94
23/01/2018	Ende Deni (13:35 UTC)	6,54	0,19	0,07
24/01/2018	Ende Deni (11:05 UTC)	2,4	1,36	0,1
24/01/2018	Ende Belüftung (11:51 UTC)	0,79	3,23	0,73
25/01/2018	Ende Belüftung (10:21 UTC)	2,95	4,23	1,09
25/01/2018	Ende Deni (13:18 UTC)	4,73	0,08	0
26/01/2018	Ende Belüftung (8:53 UTC)	3,44	1,79	1,15
29/01/2018	Ende Belüftung (8:06 UTC)	6,6	1,17	0,89
29/01/2018	Ende Belüftung A (11:24 UTC)	6,82	1,34	1,08
31/01/2018	Ende Deni (7:22 UTC)	12,57	0,05	0,08
31/01/2018	Ende Belüftung (8:05 UTC)	11,68	0,91	0,91
01/02/2018	Ende Belüftung (8:39 UTC)	14,46	1,56	1,42
01/02/2018	Ende Deni (11:35 UTC)	16,07	0,08	0,01
05/02/2018	Ende Belüftung (8:39 UTC)	0,6	2,52	0,05

5.3.2. Zweiter Untersuchungsabschnitt – Methanol als CSB-Quelle

Vor dem Beginn des zweiten Untersuchungsabschnittes erfolgte eine Verlängerung des Belüftungsintervalls von 45 Minuten auf eine Stunde. Die Dauer der unbelüfteten Phase war auf drei Stunden gehalten.

In diesem Untersuchungsabschnitt wurde das Methanol als zusätzliche CSB-Quelle direkt in den Zulauf zugegeben, auf gleicher Weise und mit dem gleichen Zweck als Ethanol im ersten Untersuchungsabschnitt. Die Ermittlung der erforderlichen Methanoldmenge wurde schon im Kapitel 4.5.3 im Detail beschrieben. Auch im Zuge dieses Versuches wurden jeweils gleich vor der Methanolzugabe und am folgenden Tag nach der Methanolzugabe die Zulaufproben entnommen. In der untenstehenden Tabelle 20 sind die Analyseergebnisse dieser Proben zusammengestellt.

Tabelle 20: Analytierte Zulaufproben vor und nach der Methanolzugabe

Probe	Datum	CSB	NH ₄ -N	GN	N/CSB
		mg/L	mg/L	mg/L	
Zulauf 1	07/02/2018	264	51,68	65,4	0,25
Zulauf 2*	08/02/2018	920*	49,94	61,2	0,07
Zulauf 1	08/02/2018	296	55,34	68	0,23
Zulauf 2	09/02/2018	474	47,52	67,9	0,14
Zulauf 1	09/02/2018	260	55,06	69,6	0,27
Zulauf 2	12/02/2018	513	41,79	74,8	0,15
Zulauf 1	12/02/2018	240	52	65,4	0,27
Zulauf 2	14/02/2018	es liegt keine Probe vor			
Zulauf 1	14/02/2018	250	52,82	66,7	0,27
Zulauf 2	16/02/2018	501	46,3	64,6	0,13
Zulauf 1	16/02/2018	291	52	65,4	0,22
Zulauf 2	19/02/2018	es liegt keine Probe vor			
Zulauf 1	19/02/2018	198	42,85	57	0,29
Zulauf 2	21/02/2018	466	41,39	57,8	0,12
Zulauf 1	21/02/2018	312	52,26	67,7	0,22
Zulauf 2	23/02/2018	426	48,33	74,8	0,18
Zulauf 1	23/02/2018	264	55,39	78,7	0,30
Zulauf 2	26/02/2018	516	54,31	67,5	0,13

* Am 07.02.2018 wurde unabsichtlich größere Menge an Methanol zugegeben, als erforderlich war

Alle Proben nach der Methanolzugabe (Probe „Zulauf 2“) haben auf ein niedrigeres N/CSB-Verhältnis hingewiesen, als es erwartet wurde (ähnlich wie im ersten Untersuchungsabschnitt). Der Grund dafür war vermutlich eine abgedampfte Methanollösung,

die nicht mehr 100%igen Methanol enthalten hat. In der Abbildung 43 sind N/CSB-Verhältnis und CSB-Raumbelastung des Reaktors während dieses Untersuchungsabschnittes graphisch dargestellt.

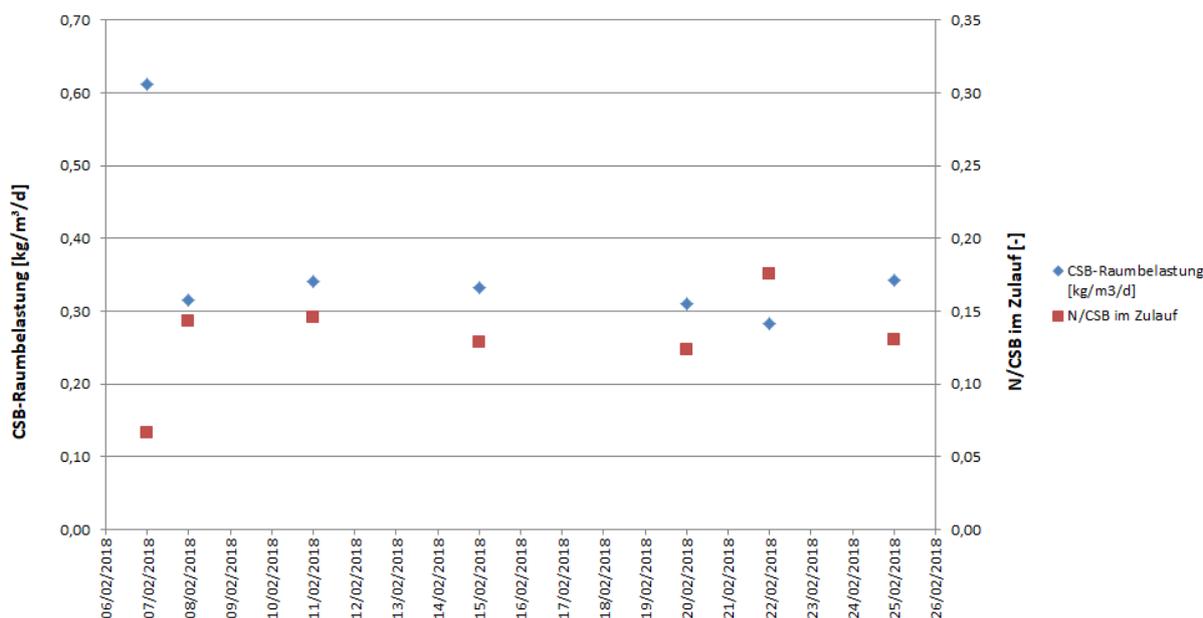


Abbildung 43: N/CSB-Verhältnis im Zulauf und CSB-Raumbelastung im Belebungsbecken (infolge der Methanolzugabe; zweiter Untersuchungsabschnitt)

In der Abbildung 45 sind die Messwerte von 07.02. bis 10.02.2018 aufgetragen. Am 07.02.2018 wurde ein Überschuss an Methanol in den Zulauf zugegeben (fast doppel so große Menge, als im Kapitel 4.5.3 ausgerechnet wurde). Dies führte zu einer momentanen und signifikanten Abnahme der Lachgasproduktion bzw. -emission. Während der Denitrifikation akkumulierte sich in diesem Zeitraum kein Lachgas. Das N_2O wurde lediglich während der Nitrifikation, als Produkt der ammonium-oxidierenden Bakterien, in geringen Mengen emittiert. Wegen des Überschusses am zugegebenen Methanol wurde über mehreren Zyklen keine Akkumulierung von N_2O gemessen. Erst ab 12.02.2018 konnte eine geringe Menge an akkumuliertem N_2O am Anfang des unbelüfteten Intervalls bemerkt werden. Ein wenig Lachgas wurde wieder während der Nitrifikation produziert, was sowohl im Schlamm als auch im Luftraum gemessen wurde. Eine konstante Lachgaskonzentration in der Gasphase während der Denitrifikation und ihre momentane Abnahme beim Einschalten der Belüftung weist auf eine vollständige N_2O -Reduktion im Zuge der Denitrifikation (siehe Abbildung 46). Beispielhaft wurden für 09.02.2018 die N_2O -Emissionen berechnet. Tagesganglinie ist in der

Abbildung 44 angezeigt. Die tägliche emittierte N_2O -Fracht betrug 0,83 mg N_2O /d, womit sich ein Emissionsfaktor von 0,09 % ($0,53 \text{ mg } N_2O\text{-N} / 598,56 \text{ mg } N_{\text{Zulauf}}$) ergeben hat.

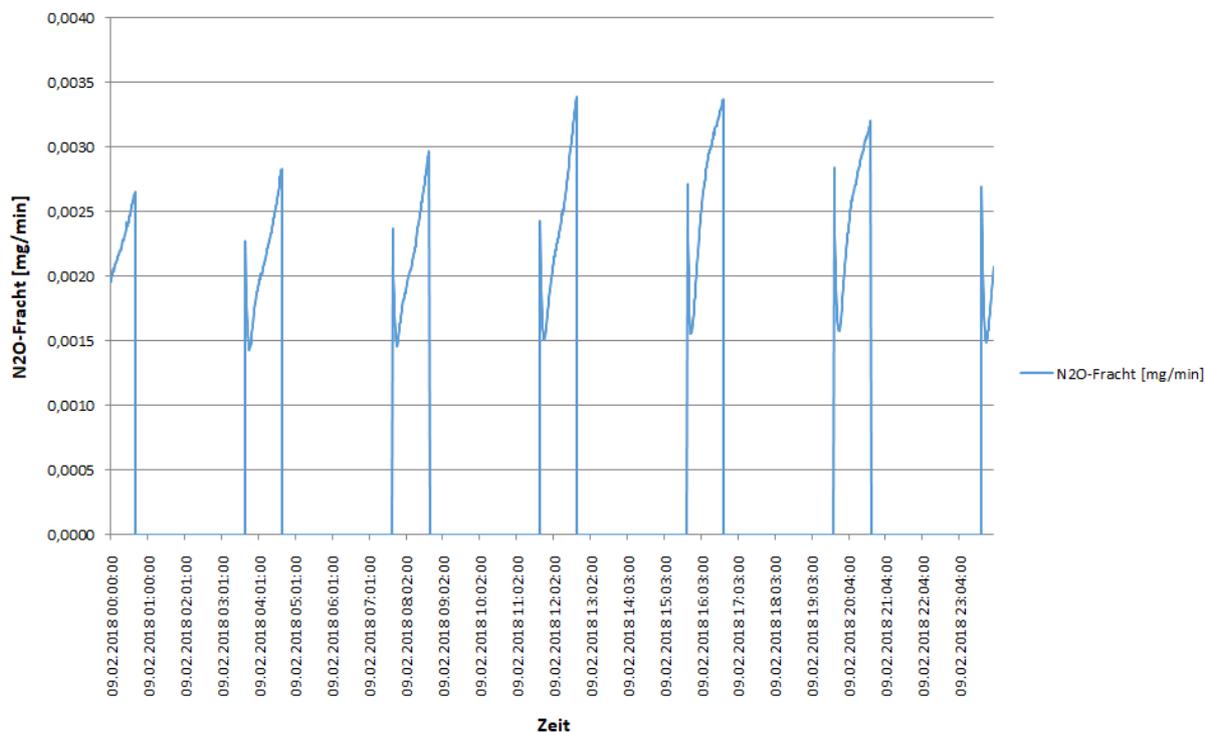


Abbildung 44: Tagesganglinie von N_2O -Fracht [mg N_2O /min] am 09.02.2018

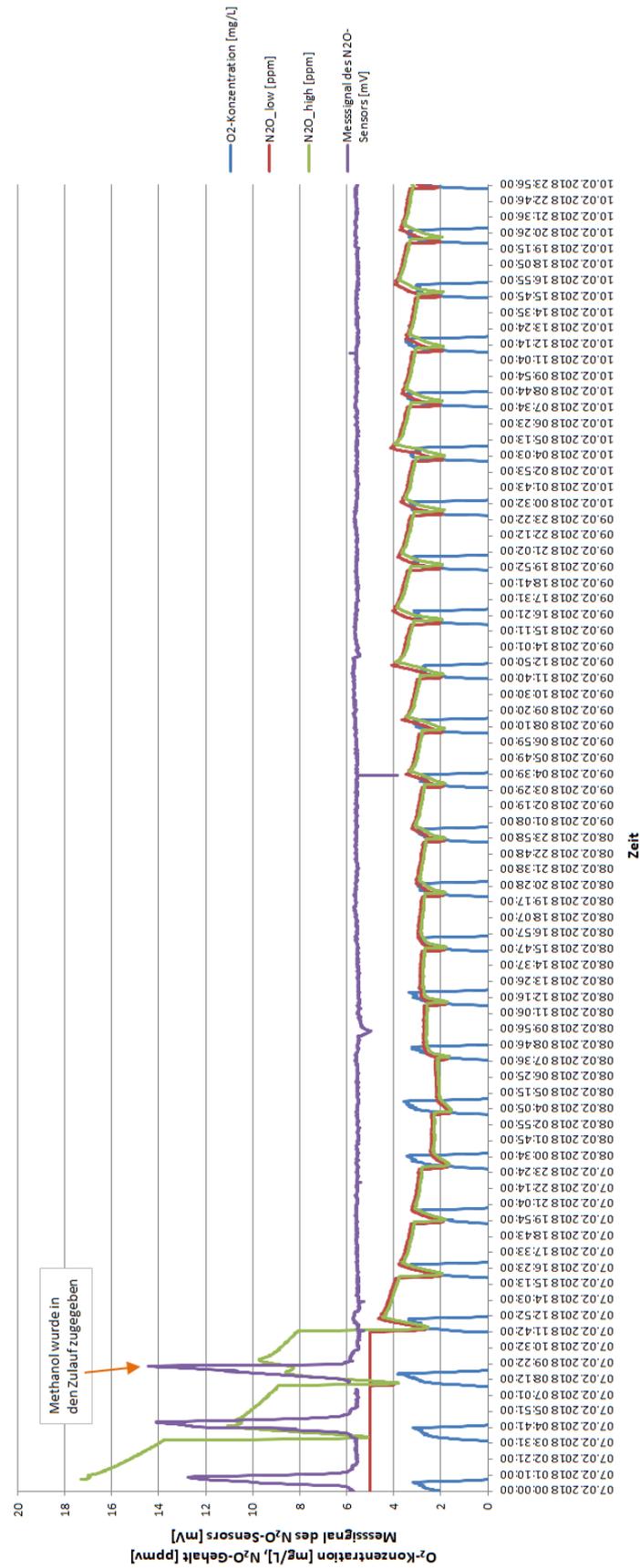


Abbildung 45: Meßergebnisse von 07.02. bis 10.02.2018; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

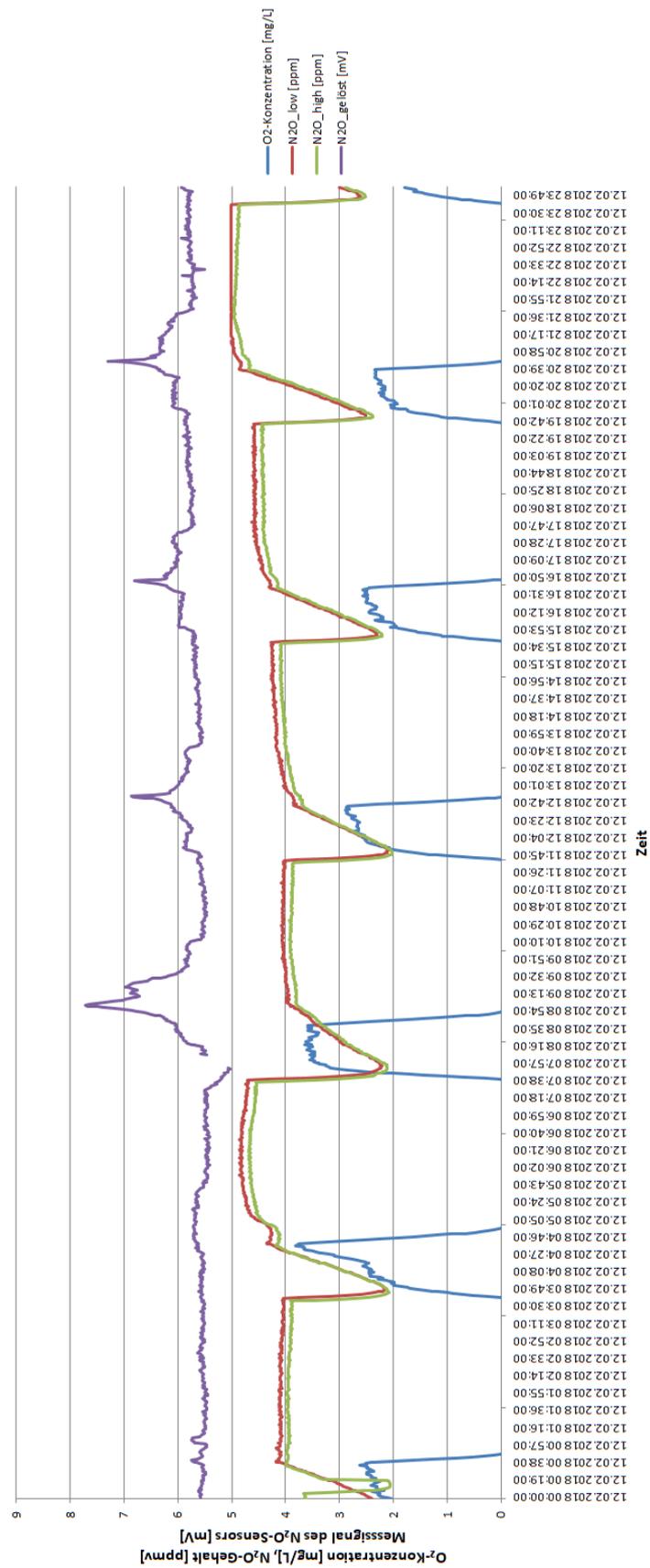


Abbildung 46: Meßergebnisse vom 12.02.2018; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

Am 14.02. und 15.02.2018 (siehe Abbildung 48) wurden auffällig hohe Konzentrationen von gelöstem N_2O gemessen. Ein offensichtlicher Grund dafür liegt nicht vor. Es wurde nur vermutet, dass die mögliche Ursache das limitierte Vorliegen von nitrifizierenden Bakterien sein konnte, da am 14.02. mehr Schlamm aus dem Reaktor abgezogen wurde (für den Bedarf der Atmungsmessung). Außerdem wurden auch Schlammverluste im Ablauf bemerkt, worauf auch die hohe CSB-Konzentration im Ablauf hinweist (siehe Tabelle 21). Die Abbildung 47 zeigt die Tagesganglinie der N_2O -Emissionen am 15.02.2018, mit der gesamten täglichen Fracht von 1,42 mg N_2O /d. Der Emissionsfaktor betrug an diesem Tag 0,16 % (0,90 mg N_2O -N / 573,62 mg N_{Zulau}).

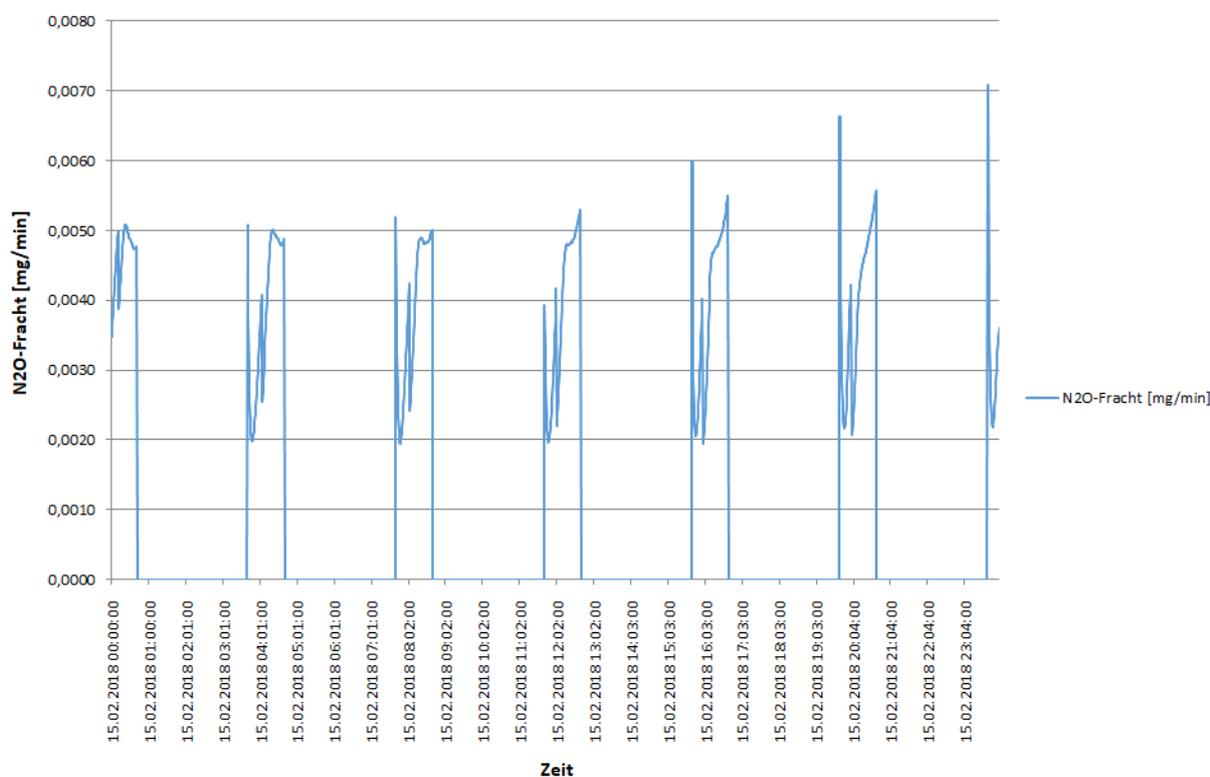


Abbildung 47: Tagesganglinie von N_2O -Fracht [mg N_2O /min] am 15.02.2018

Am 17.02.2018 wurde eine Zunahme der N_2O -Konzentration im Luftraum während der Denitrifikation gemessen. Da zugleich keine bedeutsame Akkumulierung von N_2O im Wasser festgestellt wurde (nur wenig am Anfang der Denitrifikation) kann keine Aussage über die möglichen Ursachen getroffen werden.

Tabelle 21: Gemessene charakteristische Parameter in Zulauf- und Ablaufproben während des Versuches mit Methanol

Datum	Probe	CSB	CSB _{mf}	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N	GN
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
07/02/2018	Zulauf	402		40,84			62,6
07/02/2018	Ablauf	30	27	1,65	1,1	0,58	5,8
08/02/2018	Zulauf	920	-	49,94	-	-	61,2
09/02/2018	Zulauf	474	-	47,52	-	-	67,9
12/02/2018	Zulauf	513	-	41,79	-	-	74,8
13/02/2018	Ablauf	34	25	23,08	0,35	0,27	25,44
16/02/2018	Zulauf	501	-	46,3	-	-	64,6
20/02/2018	Ablauf	72	25	0,64	1,07	0,4	6,76
21/02/2018	Zulauf	466	-	41,39	-	-	57,8
23/02/2018	Zulauf	426	-	48,33	-	-	74,8
26/02/2018	Zulauf	516	-	54,31	-	-	67,5

Analyse der Stichproben aus dem Reaktor deutet neben den Ablaufproben auch auf eine relativ wirksame Denitrifikation und auf eine Optimierung der Nitrifikation hin (siehe Tabelle 22).

Tabelle 22: NH₄-N, NO₃-N und NO₂-N (Konzentrationen) im Reaktor während des Versuches mit Methanol

Datum	Probe	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
08/02/2018	Ende Deni (7:39 UTC)	13,33	0,04	0,01
08/02/2018	Ende Belüftung (8:40 UTC)	12,38	1,4	0,36
12/02/2018	Ende Deni (7:39 UTC)	23,81	0,07	0,04
12/02/2018	Ende Belüftung (8:40 UTC)	22,48	1,8	0,64
13/02/2018	Ende Deni (7:40 UTC)	23,59	0,23	0,04
13/02/2018	Ende Belüftung (8:41 UTC)	21,33	1,65	0,76
14/02/2018	Ende Belüftung (8:44 UTC)	18,46	2,8	1,18
14/02/2018	Ende Deni (11:40 UTC)	19,67	0,04	0,01
16/02/2018	Ende Deni (7:39 UTC)	7,34	0,11	0,05
16/02/2018	Ende Belüftung (8:41 UTC)	4,86	2,67	1,94
19/02/2018	Ende Deni (7:41 UTC)	1,27	5,77	0,14
19/02/2018	Ende Belüftung (8:41 UTC)	0,26	7,81	0,29
20/02/2018	Ende Deni (7:43 UTC)	2,09	0,49	0,05
20/02/2018	Ende Belüftung (8:41 UTC)	0,23	2,67	0,58
21/02/2018	Ende Belüftung (8:41 UTC)	0	2,44	0,42
21/02/2018	Ende Deni (11:12 UTC)	1,68	0	0,01
23/02/2018	Ende Belüftung (12:41 UTC)	0,91	2,34	1,16
23/02/2018	Ende Deni (14:41 UTC)	2,13	1,66	0,37
26/02/2018	Ende Deni (7:41 UTC)	2,58	0,14	0,04
26/02/2018	Ende Belüftung (8:42 UTC)	1,03	2,09	0,87

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

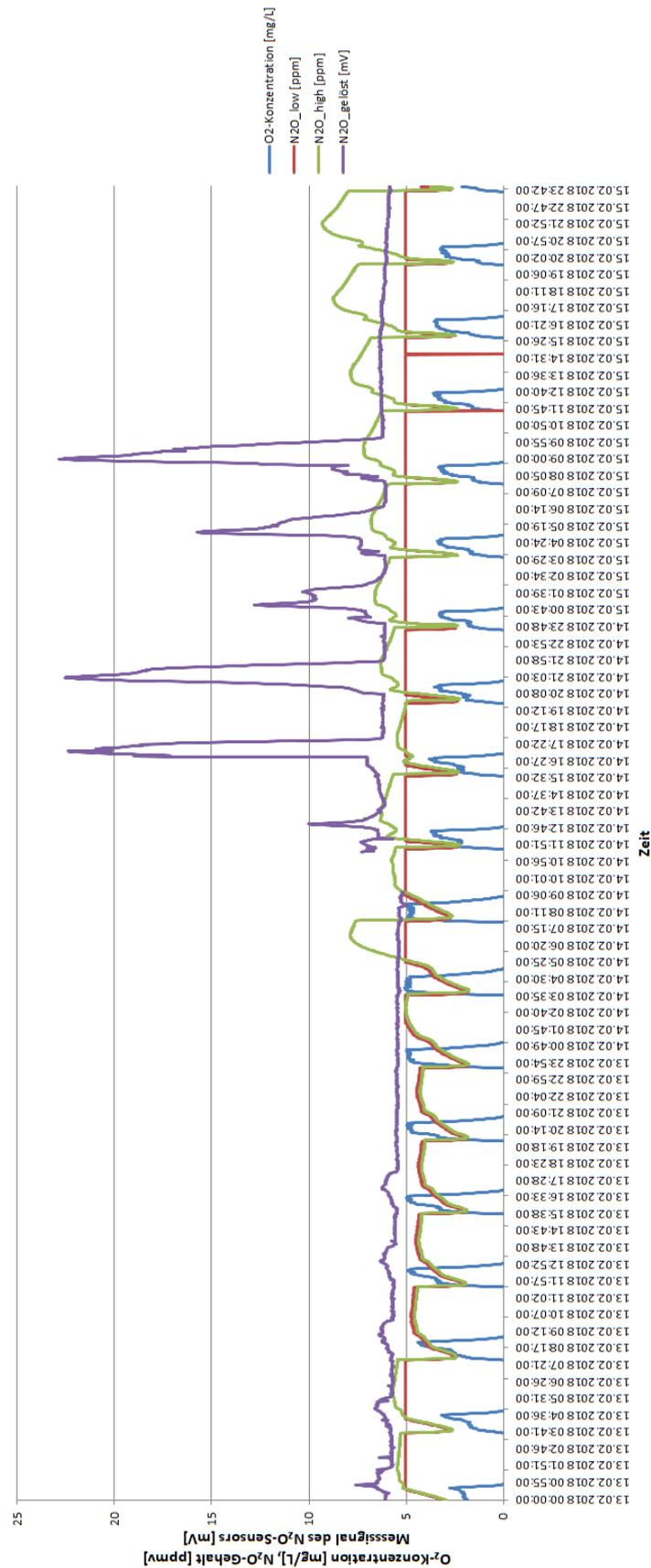


Abbildung 48: Meßergebnisse von 13.02. bis 15.02.2018; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

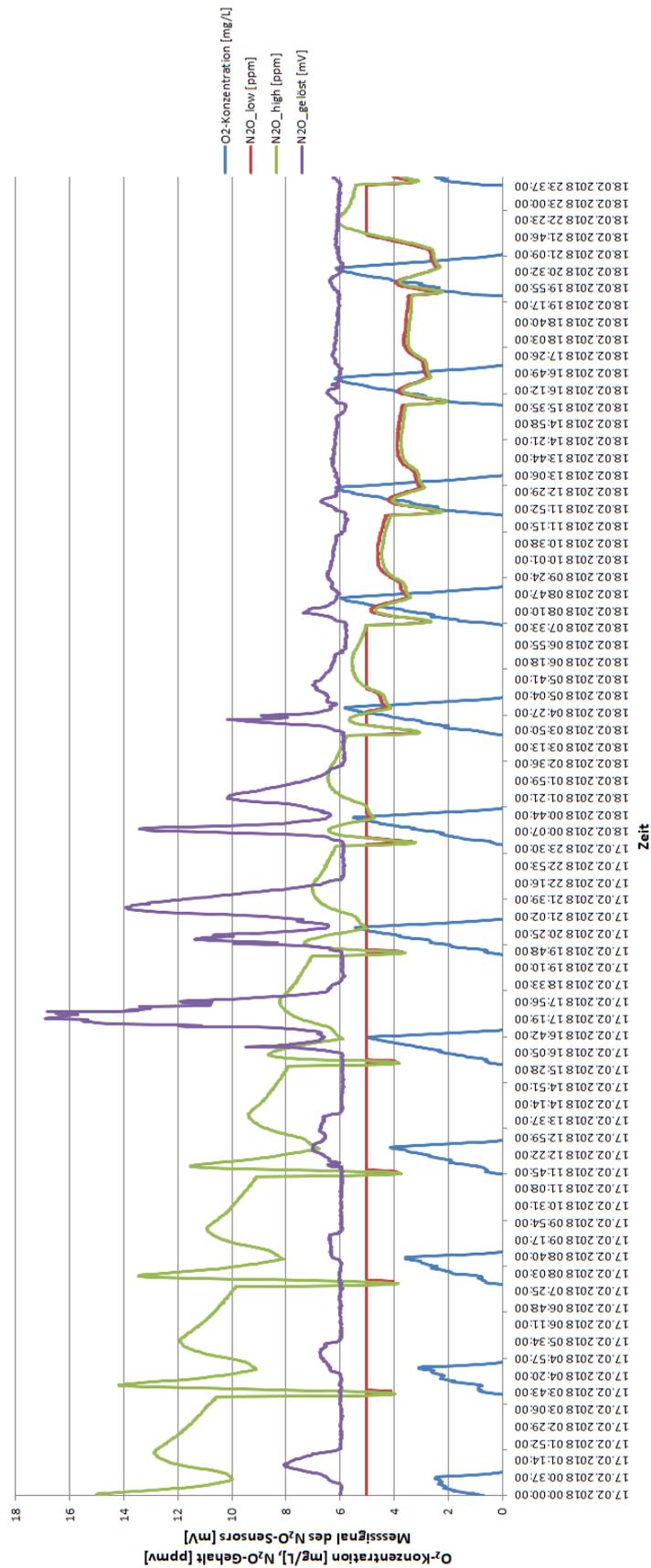


Abbildung 49: Meßergebnisse von 17.02. und 18.02.2018; O₂- und N₂O-Konzentrationen und Messsignal des N₂O-Sensors

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

5.3.3. Vergleich der Ergebnisse des ersten und zweiten Untersuchungsabschnittes

An bestimmten Tagen wurden mehrere Stichproben vom Belebtschlamm aus dem Reaktor während der unbelüfteten Phase entnommen. Die gemessenen Parameter haben eine Beurteilung der Denitrifikation (Denitrifikationsrate) im Zuge der dritten Untersuchungsphase ermöglicht (siehe folgende Tabellen und Abbildung 50).

Tabelle 23: NO₃⁻- und NO₂⁻-Denitrifikationsrate am 01.02.2018

01.02.2018 (Betrieb mit Ethanol)					
N/CSB Zulauf:	0,10				
Uhrzeit	Versuchszeit	NO ₃ ⁻ -N	Denirate	NO ₂ ⁻ -N	Denirate
	[h]	[mg/L]	[mg NO ₃ ⁻ -N/L/h]	[mg/L]	[mg NO ₂ ⁻ -N/L/h]
08:50	0,000	1,56		1,48	
09:00	0,167	1,08		0,97	
09:10	0,333	0,51	3,43	0,41	3,05
09:40	0,833	0,09		0,02	
10:10	1,333	0,11		0,03	
10:40	1,833	0,07		0	
11:35	2,417	0,08		0,01	

Tabelle 24: NO₃⁻- und NO₂⁻-Denitrifikationsrate am 09.02.2018

09.02.2018 (Betrieb mit Methanol ab 07.02.)					
N/CSB Zulauf:	0,15				
Uhrzeit	Versuchszeit	NO ₃ ⁻ -N	Denirate	NO ₂ ⁻ -N	Denirate
	[h]	[mg/L]	[mg NO ₃ ⁻ -N/L/h]	[mg/L]	[mg NO ₂ ⁻ -N/L/h]
12:45	0,000	1,74		0,53	
12:55	0,167	1,31		0,13	
13:05	0,333	0,48	5	0,06	2,40
13:35	0,833	0,03		0,02	
14:05	1,333	0,01		0,01	
14:35	1,833	0,03		0,01	

Anmerkung: Hohe Denitrifikationsrate am 09.02.2018 infolge des Überschusses an zugegebenem Methanol

Tabelle 25: NO₃- und NO₂-Denitrifikationsrate am 14.02.2018

14.02.2018 (Betrieb mit Methanol)					
N/CSB Zulauf:		0,13			
Uhrzeit	Versuchszeit	NO ₃ ⁻ -N	Denirate	NO ₂ ⁻ -N	Denirate
	[h]	[mg/L]	[mg NO ₃ ⁻ -N/L/h]	[mg/L]	[mg NO ₂ ⁻ -N/L/h]
09:04	0,000	3,17		1,38	
09:16	0,200	3,02		1,36	
09:46	0,700	1,7	2,64	1,44	
10:10	1,100	0,64		1,46	
10:40	1,600	0,12		0,67	1,58
11:40	2,600	0,04		0,01	

Tabelle 26: NO₃- und NO₂-Denitrifikationsrate am 21.02.2018

21.02.2018 (Betrieb mit Methanol)					
N/CSB Zulauf:		0,18			
Uhrzeit	Versuchszeit	NO ₃ ⁻ -N	Denirate	NO ₂ ⁻ -N	Denirate
	[h]	[mg/L]	[mg NO ₃ ⁻ -N/L/h]	[mg/L]	[mg NO ₂ ⁻ -N/L/h]
09:12	0,000	2,99		0,21	
09:42	0,500	2,01		0,29	
10:12	1,000	0,71	2,6	0,37	
10:42	1,500	0,04		0,03	0,68
11:12	2,000	0		0,01	

Tabelle 27: NO₃- und NO₂-Denitrifikationsrate am 23.02.2018

23.02.2018 (Betrieb mit Methanol)					
N/CSB Zulauf:		0,13			
Uhrzeit	Versuchszeit	NO ₃ ⁻ -N	Denirate	NO ₂ ⁻ -N	Denirate
	[h]	[mg/L]	[mg NO ₃ ⁻ -N/L/h]	[mg/L]	[mg NO ₂ ⁻ -N/L/h]
13:11	0,000	3,17		0,86	
13:41	0,500	2,69		0,7	
14:11	1,000	2,06	1,26	0,51	0,38
14:41	1,500	1,66		0,37	

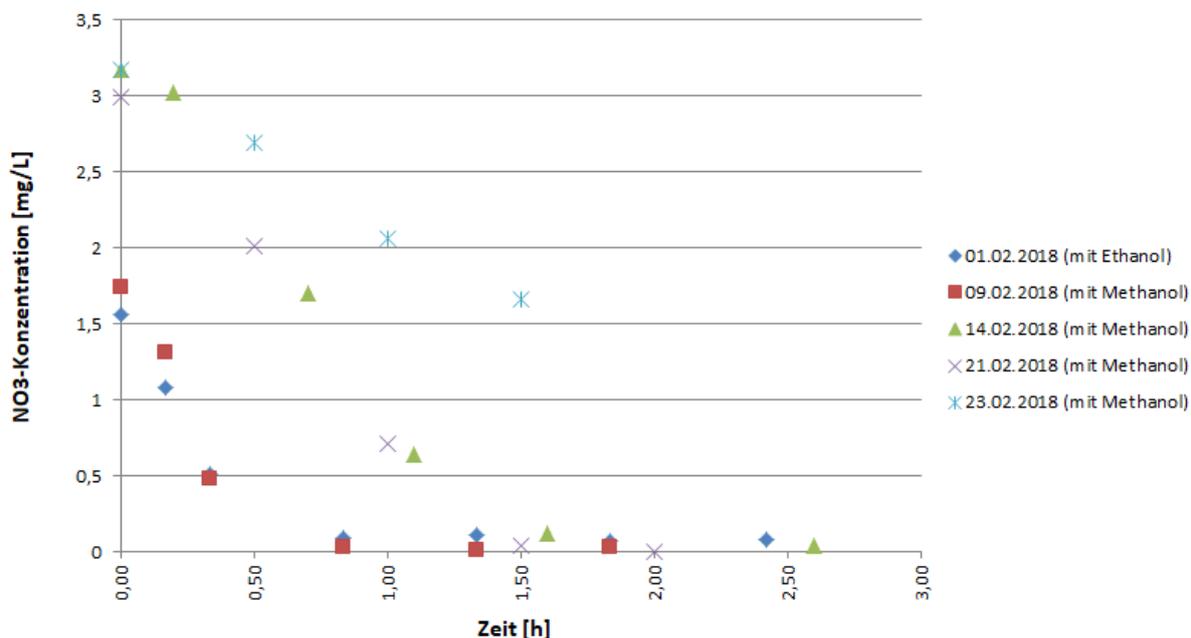


Abbildung 50: Reduktion der NO_3^- - und NO_2^- -Konzentration im Reaktor während der Denitrifikation (am 01.02., 09.02., 14.02., 21.02. und 23.02.)

Da leider nur eine Messung der Denitrifikationsrate während der Untersuchung mit Ethanol vorliegt, ist es nicht möglich, eine klare Aussage aus der Abbildung 50 zu treffen. Im Vergleich mit Messwerten aus dem Kapitel 4.5.1 (Tabelle 5) zeigen die obenstehenden Tabellen eine mehr oder weniger konstante Denitrifikationsrate von Nitrat während der Denitrifikationsphase und keine Akkumulierung von Nitrit. Diese Ergebnisse lassen sowohl auf eine vollständige Denitrifikation infolge der ausreichenden CSB-Verfügbarkeit zurückschließen. Da keine Akkumulierung von N_2O festgestellt werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass die N_2O -Reduktionsrate schneller war als die N_2O -Produktionsrate.

In folgendem Kapitel wurden die Ergebnisse der Atmungsmessungen, die im Zuge der dritten Untersuchungsphase durchgeführt wurden, interpretiert. Vorgangsweise dieser Messungen wurde im Kapitel 4.5.3.1 beschrieben.

5.3.4. Ergebnisse der Atmungsmessungen

Es wurden insgesamt zehn Atmungsmessungen an fünf Tagen durchgeführt, an zwei Tagen in der letzten Woche des ersten Untersuchungsabschnittes und an drei Tagen während des zweiten Untersuchungsabschnittes, jeweils zwei Messungen (einmal mit Ethanol und einmal mit Methanol als zudosiertem Substrat). Die Tabelle 28 stellt den Zeitplan aller Atmungsmessungen dar. Die Messungen sollten eine Schlussfolgerung über die Substratatmung des Belebtschlammes bei der Anwesenheit von zwei unterschiedlichen Substraten ermöglichen. Durch das Vergleich aller Atmungsmessungen wurde auch eine Aussage über die Anpassungsfähigkeit des Belebtschlammes an bestimmte Art der CSB-Quelle (Ethanol bzw. Methanol) getroffen.

Tabelle 28: Zeitplan der Atmungsmessungen

Datum der Atmungsmessung	Anmerkung
29/01/2018	Untersuchung mit Ethanol (12 Tage nach dem Beginn)
01/02/2018	Untersuchung mit Ethanol (15 Tage nach dem Beginn)
14/02/2018	Untersuchung mit Methanol (8 Tage nach dem Beginn)
21/02/2018	Untersuchung mit Methanol (15 Tage nach dem Beginn)
23/02/2018	Untersuchung mit Methanol (17 Tage nach dem Beginn)

Am Anfang und am Ende der Atmungsmessung wurde immer der pH-Wert in der Probe gemessen. Temperatur im Atmungsgefäß wurde kontinuierlich während der Messung gemessen und war vergleichbar mit der Temperatur im Reaktor (-0,7 bis -1,2 °C). Der pH-Wert im Atmungsgefäß war ein wenig höher als jener im Reaktor, aber nicht signifikant für die Aktivität der Bakterien (+0,4).

In der Abbildung 51 und Abbildung 52 sind beispielhaft die Atmungsmessungen vom letzten Tag (23.02.2018) dargestellt.

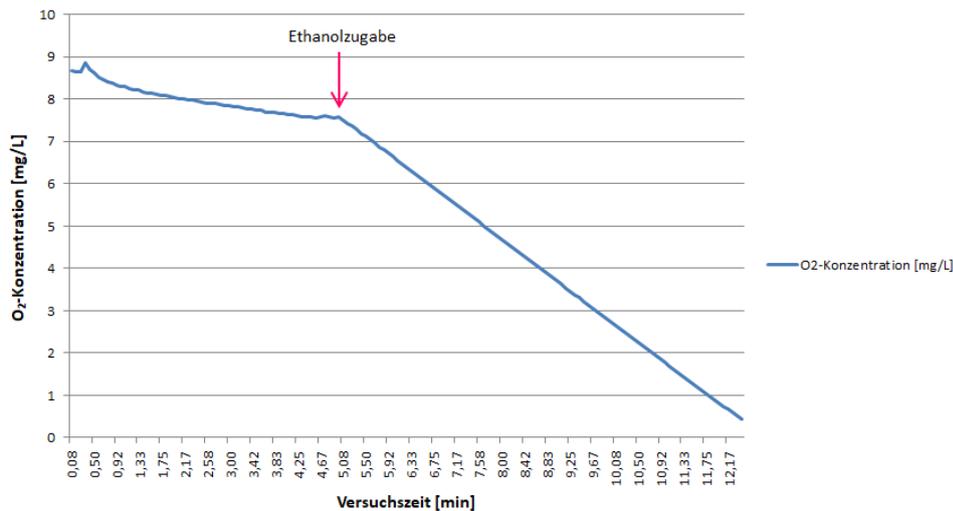


Abbildung 51: Atmungsmessung am 23.02.2018 – Sauerstoffverbrauch bei der Zugabe von Ethanol

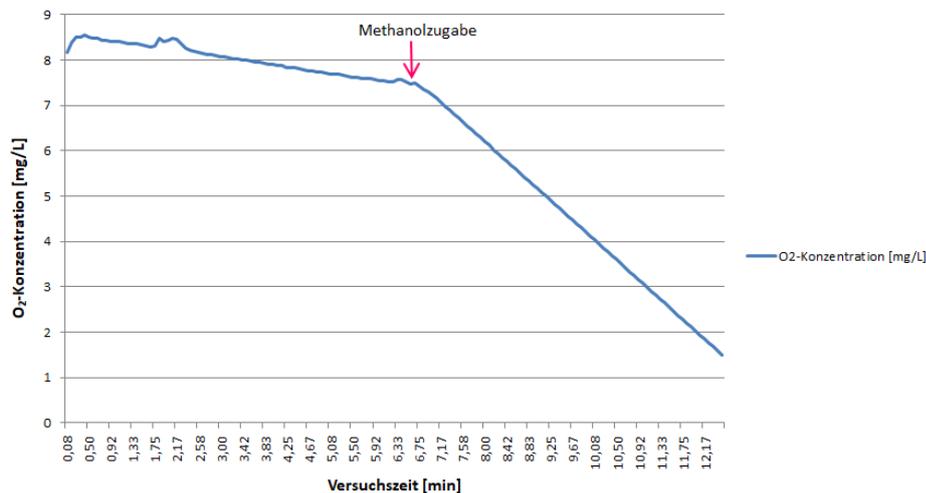


Abbildung 52: Atmungsmessung am 23.02.2018 – Sauerstoffverbrauch bei der Zugabe von Methanol

In der Tabelle 29 sind die gemessenen Parameter aller durchgeführten Atmungsmessungen zusammengestellt. Während die Versuchsanlage mit Ethanol im Zulauf betrieben wurde, haben die Bakterien langsamer beim zugegebenen Methanol geatmet, als beim zugegebenen Ethanol. Jedoch während des Betriebes mit Methanol im Zulauf ist zu einer Änderung des Bakterienverhaltens gekommen. Sie haben sich an die neuen Betriebsbedingungen bzw. an die neue CSB-Quelle mit der Zeit gewöhnt und begonnen, das Methanol schneller abzubauen. Nach zwei Wochen des zweiten Untersuchungsabschnittes haben die Bakterien gleich schnell beide Substrate verwendet. Am 23.02.2018. haben sie sogar schneller Methanol als Ethanol

abgebaut. Diese Adaptierung konnte bei Ethanol nicht untersucht werden, da die erste Atmungsmessung nach 12 Tagen des Betriebes mit Ethanoldosierung durchgeführt wurde.

Tabelle 29: Ergebnisse der durchgeführten Atmungsmessungen

Datum	Dosierung von Ethanol			Dosierung von Methanol			OVCm(Eth)/OVCm(Meth)	Anmerkung
	OVC	OVC _m	OVC _m /OVC	OVC	OVC _m	OVC _m /OVC		
	[mg/L/h]	[mg/L/h]		[mg/L/h]	[mg/L/h]			
29/01/2018	15,6	50,4	3,23	12,6	30,6	2,43	1,65	ab 18.1. Betrieb mit Ethanol; weniger OTS im Schlamm
01/02/2018	29,4	123,0	4,18	27,6	75,6	2,74	1,63	Betrieb mit Ethanol
14/02/2018	13,8	81,0	5,87	13,8	63,6	4,61	1,27	ab 7.2. Betrieb mit Methanol
21/02/2018	15,0	95,4	6,36	16,2	87,0	5,37	1,10	Betrieb mit Methanol
23/02/2018	11,1	58,2	5,23	10,8	63,0	5,83	0,92	Betrieb mit Methanol

OVC Atmung bevor der Substratdosierung
 OVC_m Maximale Substratatumung
 OVC_m/OVC Quotient der maximalen Substratatumung und der Atmung bevor Substratdosierung
 OVC_m(Eth)/OVC_m(Meth) Quotient der maximalen Ethanolatumung und der maximalen Methanolatumung

5.4. Schlussfolgerung

Alle drei Untersuchungsphasen, die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführt wurden, haben eine tiefere Einsicht in den Prozess der Nitrifikation und Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung ermöglicht. Die einzelnen Versuche haben zu einem besseren Verständnis der Einflussfaktoren auf die Lachgasakkumulierung im Zuge der Denitrifikation beigetragen und gezeigt, wie die Lachgasakkumulierung vor allem durch eine Erhöhung des verfügbaren CSB im Abwasser zu unterbinden ist. Die Ergebnisse haben auf eine Verbesserung hinsichtlich der Lachgasakkumulierung während der Denitrifikation durch die Erhöhung der CSB-Verfügbarkeit hingewiesen. Infolge der vollständigen Denitrifikation wurde auch die Bildung vom Schwimmschlamm unterbunden, womit das höhere Schlammalter im Reaktor auch bessere Nitrifikation ermöglicht hat. Folgend werden die wesentlichen Ergebnisse und Einflussfaktoren zusammengefasst.

Es wurde festgestellt, dass das N/CSB-Verhältnis einen wichtigen Einfluss auf das Ausmaß der N₂O-Akkumulierung während der Denitrifikation hat. Hohe N/CSB-Verhältnisse im Abwasser können stark die Akkumulierung von N₂O während der unbelüfteten Phase bewirken, was dann als Folge sehr hohe N₂O-Emissionen im Zuge der Belüftung verursacht.

Betriebliche Einflussfaktoren auf die Lachgasemission im Zuge der Denitrifikation bei der biologischen Abwasserreinigung

Durch die Erhöhung der CSB-Verfügbarkeit bzw. Verringerung des N/CSB-Verhältnisses wird diese Akkumulierung während der Denitrifikation bedeutend reduziert, indem ein vollständiger Prozess der Denitrifikation ermöglicht wird. Beide verwendeten Arten der CSB-Quelle (Ethanol und Methanol) haben einen Erfolg gewährleistet, wobei beim Methanol eine Anpassungszeit für die Bakterien erforderlich war.

Im Zeitraum, als eine hohe N_2O -Akkumulierung in der flüssigen Phase gemessen wurde, wurde der tägliche N_2O -Emissionsfaktor von 1,3 % berechnet, wobei dieser Wert sehr unterschätzt ist, da mit dem N_2O -IR-Spektrometer das N_2O -Gehalt über 50 ppm nicht gemessen wurde. Während der dritten Untersuchungsphase wurde die N_2O -Akkumulierung infolge der Ethanol- bzw. Methanolzugabe merkbar reduziert. Somit wurde am Tag ohne N_2O -Akkumulierung der tägliche N_2O -Emissionsfaktor von weniger als 0,1 % berechnet.

Weiterhin spielt die Belüftungsintensität bzw. der Luft-Volumenstrom eine wichtige Rolle, da das Ausmaß der N_2O -Emissionen stark von der Ausstrippung während der belüfteten Phase abhängig ist. Mit einer stärkeren Belüftung wurde das akkumulierte N_2O zum Großteil mit der Abluft ausgestrippt, wodurch natürlich größere Emissionsfracht verursacht wurde.

Während der Nitrifikation wurde infolge anderer Einflussfaktoren, wie z.B. hohe NH_4 -Konzentration, geringes Schlammalter und manchmal zu niedrige O_2 -Konzentration, gewisse N_2O -Produktion beobachtet. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde nicht näher auf diesen Aspekt eingegangen.

Mit dem Ethanol, als einem zusätzlichen Substrat, wurde schnell die vollständige Denitrifikation befördert, womit die Akkumulierung von N_2O während der unbelüfteten Phase verhindert wurde. Mit dem Methanol wurden ähnliche Ergebnisse erlangt, aber erst nach einer Zeit, die für die Adaptierung des Belebtschlammes erforderlich war. Bei beiden Substraten war die gleiche Menge notwendig, um die erforderliche CSB-Belastung zu erreichen, was aus der wirtschaftlicher Sicht wichtig sein könnte.

In der Praxis würde ein kontinuierlicher Betrieb mit Methanol erforderlich, um das gewünschte Ziel zu erreichen, da der Belebtschlamm eine Adaptierungszeit für das Methanol braucht. Was das Ethanol betrifft, könnten die Dosierungen nur nach Bedarf erfolgen, da seine Wirkung gleich antritt.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Natürlicher, biologischer Stickstoffkreislauf	13
Abbildung 2: Löslichkeit von Lachgas im Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur	23
Abbildung 3: Einfluss des pH-Wertes auf den Prozess der Nitrifikation.....	27
Abbildung 4: Einfluss der Temperatur auf den Prozess der Nitrifikation.....	28
Abbildung 5: Aufbau der Versuchsanlage	33
Abbildung 6: IR-N ₂ O-Spektrometer Thermo Modell 46i	38
Abbildung 7: Gasaufbereitungssystem für das IR-Spektrometer Thermo Modell 46i.....	38
Abbildung 8: N ₂ O-Mikrosensor und Monometerkonsole	40
Abbildung 9: Kalibrationskurven des N ₂ O-Sensors.....	41
Abbildung 10: N/CSB-Verhältnis im Zulauf und CSB-Raumbelastung im Reaktor (erste Untersuchungsphase).....	49
Abbildung 11: N/CSB-Verhältnis im Zulauf und CSB-Raumbelastung im Reaktor (zweite Untersuchungsphase).....	50
Abbildung 12: Atmungeinheit (Atmungsgefäß, Sauerstoffsonde, Injektionsspritze und Magnetrührer)	58
Abbildung 13: CSB-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf während der ersten Untersuchungsphase (03.11.-29.11.2017).....	60
Abbildung 14: Gesamtstickstoff-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf während der ersten Untersuchungsphase (03.11.-29.11.2017).....	61
Abbildung 15: Ammonium-, Nitrat- und Nitritkonzentrationen im Reaktor am Ende der Belüftungsphase	62
Abbildung 16: Ammonium-, Nitrat- und Nitritkonzentrationen im Reaktor am Ende der unbelüfteten Phase.....	63
Abbildung 17: Meßergebnisse vom 05.11.2017 (in der ersten Woche nach dem Betriebsbeginn der Versuchsanlage); O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors.....	64
Abbildung 18: Meßergebnisse vom 10.11.2017; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors	66
Abbildung 19: Meßergebnisse vom 24.11.2017; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors	69
Abbildung 20: Tagesganglinie von N ₂ O-Fracht [mg N ₂ O/min] am 24.11.2017.....	70
Abbildung 21: CSB-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf während der zweiten Untersuchungsphase (30.11.-21.12.2017).....	72
Abbildung 22: Gesamtstickstoff-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf während der zweiten Untersuchungsphase (30.11.-21.12.2017).....	72
Abbildung 23: Meßergebnisse vom 29.11.2017; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors	74
Abbildung 24: Meßergebnisse vom 30.11.2017; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors (Tag der Ethanol-Dosierung).....	75
Abbildung 25: Meßergebnisse vom 30.11.2017; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors (Moment der Ethanol-Dosierung).....	76
Abbildung 26: Verlauf der Reduktion von NO ₃ -N, NO ₂ -N und N ₂ O-N während des Versuches mit Ethanol (30.11.2017).....	77

Abbildung 27: Meßergebnisse vom 01.12.2017; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors (Tag nach der Ethanol-Dosierung)	79
Abbildung 28: Verlauf der Reduktion von NO ₃ -N, NO ₂ -N und N ₂ O-N während des Versuches mit Ethanol (05.12.2017).....	81
Abbildung 29: Meßergebnisse vom 05.12.2017; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors (Tag der Ethanol-Dosierung).....	82
Abbildung 30: Verlauf der Reduktion von NO ₃ -N, NO ₂ -N und N ₂ O-N während des Versuches mit Methanol (12.12.2017).....	84
Abbildung 31: Meßergebnisse vom 12.12.2017; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors (Tag der Methanol-Dosierung).....	85
Abbildung 32: Meßergebnisse vom 13.12.2017; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors (Tag nach der Methanol-Dosierung)	86
Abbildung 33: Verlauf der Reduktion von NO ₃ -N, NO ₂ -N und N ₂ O-N während des Versuches mit Methanol (19.12.2017).....	88
Abbildung 34: Meßergebnisse vom 19.12.2017; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors (Tag der Methanol-Dosierung).....	89
Abbildung 35: Meßergebnisse vom 20.12.2017; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors (Tag nach der Methanol-Dosierung)	90
Abbildung 36: Meßergebnisse von 17.01.2018; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen	94
Abbildung 37: N/CSB-Verhältnis im Zulauf und CSB-Raubelastung im Belebungsbecken (Untersuchungsabschnitt mit Ethanol)	96
Abbildung 38: Meßergebnisse von 18.01. und 19.01.2018; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors.....	98
Abbildung 39: Meßergebnisse von 23.01.2018; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors	99
Abbildung 40: Tagesganglinie von N ₂ O-Fracht [mg N ₂ O/min] am 27.01.2018.....	100
Abbildung 41: Meßergebnisse von 26.01. und 27.01.2018; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors.....	101
Abbildung 42: Meßergebnisse von 29.01. und 30.01.2018; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors.....	102
Abbildung 43: N/CSB-Verhältnis im Zulauf und CSB-Raubelastung im Belebungsbecken (infolge der Methanolzugabe; zweiter Untersuchungsabschnitt).....	106
Abbildung 44: Tagesganglinie von N ₂ O-Fracht [mg N ₂ O/min] am 09.02.2018.....	107
Abbildung 45: Meßergebnisse von 07.02. bis 10.02.2018; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors.....	108
Abbildung 46: Meßergebnisse vom 12.02.2018; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors	109
Abbildung 47: Tagesganglinie von N ₂ O-Fracht [mg N ₂ O/min] am 15.02.2018.....	110
Abbildung 48: Meßergebnisse von 13.02. bis 15.02.2018; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors.....	112
Abbildung 49: Meßergebnisse von 17.02. und 18.02.2018; O ₂ - und N ₂ O-Konzentrationen und Messsignal des N ₂ O-Sensors.....	113
Abbildung 50: Reduktion der NO ₃ - und NO ₂ -Konzentration im Reaktor während der Denitrifikation (am 01.02., 09.02., 14.02., 21.02. und 23.02.).....	116

Abbildung 51: Atmungsmessung am 23.02.2018 – Sauerstoffverbrauch bei der Zugabe von Ethanol
..... 118

Abbildung 52: Atmungsmessung am 23.02.2018 – Sauerstoffverbrauch bei der Zugabe von Methanol
..... 118

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Probennahmeplan	47
Tabelle 2: Gemessene charakteristische Parameter in Zulauf- und Ablaufproben während der ersten Untersuchungsphase	60
Tabelle 3: $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ (Konzentrationen) im Reaktor nach der Belüftung während der ersten Untersuchungsphase	61
Tabelle 4: $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ (Konzentrationen) im Reaktor nach dem unbelüfteten Intervall während der ersten Untersuchungsphase.....	62
Tabelle 5: Analyseergebnisse von Stichproben, die während der Denitrifikation entnommen wurden (am 20.11. und 21.11.2017)	68
Tabelle 6: Gemessene charakteristische Parameter in Zulauf- und Ablaufproben während der zweiten Untersuchungsphase	71
Tabelle 7: Analyseergebnisse von Stichproben, die während der Denitrifikation entnommen wurden (am 30.11.2017)	77
Tabelle 8: $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ (Konzentrationen) im Reaktor von 29.11., 30.11. und 01.12.2017	78
Tabelle 9: Analyseergebnisse von Stichproben, die während der Denitrifikation entnommen wurden (am 05.12.2017)	80
Tabelle 10: $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ (Konzentrationen) im Reaktor von 04.12., 05.12. und 06.12.2017	81
Tabelle 11: Analyseergebnisse von Stichproben, die während der Denitrifikation entnommen wurden (am 12.12.2017)	83
Tabelle 12: Analyseergebnisse von Stichproben, die während der Denitrifikation entnommen wurden (am 19.12.2017)	87
Tabelle 13: $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ (Konzentrationen) im Reaktor von 11.12. bis 21.12.2017.....	91
Tabelle 14: $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ (Konzentrationen) im Reaktor von 10.01. bis 16.01.2018.....	93
Tabelle 15: Gemessene charakteristische Parameter in Zulauf- und Ablaufproben während der ersten Woche der dritten Untersuchungsphase	93
Tabelle 16: Analytierte Zulaufproben vor und nach der Ethanolzugabe	95
Tabelle 17: Änderung der Schlammcharakteristik während des ersten Untersuchungsabschnittes	103
Tabelle 18: Gemessene charakteristische Parameter in Zulauf- und Ablaufproben während des Versuches mit Ethanol.....	104
Tabelle 19: $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ (Konzentrationen) im Reaktor während des Versuches mit Ethanol	104
Tabelle 20: Analytierte Zulaufproben vor und nach der Methanolzugabe	105
Tabelle 21: Gemessene charakteristische Parameter in Zulauf- und Ablaufproben während des Versuches mit Methanol.....	111
Tabelle 22: $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ (Konzentrationen) im Reaktor während des Versuches mit Methanol.....	111
Tabelle 23: $\text{NO}_3\text{-}$ und $\text{NO}_2\text{-}$ Denitrifikationsrate am 01.02.2018	114
Tabelle 24: $\text{NO}_3\text{-}$ und $\text{NO}_2\text{-}$ Denitrifikationsrate am 09.02.2018	114
Tabelle 25: $\text{NO}_3\text{-}$ und $\text{NO}_2\text{-}$ Denitrifikationsrate am 14.02.2018	115
Tabelle 26: $\text{NO}_3\text{-}$ und $\text{NO}_2\text{-}$ Denitrifikationsrate am 21.02.2018	115
Tabelle 27: $\text{NO}_3\text{-}$ und $\text{NO}_2\text{-}$ Denitrifikationsrate am 23.02.2018	115

Tabelle 28: Zeitplan der Atmungsmessungen 117
Tabelle 29: Ergebnisse der durchgeführten Atmungsmessungen..... 119

Literaturverzeichnis

- Aboobakar, A.; Cartmell, E. et al. (2012): *Nitrous oxide emissions and dissolved oxygen profiling in a full-scale nitrifying activated sludge treatment plant. Water Research.* 47 (2), 524-534
- Adouani N., Lendormi T. et al. (2010): *Effect of the carbon source on N₂O emissions during biological denitrification. Resources, Conservation and Recycling* 54 (5), 299-302
- Anderson J. H. (1965): *Studies on the formation of nitrogenous gas from hydroxylamine by Nitrosomonas. Biochem. Biophys. Acta* 97, 337-339, zitiert in ReLaKO Studie (2015)
- Arp, D. J.; Chain, P. S. G.; Klotz, M. G. (2007): *The impact of genome analysis on our understanding of ammonia-oxidizing bacteria. Annu Rev Microbiol.*, 61, 503-528
- Bonin P., Gilewicz M., J. C. Bertrand (1989): *Effects of oxygen on each step of denitrification on Pseudomonas nautical. Canadian Journal of Microbiology*, 35 (11), 1061-1064
- Chalk P. M., Smith C. J. (1983): *Chemodenitrification. Dev Plant Soil Sci* 9, 65-89, zitiert in ReLaKO Studie (2015)
- Christensson M., Lie E., Welander T. (1994): *A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification. Wat. Sci. Techn.*, 30 (6), 83-90
- Gejlsbjerg B., Frette L., Westermann P. (1998): *Dynamics of N₂O production from activated sludge. Water Research*, 32(7), 2113-2121, zitiert in ReLaKO Studie (2015)
- Goreau T. J.; Kaplan W. A. et al. (1980): *Production of NO₂ and N₂O by Nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen. Appl. Environ. Microbiol.* 40 (3), 526-532
- Görner K., Hübner K. (1999): *Hütte: Umweltschutztechnik.* Springer Verlag Berlin Heidelberg. 106-107
- Hanaki K. Hong Z., Matsuo T. (1992): *Production of nitrous oxide gas during denitrification of wastewater. Wat. Sci. Technol.* 26 (5-6), 1027-1036
- Helmer-Madhok C. (2004): *Stickstoffelimination in Kläranlagen – Bewährte und neue Wege.* Hochschulschriften zur Nachhaltigkeit, Ökon Verlag, München
- Itokawa H., Hanaki K., Matsuo T. (2001): *Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition. Water Research* 35(3), 657-664
- Jiang Q., Bakken L. R. (1999): *Nitrous oxide production and methane oxidation by different ammonia-oxidizing bacteria. Appl. Environ. Microbiol.* 65 (6), 2679-2684
- Kampschreuer, M. J. et al. (2008): *Effect of dynamic process conditions on nitrogen oxides*

- emission from a nitrifying culture. Environ. Sci. Technol.* 42, 429-435
- Kishida N., Kim J. H., Kimochi Y. et al. (2004): *Effect of C/N ratio on nitrous oxide emission from swine wastewater treatment process. Wat. Sci. Tech.* 49(5-6), 359-371
- Kompaktlexikon der Biologie (2001), Denitrifikation. *Spektrum Akademischer Verlag*. Heidelberg.
In: URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/biologie-kompakt/denitrifikation/2954>
- Kubin, K. (2004): *Einfluss unterschiedlicher Verfahrenskonzepte auf Substratabbau und Nährstoffverwertung in Membranbelebungsanlagen zur kommunalen Abwasserreinigung*. TU Berlin: Fakultät für Prozesswissenschaften. Dissertation. 6, 11-12
- Law, Y.; Lant, P.; Yuan, Z. (2011): *The effect of pH on N₂O production under aerobic conditions in a partial nitrification system. Water Research*, 45, 5934-5944
- Law, Y., Ni, B.-J., Lant, P., Yuan, Z. (2012): *N₂O production rate of an enriched ammonia-oxidising bacteria culture exponentially correlates to its ammonia oxidation rate. Water Research*, 46, 3409-3419
- Michalski, N. (2004): *Systematische Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren auf den Sauerstoffeintrag*. FH Braunschweig/Wolfenbüttel: Fachbereich Versorgungstechnik.
- Ni, B.J.; Yuan, Z.; Chandran, K. et al. (2013): *Evaluating four mathematical models for nitrous oxide production by autotrophic ammonia-oxidizing bacteria. Biotech. and Bioeng.* 110 (1)
- Pan Y., Ni B.J., Bond P.L et al. (2013): *Electron competition among nitrogen oxides reduction during methanol-utilizing denitrification in wastewater treatment. Water Research* 47 (10), 3273-3281
- Poth M., Focht D. D. (1985): *15N kinetic analysis of N₂O production by Nitrosomonas europaea: an examination of nitrifier denitrification. Appl. Environ. Microbiol.* 49 (5), 1134-1141
- ReLaKO Studie (2015): *Reduktionspotential bei den Lachgasemissionen aus Kläranlagen durch Optimierung des Betriebs*. Wien: BMLFUW.
- Schönharting B. et al. (1998): *Release of nitrous oxide (N₂O) from denitrifying activated sludge caused by H₂S containing wastewater: quantification and application of a new mathematical model. Wat. Sci. Tech.* 38 (1), 237-246
- Schönherr, F. (2009): *Halbtechnische Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes auf die Nitrifikation beim Belebungsverfahren in Abhängigkeit des Kohlendäuresystems*. München: Univ. der Bundeswehr. Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen. Dissertation.
- Schuch, R. (2000): *Stickstoffeliminierung aus Betriebsabwässern der Metallverarbeitung*. TH

- Karlsruhe: Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen. Dissertation. 11-14
- v. Schulthess R., Wild D., Gujer W. (1994a): *Nitric and nitrous oxides from denitrifying sludge at low oxygen concentration*. *Wat. Sci. Tech.* 30 (6), 123-132
- v. Schulthess R., Kühni M., Gujer W. (1994b): *Release of nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge*. *Water Research* 29 (1)
- v. Schulthess R., Gujer W. (1996): *Release of nitrous oxide (N₂O) from denitrifying activated sludge: verification and application of a mathematical model*. *Wat. Res.* 30(3), 521-530
- Stein, L. Y. (2011): *Surveying N₂O-producing pathways in bacteria*. In *Methods Enzymol.* Edited by Klotz M.G., Academic Press; 131-152
- Talleg G., Garnier J. et al. (2006): *Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: effect of oxygenation level*. *Wat. Res.* 40, 2972-2980
- Talleg G., Garnier J. et al. (2008): *Nitrous oxide emissions from denitrifying activated sludge of urban wastewater treatment plants, under anoxia and low oxygenation*. *Bioresour. Tech.* 99 (7), 2200-2209
- Wicht H. (1996): *N₂O-Emissionen durch den Betrieb biologischer Kläranlagen*. Dissertation, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Fakultät für Architektur, Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften, TU Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Heft 58
- Wunderlin, P.; Mohn, J. et al. (2012): *Mechanisms on N₂O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions*. *Water Research*, 46, 1027-1037
- Wunderlin, P., Lehmann, M. F. et al. (2013): *Isotope Signatures of N₂O in a mixed microbial population system: constrains on N₂O producing pathways in wastewater treatment*. *Environ. Sci. Technol.* 47, 1339-1348, zitiert in ReLaKO Studie (2015)