



Abschlussbericht des Forschungsprojektes

„Minimierung des CO₂-Footprint durch angepasste Verfahrensentwicklung in der Prozesswasserbehandlung – Erprobung des MiNzE-Verfahrens im getauchten Festbett“

Förderkennzeichen 02WQ1482A+B

August 2022

Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover
Geschäftsführender Leiter: Prof. Dr.-Ing. Stephan Köster
Projektleitung (02WQ1482 B): Dr.-Ing. Maike Beier
Bearbeitung: Arne Freyschmidt, M. Sc.
Welfengarten 1, 30167 Hannover
www.isah.uni-hannover.de

und

DiMeR GmbH
Geschäftsführer: Dr.-Ing. Niklas Trautmann
Projektleitung (02WQ1482 A): Dr.-Ing. Niklas Trautmann
Bearbeitung: Dr.-Ing. Benjamin Vogel
Mengendamm 16 D, 30177 Hannover

Zitierhinweis:

Beier, Maik; Freyschmidt, Arne; Trautmann, Niklas und Vogel, Benjamin (2022): Abschlussbericht des Forschungsprojektes MiNzE (Minimierung des CO₂-Footprint durch angepasste Verfahrensentwicklung in der Prozesswasserbehandlung – Erprobung des MiNzE-Verfahrens im getauchten Festbett), Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover, Hannover

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Bildverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis.....	IX
1 Veranlassung und Zielsetzung des Vorhabens	10
1.1 Hintergrund	10
1.2 Zielsetzung.....	10
2 Theoretische Grundlagen.....	11
2.1 N ₂ O-Bildung und –Emission (ISAH).....	11
2.1.1 N ₂ O-Bildung	11
2.1.2 N ₂ O-Emission	15
2.1.3 Emissionsraten.....	18
2.1.4 Modellierung.....	18
2.2 Einflussfaktoren auf den Gasaustausch und damit die Gasemission (DiMeR).....	19
2.2.1 Belüftungssysteme	19
2.2.2 Direkte Belüftung mittels porenfreier Membran	20
2.2.3 Indirekte Belüftung mittels Blasenkontaktkammer.....	21
2.2.3.1 Speece-Cone.....	21
2.2.3.2 Belüftersäule.....	22
2.3 Biofilmverfahren (ISAH).....	22
2.3.1 Grundlagen und Modellansätze	22
2.3.2 Potentiale der Biofilmsysteme gegenüber flockenbasierten Systemen	24
3 Anlagentechnik Halbtechnik (DiMeR).....	25
3.1 Aufbau und Betrieb einer halbtechnischen Versuchsanlage	26
3.1.1 Reaktoren.....	29
3.1.2 Aufwuchsträger	30
3.1.3 Externe Belüftung/ Blasenfreier Sauerstoffeintrag	31

3.2 Funktionsweise der halbtechnischen Versuchsanlage.....	33
4 Kenndatenermittlung zur N₂O-Denitrifikation (ISAH)	35
4.1 Versuchsaufbau und -durchführung	35
4.2 Umsatzraten unter optimalen Randbedingungen.....	36
4.2.1 CSB-Bedarf unter optimalen Randbedingungen	37
4.2.2 HNO ₂ -Hemmung	38
4.2.3 Dosierung mehrerer Stickstoffsubstrate (Konkurrenzreaktion)	40
4.2.4 Kohlenstoffmangel (Elektronendonatormangel)	41
4.2.5 Vorhandensein von Sauerstoff (Konkurrenzreaktion).....	42
5 Betriebsergebnisse blasenfreier Sauerstoffeintrag (DiMeR)	44
5.1 Ergebnisse der Klarwassertests und Variantenauswahl für Versuchsbetrieb.....	44
5.2 Ergebnisse im Versuchsbetrieb.....	46
5.2.1 Verifizierung der Ergebnisse zum Sauerstoffeintrag durch Modellierung	47
5.2.2 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	52
5.3 Bewertung der Sauerstoffeintragssysteme	52
6 Betriebsergebnisse Deammonifikation im Biofilm (ISAH)	54
6.1 Zulaufzusammensetzung	54
6.2 Inbetriebnahme Biofilmreaktoren.....	55
6.3 Allgemeine Informationen zum Anlagenbetrieb	56
6.4 Erreichte Stickstoffumsatzraten in den Reaktoren	58
6.4.1 R1/Nitri_BF bzw. R1/Deam_BF,HRT<.....	58
6.4.2 R2/AMX1 bzw. R3/Deam_SBR.....	59
6.4.3 R3/Nitri_BF bzw. R4/Nitri_BF	61
6.4.4 R4/AMX2_BF bzw. R2/ Deam_BF,HRT>.....	62
6.4.5 SBR-Versuche zur intermittierenden Belüftung.....	64
6.4.6 Zusammenfassende Bewertung	65
6.5 N ₂ O-Bildung, -Abbau und –Emission.....	68
6.5.1 N ₂ O-Akkumulationsraten	68

6.5.2 N ₂ O-Emissionen	72
6.5.3 Einzelversuche (Halbtechnik) zum Einfluss der HNO ₂ -Konzentration	76
6.5.4 Betrieb mit indirekter Belüftung.....	77
6.5.5 Zusammenfassung	78
7 Modelltechnische Untersuchung zur N₂O-Bildung (ISAH)	79
7.1 Modellbeschreibung	79
7.2 Modellanwendung zur Untersuchung der Mechanismen von N ₂ O-Bildung und -Emission im Biofilm.....	83
7.2.1 Nitritation (Ausgangsszenario).....	83
7.2.2 Einstufige Deammonifikation	85
7.2.3 Einfluss des pH-Wertes	86
7.2.4 Einfluss der O ₂ -Konzentration in der Flüssigphase	87
7.2.5 Einfluss der Gasaustauschrate	88
7.2.6 Zusammenfassende Betrachtung	88
7.3 Zusammenfassende Empfehlung.....	89
8 Konzeptkonsolidierung (DiMeR).....	92
8.1 Technische Ausführung.....	92
8.2 Angepasste Steuerungsgrößen.....	93
8.3 Steuerungsgrößen und MSR-Konzept.....	94
8.4 Bewertung großtechnische Umsetzung.....	94
8.4.1 Wirtschaftlichkeit.....	94
8.4.2 Umweltauswirkungen	96
9 Zusammenfassung und abschließendes Fazit	97
10 Literaturverzeichnis.....	101
Anhang A: Versuchsbeschreibung Denitrifikationsbatchversuche	110

Bildverzeichnis

Bild 1:	N ₂ O-Bildungspfade	15
Bild 2:	N ₂ O-Sättigungskonzentration in Abhängigkeit der Temperatur bei einem Salzgehalt von 0 ‰ (WEISS UND PRICE, 1980)	16
Bild 3:	N ₂ O-Emissionsfaktoren aus der Literatur	18
Bild 4:	Schematische Darstellung der Bildungs- und Transportmechanismen von N ₂ O. N ₂ O _L : gelöstes N ₂ O in der Flüssigphase, N ₂ O _G : emittiertes/vorhandenes N ₂ O in der Gasphase (VOGEL, 2018)	20
Bild 5:	R&I der halbtechnischen Anlage	27
Bild 6:	Ebene zur Darstellung aktueller Messwerte auf dem Touchscreen (links) und Ebene zur Sollwert-Parametereingabe (rechts).....	29
Bild 7:	Frontseite des Schaltschranks	29
Bild 8:	Technische Zeichnung eines der biologischen Reaktoren.....	30
Bild 9:	Trägergestelle bespannt mit Cleartec® BioCurlz.....	31
Bild 10:	Speece-Cone-Einheit für die externe Sauerstoffversorgung (links) und externe Begasungseinheit/ Belüftungssäule (rechts).....	32
Bild 11:	Aufbau einer Versuchsanlage (zweistufige Deammonifikation)	34
Bild 12:	Sauerstoffumsatz bei der Denitrifikation	35
Bild 13:	Umsatzraten der Teilprozesse der heterotrophen Denitrifikation unter optimalen Randbedingungen	36
Bild 14:	Beispielversuch N ₂ O-Akkumulation – nach 60 Minuten wird die maximale N ₂ O-Konzentration erreicht; zu diesem Zeitpunkt entspricht die N ₂ O-Umsatzrate der NO ₂ -Umsatzrate	39
Bild 15:	HNO ₂ -N-Konzentration, ab der N ₂ O akkumuliert	39
Bild 16:	Prozentuale Abnahme der Teilumsatzraten bei Dosierung mehrerer Stickstoffsubstrate in Abhängigkeit des Verhältnisses NO ₃ -N:N ₂ O-N bzw. NO ₂ -N:N ₂ O-N zu Versuchsbeginn.....	40
Bild 17:	Prozentuale Abnahme der N ₂ O-Umsatzrate bei C-Mangel (links) sowie Teilumsatzraten der heterotrophen Denitrifikation mit und ohne C-Verfügbarkeit (rechts).....	41

Bild 18:	Reduzierung der Nitritumsatzrate (blau) und Nitratumsatzrate (rot) in Abhängigkeit der mittleren O ₂ -Konzentration (gestrichelte Pfeile: prozentuale Reduzierung im gleichen Versuch ermittelt).....	42
Bild 19:	Hemmung der N ₂ O-Reduktion in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration	44
Bild 20:	Schematische Darstellung eines Speece-Cones (ASHLEY ET AL., 2008) (links) und schematische Darstellung der Belüftersäule (rechts)	45
Bild 21:	O ₂ -Ablaufkonzentration in Abhängigkeit der HRT innerhalb der externen Belüfter mit Speece-Cone (links) und mit Belüftersäule (rechts).....	46
Bild 22:	O ₂ -Konzentration entlang der Wasserlinie und NH ₄ -Ablaufkonzentration bei einer O ₂ -Sollkonzentration von 0,3 mg/l (mit Rezirkulationsstrom)	48
Bild 23:	O ₂ -Konzentration entlang der Wasserlinie und NH ₄ -Ablaufkonzentration bei einer O ₂ -Sollkonzentration von 0,8 mg/l (mit Rezirkulationsstrom) → Der O ₂ -Sollwert bei indirekter Belüftung wird nicht erreicht, da in der Belüftersäule keine Sättigung mehr erreicht werden kann – der maximale O ₂ -Eintrag des Systems ist erreicht.....	48
Bild 24:	O ₂ -Eintrag mit Rezirkulationsstrom und O ₂ -Sollkonzentration im Reaktor von = 0,3 mg/l.....	49
Bild 25:	Luftvolumenstrom mit Rezirkulationsstrom und O ₂ -Sollkonzentration im Reaktor von 0,3 mg/l	49
Bild 26:	O ₂ -Eintrag mit Rezirkulationsstrom und O ₂ -Sollkonzentration im Reaktor von = 0,8 mg/l.....	49
Bild 27:	Luftvolumenstrom mit Rezirkulationsstrom und O ₂ -Sollkonzentration im Reaktor von 0,8 mg/l → O ₂ -Sättigung im Sättiger ist erreicht; mehr O ₂ geht nicht in Lösung, O ₂ -Sollkonzentration im Reaktor wird nicht erreicht (maximal 0,33 mg/l).....	49
Bild 28:	O ₂ -Konzentration entlang der Wasserlinie und NH ₄ -Ablaufkonzentration bei einer O ₂ -Sollkonzentration von 0,3 mg/l und vollständigem O ₂ -Abbau.....	50

Bild 29:	O ₂ -Konzentration entlang der Wasserlinie und NH ₄ -Ablaufkonzentration bei einer O ₂ -Sollkonzentration von 0,8 mg/l und vollständigem O ₂ -Abbau.....	50
Bild 30:	O ₂ -Eintrag mit externem Belüftungsreaktor (O ₂ -Sollkonzentration = 0,3 mg/l).....	51
Bild 31:	Rezirkulationsrate mit externem Belüftungsreaktor (O ₂ -Sollkonzentration = 0,3 mg/l).....	51
Bild 32:	O ₂ -Eintrag mit externem Belüftungsreaktor (O ₂ -Sollkonzentration = 0,8 mg/l).....	51
Bild 33:	Rezirkulationsrate mit externem Belüftungsreaktor (O ₂ -Sollkonzentration = 0,8 mg/l).....	51
Bild 34:	O ₂ -Eintragsfracht (indirekt) in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate mit Speece-Cone (links) und Begasungssäule (rechts).....	52
Bild 35:	Zulaufzusammensetzung (Mittelwerte und Standardabweichung) sowie zeitlicher Verlauf der NH ₄ -N-, CSB- und SK-Zulaufkonzentrationen.....	55
Bild 36	Betriebsphasen Reaktor R1/Nitri_BF bzw. R1/Deam_BF,HRT< (blau: 1st. Deammonifikation; rot: Nitritation; grün: Nitrifikation; gelb: Anammox; weiß: Prozessidentifikation nicht möglich)	57
Bild 37:	Betriebsphasen Reaktor R2/AMX1 bzw. R3/Deam_SBR (blau: 1st. Deammonifikation; rot: Nitritation; grün: Nitrifikation; gelb: Anammox; weiß: Prozessidentifikation nicht möglich)	57
Bild 38:	Betriebsphasen Reaktor R3/Nitri_BF bzw. R4/Nitri_BF (blau: 1st. Deammonifikation; rot: Nitritation; grün: Nitrifikation; gelb: Anammox; weiß: Prozessidentifikation nicht möglich)	57
Bild 39:	Betriebsphasen Reaktor R4/AMX2_BF bzw. R2/ Deam_BF,HRT> (blau: 1st. Deammonifikation; rot: Nitritation; grün: Nitrifikation; gelb: Anammox; weiß: Prozessidentifikation nicht möglich)	57
Bild 40:	NH ₄ -N-Raumbelastung (graue Balken) und -umsatz (blaue Balken), SK-Aufbrauch (rote Linie) über die Betriebszeit sowie maximaler (durchgezogene schwarze Linie und mittlerer (gestrichelte schwarze Linie) NH ₄ -N-Raumumsatz für ausgewählte Betriebsphasen des Reaktors R1/Nitri_BF bzw. R1/Deam_BF,HRT<	59

Bild 41:	NH ₄ -N-Raumbelastung (graue Balken) und -umsatz (blaue Balken), SK-Aufbrauch (rote Linie) über die Betriebszeit sowie maximaler (durchgezogene schwarze Linie und mittlerer (gestrichelte schwarze Linie) NH ₄ -N-Raumumsatz für ausgewählte Betriebsphasen des Reaktors R2/AMX1 bzw. R3/Deam_SBR	60
Bild 42:	NH ₄ -N-Raumbelastung (graue Balken) und -umsatz (blaue Balken), SK-Aufbrauch (rote Linie) über die Betriebszeit sowie maximaler (durchgezogene schwarze Linie und mittlerer (gestrichelte schwarze Linie) NH ₄ -N-Raumumsatz für ausgewählte Betriebsphasen des Reaktors R3/Nitri_BF bzw. R4/Nitri_BF	62
Bild 43:	NH ₄ -N-Raumbelastung (graue Balken) und -umsatz (blaue Balken), SK-Aufbrauch (rote Linie) über die Betriebszeit sowie maximaler (durchgezogene schwarze Linie und mittlerer (gestrichelte schwarze Linie) NH ₄ -N-Raumumsatz für ausgewählte Betriebsphasen des Reaktors R4/AMX2_BF bzw. R2/ Deam_BF,HRT>	63
Bild 44:	maximaler Raumumsatz der einstufigen Deammonifikation im Biofilm in Abhängigkeit der Belüftungszeit und des Zuflussvolumenstroms (Säurekapazität = 30 mmol/l)	66
Bild 45:	N ₂ O-Akkumulationsraten (Biofilm) unter anoxischen Milieubedingungen in Abhängigkeit der HNO ₂ -Konzentration (rote Linie: Hemmkonzentration nach BEIER ET AL. (2017))	70
Bild 46:	Typischer N ₂ O-Konzentrationsverlauf über zwei Belüftungszyklen im SBR-Reaktor	70
Bild 47:	N ₂ O-Konzentrationsmessungen in verschiedenen Tiefen im Reaktor R3/Deam_SBR	71
Bild 48:	emittierte N ₂ O-N-Frachten und zugehörige auf den N-Umsatz durch AOB bezogene Emissionsfaktoren (Prozesszustand über Hintergrundfarben: rot: N ₂ O-Abbau durch Denitrifikation; grün: N ₂ O-Bildung durch Denitrifikation; gelb: kein Einfluss der N ₂ O-Denitrifikation auf die N ₂ O-Akkumulation; grau: Messfehler)	73
Bild 49:	beispielhafte Konzentrationsverläufe der N ₂ O-Konzentration in Flüssig- und Gasphase (links: hohe Emissionen; Mitte: geringe Emissionen; rechts: mittlere Emissionen)	75

Bild 50:	N ₂ O-Akkumulationsraten in Abhängigkeit der HNO ₂ -Konzentration (HT-Einzelversuche),	77
Bild 51:	Beispielhafte Versuchsverläufe für die HT-Einzelversuche (Bezug: Masse in Flüssig-/ Gasphase in mg)	77
Bild 52:	N ₂ O-Konzentrationsverlauf bei Betrieb mit direkter und indirekter Belüftung.....	78
Bild 53:	N ₂ O-Bildungsfaktoren (BEIER ET AL., 2021).....	80
Bild 54:	Schema des verwendeten Biofilmmodells	81
Bild 55:	gemessene und simulierte N ₂ O-N-Emissionsfrachten und -raten	82
Bild 56:	Bildung, Umsatz und Emission von N ₂ O bei der Nitritation in der aeroben und anoxischen Phase sowie Konzentrationen von N ₂ O-N, O ₂ und HNO ₂ -N in den Biofilmschichten und der Flüssigphase (schwarze Pfeile: Richtung der N ₂ O-Diffusion)	83
Bild 57:	Bildung, Umsatz und Emission von N ₂ O bei der einstufigen Deammonifikation in der aeroben und anoxischen Phase sowie Konzentrationen von N ₂ O-N, O ₂ und HNO ₂ -N in den Biofilmschichten und der Flüssigphase (schwarze Pfeile: Richtung der N ₂ O-Diffusion)	85
Bild 58:	Bildung, Umsatz und Emission von N ₂ O bei der einstufigen Deammonifikation (erhöhter pH-Wert) in der aeroben und anoxischen Phase sowie Konzentrationen von N ₂ O-N, O ₂ und HNO ₂ -N in den Biofilmschichten und der Flüssigphase (schwarze Pfeile: Richtung der N ₂ O-Diffusion)	87
Bild 59:	Zusammenfassung Simulationsergebnisse	89

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Sauerstoffbezogene Umsatzraten der Denitrifikation unter optimalen Milieubedingungen.....	13
Tabelle 2:	Verbraucher- und Messgeräteleiste und zugehörige Unterlagen.....	26
Tabelle 3:	Bestandteile der halbtechnischen Anlage.....	28
Tabelle 4:	Spezifikationen eines Reaktors	30
Tabelle 5:	Spezifikationen eines Cleartec® BioCurlz / Trägergestells	31
Tabelle 6:	Berechnung der erforderlichen internen Rezirkulationsrate für den blasenfreien Sauerstoffeintrag in die Reaktoren (Auslegung Versuchssystem)	33
Tabelle 7:	mittlere Umsatzraten der Teilprozesse der heterotrophen Denitrifikation unter optimalen Randbedingungen (in Klammern: 95%-Konfidenzintervall).....	36
Tabelle 8:	mittlere CSB/N- und CSB/O Umsatzverhältnisse (in Klammern: 95%-Konfidenzintervalle).....	38
Tabelle 9:	Energiebedarf aus externer Belüftung.....	53
Tabelle 10:	Regeln zur Prozessidentifikation der Stickstoffumsätze	58
Tabelle 11:	optimiertes Betriebskonzept	92
Tabelle 12:	Regelgrößen des MSR-Konzeptes.....	94
Tabelle 13:	Mehrkosten (Beispielanwendung 100 kg N/d in Prozesswasser).....	95
Tabelle 14:	CO ₂ e-Bilanz	96
Tabelle 15:	Kosten der CO ₂ -Reduktion.....	97
Tabelle 16:	Übersicht Laborversuche zur Denitrifikation	111

1 Veranlassung und Zielsetzung des Vorhabens

1.1 Hintergrund

Mit Bezug auf das nationale Klimaziel Deutschlands formulieren aktuell eine Vielzahl von Kommunen regionale Klimaziele. Die Abwasserableitung und -reinigung stellt dabei nach den CO₂-Emissionen durch Verkehr aufgrund ihres Energiebedarfs (indirekte CO₂-Emission) einen wesentlichen Emittenten in der regionalen Bilanzierung dar. Neben den wirtschaftlichen Aspekten der Energiereduzierung ergibt sich hieraus ein weiterer Treiber bei der Umsetzung energieminimierter Verfahren in der Abwasserbehandlung. Die Implementierung der Deammonifikation (Teilnitrifikation + anaerobe Ammoniumoxidation) zur Teilstrombehandlung hoch stickstoffhaltiger Abwässer wird mit Blick auf die möglichen Energieeinsparungen (60 % Belüftungsenergie, kein org. C-Bedarf und dadurch erhöhtes Methanbildungspotential) daher in den letzten Jahren von Betreibern vermehrt umgesetzt. Nicht berücksichtigt wird hierbei oft, dass, wie in einer Vielzahl von Forschungsarbeiten in den vergangenen Jahrzehnten festgestellt wurde, die Emissionen des als Zwischen-/Nebenprodukt der Nitrifikation gebildeten Treibhausgases Distickstoffoxid/ Lachgas (GWP: 265 kg CO₂e/kg N₂O, IPCC, 2013) die indirekten CO₂-Emissionsreduzierung aus der Stromeinsparung bei weitem übersteigen können. Die in der Teilstrombehandlung vorherrschenden Betriebsbedingungen (hoher Ammoniumumsatz, ggf. hohe Nitritkonzentrationen, limitierte O₂-Verfügbarkeit) begünstigen die Lachgasbildung, was bei der Entwicklung und Umsetzung von Teilstrombehandlungsverfahren verstärkt zu beachten ist.

Am Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfallwirtschaft der Leibniz Universität Hannover wurde in diesem Zusammenhang auf Basis von Ergebnissen verschiedener Forschungsvorhaben (DFG Lachgas: ROSENWINKEL ET AL., 2016; BMBF ReNEMo: BEIER ET AL., 2017) ein Verfahren zur Reduzierung der Lachgasemissionen aus der Deammonifikation entwickelt. Das Minimized-Nitrous-Oxide-Zero-Emission-Konzept (MiNzE, ROSENWINKEL ET AL., 2013) sieht dabei zum einen eine reduzierte Lachgasbildung durch optimierte Betriebsbedingungen vor, zum anderen ermöglicht ein reduzierter Gaseintrag (Luft) bei der Belüftung (systembedingt durch angepasste Belüftungskonzepte wie Diffusionsbelüftung oder Sättiger) eine geringere Strippung des gebildeten Lachgases, wodurch wiederum eine biologische Reduktion des dann ggf. in der flüssigen Phase akkumulierten Lachgases ermöglicht wird.

1.2 Zielsetzung

Übergeordnetes Projektziel war die modellunterstützte Konzeptkonsolidierung. Das in Laborversuchen entwickelte MiNzE-Verfahren wurde in der halbtechnischen Anwendung erprobt und einzelne Teilbereiche umsetzungsorientiert weiterentwickelt. Die nachfolgend gelisteten Teilaspekte wurden im Projektverlauf durch die Projektpartner untersucht:

- Erprobung der Deammonifikation im Festbett als alternative Verfahrenstechnik zum Belebungsverfahren/SBR mit dem Ziel einer energetisch optimierten Verfahrensumsetzung (ISAH)
- Erprobung der Verfahrensumsetzung (MiNzE-Verfahrens) im getauchten Festbett zur weitgehenden Reduktion der Lachgasemission aus Deammonifikationsanlagen unter Verwendung räumlich und zeitlich differenzierter Belüftung (ISAH)
- Ermittlung prozessrelevanter Kenndaten in halbtechnischen Versuchen, die eine großtechnische Planung und Umsetzung ermöglichen. Hierzu gehören insbesondere Fragen der blasenfreien Belüftungsausgestaltung und –dimensionierung als wesentliche Planungsgrößen (DiMeR)
- Weitergehende Analyse des Teilprozesses N_2O -Denitrifikation in Laborversuchen und Aufbau eines angepassten Prozessmodells zur Bewertung unterschiedlicher Betriebsstrategien (ISAH)
- Ermittlung der geeigneten Betriebsstrategie zur verfahrenstechnischen Implementierung einer ergänzenden N_2O -Reduzierung über Denitrifikationsprozesse und Ableitung einer förderlichen Steuerungs- und Regelstrategie mit dem Ziel einer optimalen Abstimmung der Sauerstoff-/Luftzufuhr (DiMeR)
- Konzeptentwicklung und betriebswirtschaftliche sowie ökologische Bewertung des entwickelten Verfahrens für die Umsetzung am Markt im Vergleich zu anderen Deammonifikationsverfahren (z.B. einstufig im SBR) (DiMeR & ISAH)

Mit dem vorliegenden Bericht werden die Ergebnisse der Erprobung des MiNzE-Verfahrens mit einem Biofilmsystem („getauchtes Festbett“) vorgestellt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 N_2O -Bildung und –Emission (ISAH)

Grundsätzlich muss zwischen THG-Bildung und –Emission unterschieden werden. Während die Bildung als biologischer Prozess durch die Einstellungen der Milieu- und Substratbedingungen beeinflusst wird, wird die eigentliche Emission durch den Gasaustritt, also einen physikalischen Prozess, dominiert.

2.1.1 N_2O -Bildung

N_2O wird als Nebenprodukt der Nitritation und als Zwischenprodukt der Denitrifikation gebildet und kann im Allgemeinen als eine Reaktion der Mikroorganismen auf ungünstige oder instationäre Betriebsbedingungen angesehen werden. Bei der Nitratation und der anaeroben Ammoniumoxidation wird hingegen kein N_2O produziert.

Die N_2O -Bildung während der Nitritation tritt zum einen während des biologischen Umsatzes von Hydroxylamin (NH_2OH) auf; zum anderen entsteht N_2O als Endprodukt der autotrophen

Denitrifikation. Die N_2O -Bildung während der Hydroxylaminoxidation ist auf den chemischen Umsatz des als Zwischenprodukt anfallenden instabilen Nitrosyl-Radikals NOH zurückzuführen (POUGHON ET AL., 2001; RITCHIE UND NICHOLAS, 1972). Dieser Bildungsmechanismus ist insbesondere bei hohen Ammoniumumsatzraten infolge hoher Ammoniumverfügbarkeit sowie hohen Sauerstoffkonzentrationen relevant (WUNDERLIN ET AL., 2012; DUAN ET AL., 2020).

Bei der autotrophen Denitrifikation verwenden einige autotrophe Bakterien das gebildete Nitrit anstelle des Sauerstoffs als Elektronenakzeptor bei der Ammonium- bzw. Hydroxylaminoxidation. Dabei wird das Nitrit zu Stickstoffmonoxid/ NO (katalysiert durch NO_2^- -Reduktase) und schließlich zu N_2O (katalysiert durch NO -Reduktase) reduziert. Gene, die die N_2O -Reduktase kodieren, wurden im Genom der AOB bisher nicht nachgewiesen, sodass derzeit angenommen wird, dass AOB das gebildete N_2O nicht weiter zu N_2 reduzieren können. Die autotrophe Denitrifikation findet insbesondere bei Sauerstoffmangel oder unter anoxischen Milieubedingungen statt; jedoch wird angenommen, dass der Prozess auch unter aeroben Bedingungen möglich ist. Darüber hinaus begünstigen hohe Nitritkonzentrationen das Stattfinden der autotrophen Denitrifikation; einige Autoren nehmen an, dass der Hauptzweck dieses Prozesses nicht in der Energiegewinnung, sondern im Abbau toxischer Nitritkonzentrationen liegt (YU UND CHANDRAN, 2010). (RITCHIE UND NICHOLAS, 1972; LAW ET AL., 2012b; CHANDRAN ET AL., 2011; SCHNEIDER ET AL., 2013; BOCK ET AL., 1995)

Verschiedene Einflussfaktoren und Randbedingungen sind mit einer höheren N_2O -Bildung durch AOB verbunden. So führen höhere NH_4 -N-Umsatzraten (SCHNEIDER ET AL., 2013; YU ET AL., 2010; LAW ET AL., 2012a) sowie eine täglich, wöchentlich oder jährlich schwankende (CHANDRAN ET AL., 2011; WUNDERLIN ET AL., 2012; SU ET AL., 2019b) oder stoßartige (AHN ET AL., 2010; VALKOVA ET AL., 2021) Belastung zu einer erhöhten N_2O -Produktion.

Darüber hinaus wird die Entstehung von N_2O durch O_2 -Konzentrationen $< 0,5$ mg O_2/l begünstigt (SCHNEIDER ET AL., 2014; BEIER ET AL., 2017; LIANG ET AL., 2015; NI ET AL., 2011); dies wird auf den Bildungspfad der autotrophe Denitrifikation zurückgeführt. Einige Autoren berichten jedoch auch von einer zunehmenden N_2O -Bildung bei höheren O_2 -Konzentrationen infolge erhöhter Ammoniumumsatzraten (PENG ET AL., 2017; LAW ET AL., 2013).

Das Belüftungsregime (kontinuierlich oder intermittierend, Phasendauern...) allein wird demgegenüber nicht als ein Haupteinflussparameter auf die N_2O -Bildung betrachtet. Verschiedene Studien zeigen diesbezüglich widersprüchliche Ergebnisse (BEIER ET AL., 2017; CHANDRAN ET AL., 2011; SCHNEIDER ET AL., 2014; YANG ET AL., 2013; YU ET AL., 2010); in diesem Zusammenhang spielen weitere Prozessbedingungen eine stärkere Rolle.

Auch Nitrit ist insbesondere in Kombination mit geringen O_2 -Konzentrationen als ein Haupteinflussfaktor auf die N_2O -Bildung während der Nitritation anzusehen (z. B. FOLEY ET AL., 2010;

GRUBER ET AL., 2021). Eine erhöhte N₂O-Bildung kann ebenfalls dem Bildungspfad der autotrophen Denitrifikation zugeordnet werden (CHANDRAN ET AL., 2011; WUNDERLIN ET AL., 2012). Eine Adaption der Bakterien an höhere Nitritkonzentrationen ist jedoch möglich; während in Hochlastsystemen keine N₂O-Bildung bei NO₂-N-Konzentrationen < 20 mg NO₂-N/l beobachtet wurden, können in schwachbelasteten Systemen bereits deutlich geringere Nitritkonzentrationen < 5 mg NO₂-N/l (FOLEY ET AL., 2010) (DAELMAN ET AL., 2015) (KUOKKANEN ET AL., 2021) mit einer zunehmenden N₂O-Bildung verbunden sein.

Bei der (dissimilatorischen) heterotrophen Denitrifikation wird Nitrat als Elektronenakzeptor genutzt und dabei zu gasförmigem Stickstoff reduziert. Dabei werden die Zwischenprodukte Nitrit, Stickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid gebildet und wieder abgebaut.

In Tabelle 1 sind beispielhaft Umsatzraten der einzelnen Teilprozesse aus der Literatur zusammengestellt. Üblicherweise werden diese Prozessraten auf den Stickstoffanteil bezogen, auch wenn die Denitrifikanten eigentlich den gebundenen Sauerstoff nutzen (Der Stickstoff wird als N₂ an die Atmosphäre abgegeben). Der Umsatz von NO₂ zu NO und N₂O wurde zu einem Teilschritt zusammengefasst, da NO zum einen als Radikal sehr reaktiv ist und entsprechend schnell umgesetzt wird und andererseits hemmend auf die Teilprozesse der Denitrifikanten wirkt und somit üblicherweise nicht akkumuliert (FUCHS, 2007; SCHULTHESS ET AL., 1995).

Tabelle 1: Sauerstoffbezogene Umsatzraten der Denitrifikation unter optimalen Milieubedingungen

Quelle	Umsatzraten			Verhältniswerte		
	NO ₃	NO ₂	N ₂ O	NO ₃	NO ₂	N ₂ O
	[mg N/g oTS/h]			[-]		
PAN ET AL., 2013	45	74	370	1,00	1,64	8,22
RIBERA-GUARDIA ET AL., 2014 ¹	21	44,4	57	1,00	2,11	2,71
RIBERA-GUARDIA ET AL., 2014 ¹	29,4	11,4	108	1,00	0,39	3,67
RIBERA-GUARDIA ET AL., 2014 ¹	1,8	1,8	18	1,00	1,00	10
PAN ET AL., 2012 ²	46,0	79,7	273,1	1,00	1,73	5,94
PAN ET AL., 2012 ²	40,6	85,7	327,5	1,00	2,11	8,07
PAN ET AL., 2012 ²	37,9	81,8	339,3	1,00	2,16	8,95
PAN ET AL., 2012 ²	27,8	51,0	244,7	1,00	1,83	8,80
WICHT UND KAYSER, 1994	12,9	10,8	52,1	1,00	0,84	4,04
BEIER ET AL., 2017 ¹	17	20	48	1,00	1,18	2,82
BEIER ET AL., 2017 ¹	29	33	72	1,00	1,14	2,18

1: verschiedene C-Quellen untersucht

2: verschiedene pH-Werte untersucht

Der Tabelle kann entnommen werden, dass die N_2O -Reduktion der Teilprozess mit der höchsten N-bezogenen Umsatzrate ist, sodass unter optimalen Randbedingungen kein N_2O akkumuliert (N_2O wird langsamer gebildet als es abgebaut werden könnte). Vielmehr kann die Denitrifikation als Senke für in vorgelagerten Prozessstufen entstandenes N_2O betrachtet werden. Die Etablierung dieses emissionsmindernden Prozessschrittes war ein Ziel des Projektes.

Bestimmte Randbedingungen wirken jedoch auch hemmend auf die verschiedenen Teilprozesse der Denitrifikation. Wird dabei die N_2O -Reduktion stärker als die übrigen Prozessschritte gehemmt, kann es zu einer N_2O -Akkumulation kommen, wenn die Umsatzgeschwindigkeit der Nitritreduktion diejenige der N_2O -Reduktion überschreitet.

In diesem Zusammenhang ist vor allem die Hemmwirkung von salpetriger Säure (HNO_2) zu nennen (ZHOU ET AL., 2008; VOGEL, 2018). Diese wirkt hemmend auf die N_2O -Reduktion, nicht jedoch auf die NO_2 -Reduktion. Als Grenzwert für eine N_2O -Akkumulation ermittelten BEIER ET AL. (2017) bzw. VOGEL (2018) eine HNO_2 -N-Konzentration von 1 - 1,3 $\mu\text{g HNO}_2\text{-N/l}$ (4,5 - 6 $\text{mg NO}_2\text{-N/l}$ bei einem pH-Wert von 7 und einer Temperatur von 25 °C).

Auch ein C-Mangel wirkt sich begünstigend auf eine N_2O -Akkumulation aus. Bei Kohlenstoffmangel werden die NO_2 - und NO_3 -Reduktion bevorzugt mit Elektronen versorgt, sodass es zu einer N_2O -Akkumulation kommen kann (PENG ET AL., 2017). Die Umstellung der Art der Kohlenstoffquelle kann sich ebenfalls auf die stickstoffbezogenen Umsatzraten der Teilprozesse auswirken und damit kurzfristig zu einer N_2O -Bildung führen (BEIER ET AL., 2017; VOGEL, 2018).

Mit Blick auf die Betriebsführung (Belüftung) ist zu beachten, dass die Denitrifikation mit steigender Sauerstoffkonzentration als Gesamtprozess zunehmend gehemmt wird. Bisher konnte jedoch ein Einfluss von Sauerstoff auf eine Akkumulation von N_2O während der Denitrifikation noch nicht eindeutig nachgewiesen werden, da sich in der Regel mit sinkenden O_2 -Konzentrationen auch weitere Milieubedingungen verändern. So kam es z.B. in einigen Untersuchungen neben einer N_2O -Akkumulation auch zu einer Anreicherung von NO_2 (WUNDERLIN ET AL., 2012) mit entsprechendem Einfluss auf die N_2O -Bildung. Während einige Autoren von einer N_2O -Akkumulation bei geringen Sauerstoffkonzentrationen berichten (BEIER UND SEYFRIED, 1994; WICHT UND KAYSER, 1994; HOCHSTEIN ET AL., 1984), konnte in anderen Studien kein Anstieg der N_2O -Konzentration beobachtet werden, wenn ATH zur Hemmung der AOB dosiert wurde (VOGEL, 2018)..

Zusammenfassend sind die N_2O -Bildungsmechanismen der Nitrifikation und der Denitrifikation in Bild 1 dargestellt. Der dominierende N_2O -Bildungspfad hängt von den spezifischen vorherrschenden Randbedingungen ab. Dabei können die tatsächlichen Bildungsmechanismen häufig nicht direkt identifiziert werden; stattdessen werden Schlussfolgerungen aus gemessenen Parametern und Beobachtungen gezogen. In den meisten Fällen wurde jedoch die Nitrifikation bzw. die belüfteten Beckenzonen/ Betriebsphasen als Hauptquelle identifiziert (BLUM ET AL.,

2018; YANG ET AL., 2016; AHN ET AL., 2010; PARRAVICINI ET AL., 2015; GRUBER ET AL., 2021). Zudem wird in einer Mehrheit der Literaturquellen von einem dominierenden Einfluss der autotrophen Denitrifikation ausgegangen (z.B. LIU ET AL., 2021; KAMPSCHREUR ET AL., 2008; SU ET AL., 2019b; DAELMAN ET AL., 2015; PENG ET AL., 2017). Einige Autoren identifizierten jedoch insbesondere bei hohen Sauerstoffkonzentrationen auch die Hydroxylaminoxidation als maßgebende N_2O -Quelle (DUAN ET AL., 2020; LAW ET AL., 2012a).

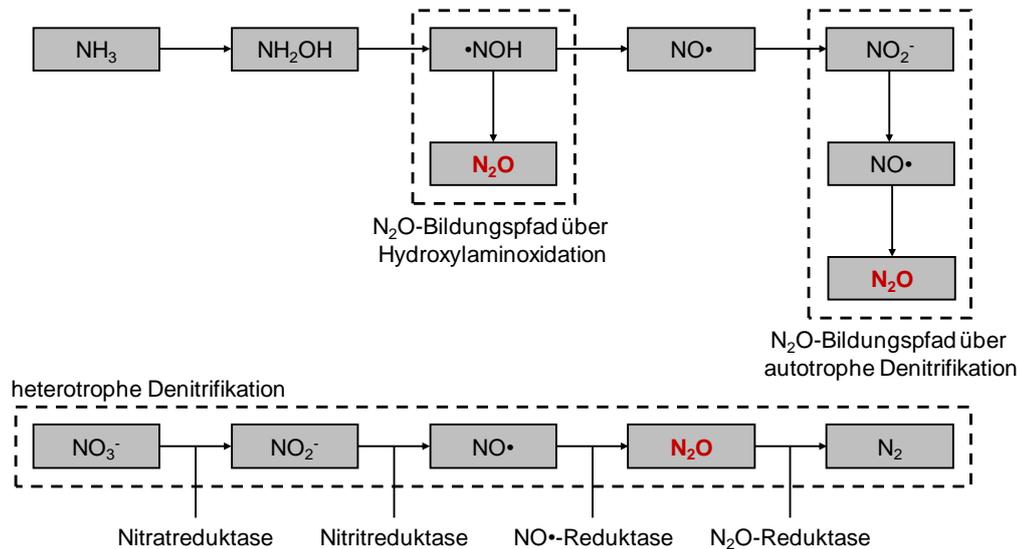


Bild 1: N_2O -Bildungspfade

Neben den biologischen Bildungspfaden existieren auch abiotische N_2O -Quellen. In diesem Zusammenhang ist vor allem die chemische Reaktion von Hydroxylamin (YU UND CHANDRAN, 2010) und salpetriger Säure (SOLER-JOFRA ET AL., 2016; SU ET AL., 2019a) zu nennen. Der Einfluss der abiotischen N_2O -Bildung wird jedoch in den meisten Fällen als gering eingestuft (WUNDERLIN ET AL., 2012; SU ET AL., 2019a).

2.1.2 N_2O -Emission

Das gebildete N_2O liegt zunächst in der Flüssigphase gelöst vor. Erst bei einer Überschreitung der N_2O -N-Sättigungskonzentration kommt es zu einem Transfer in die Gasphase und somit zu einer Emission. Folglich können die Begriffe „ N_2O -Bildung“ und „ N_2O -Emission“ nicht synonym verwendet werden; Bildungs- und Emissionsraten können sich signifikant voneinander unterscheiden. Der Transfer in die Gasphase kann dabei nicht nur im Reaktor selbst, sondern auch in nachgeschalteten Verfahrensstufen bzw. im Gewässer erfolgen, sodass auch der Abfluss ein Emissionspotential aufweist. Nichtsdestoweniger verlässt üblicherweise ein Großteil des N_2O (> 90 %) den Reaktor über die Gasphase und nicht über die Flüssigphase (YANG ET AL., 2013; FOLEY ET AL., 2010).

Bei der Ermittlung der Sättigungskonzentration muss zwischen gasdicht abgedeckten und offenen Reaktoren unterschieden werden. Die N_2O-N -Sättigungskonzentration in der Flüssigphase, die sich in offenen Reaktoren unter atmosphärischen Bedingungen einstellt, kann nach WEISS UND PRICE (1980) anhand Bild 2 ermittelt werden. Auf der linken Achse kann die Sättigungskonzentration unter realen atmosphärischen Bedingungen (N_2O -Gehalt = 328 ppb, BULLISTER, 2017) abgelesen werden; zum Vergleich dient die rechte Achse der Ermittlung der sich einstellenden Sättigungskonzentration bei einer reinen N_2O -Atmosphäre (N_2O -Gehalt = 100 %).

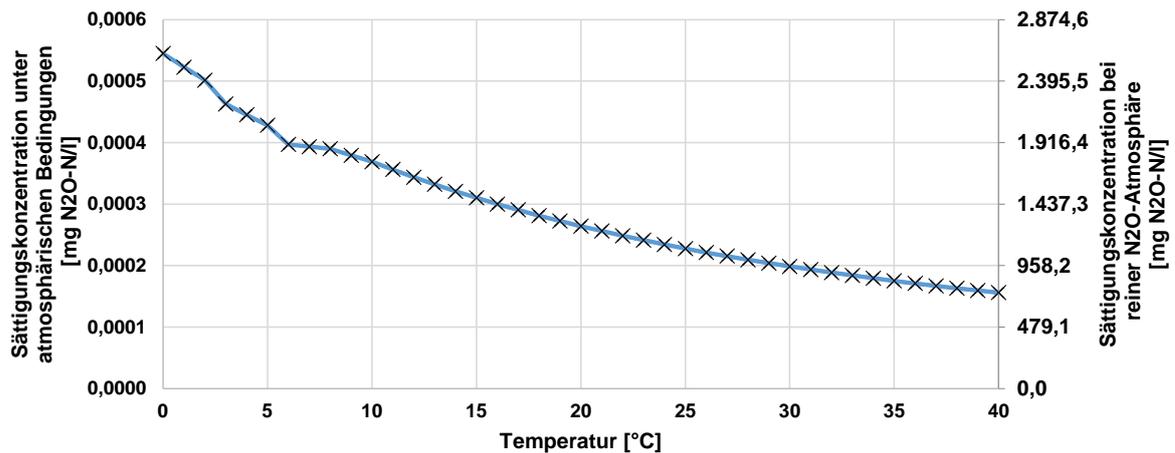


Bild 2: N_2O -Sättigungskonzentration in Abhängigkeit der Temperatur bei einem Salzgehalt von 0 ‰ (WEISS UND PRICE, 1980)

Die N_2O-N -Sättigungskonzentration in einem abgedeckten Reaktor hängt vom N_2O -Partialdruck im Gasraum des Reaktors ab. Eine gasdichte Abdeckung des Reaktors führt bei einem Anstieg der N_2O -Konzentration im Gasraum zu einer Zunahme des Partialdrucks in der Gasphase und damit zu einer Erhöhung der Sättigungskonzentration in der flüssigen Phase. Im Vergleich zu nicht abgedeckten Reaktoren können so deutlich höhere N_2O-N -Sättigungskonzentrationen erreicht werden. Der N_2O -Partialdruck kann mithilfe der allgemeinen Gasgleichung für ideale Gase ermittelt werden.

$$p = \frac{n_{N_2O} \cdot R \cdot T}{V_{Gas}} = \frac{C_{N_2O-N, Gas} \cdot V_{Gas}}{M_{N_2O-N}} \cdot \frac{R \cdot T}{V_{Gas}} = \frac{C_{N_2O-N, Gas} \cdot R \cdot T}{M_{N_2O-N}}$$

mit

$$P = \text{Partialdruck} \left[\frac{kg}{m \cdot s^2} = Pa \right]$$

$$n_{N_2O} = \text{Stoffmenge} [mol]$$

$$C_{N_2O-N, Gas} = N_2O - N - \text{Gaskonzentration} \left[\frac{g N_2O-N}{m^3} \right]$$

$$M_{N_2O-N} = \text{Molare Masse } N_2O - N \left[28 \frac{g N_2O-N}{mol} \right]$$

$$V_{Gas} = \text{Volumen des Gasraums} [m^3]$$

$$R = \text{universelle Gaskonstante für ideale Gase} \left[8,31446 \frac{kg \cdot m^2}{s^2 \cdot mol \cdot K} \right]$$

$$T = \text{Temperatur} [K]$$

Über den Partialdruck des Gases kann anschließend mithilfe des Gesetzes nach Henry die Sättigungskonzentration in der Flüssigphase bestimmt werden. Dabei beträgt die vor allem von der Temperatur abhängige Henry-Konstante nach SANDER (2015) $0,00024 - 0,00025 \text{ mol/m}^3/\text{Pa}$ bei einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$C_{N_2O-N,sat} = P \cdot H^{cp} \cdot M_{N_2O-N}$$

mit

$$C_{N_2O-N,sat} = N_2O - N - \text{Sättigungskonzentration} \left[\frac{\text{g } N_2O-N}{\text{m}^3} \right]$$

$$H^{cp} = \text{Henry - Konstante} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}} \right]$$

Die N_2O-N -Gastransferrate wird in Abhängigkeit der N_2O-N -Sättigungskonzentration sowohl für abgedeckte, als auch für offene Reaktoren mit der nachfolgenden Formel berechnet.

$$r_{N_2O-N} = k_{L,N_2O} \cdot \frac{A}{V} \cdot (C_{N_2O-N,Wasser} - C_{N_2O-N,sat}) = k_L a_{N_2O} \cdot (C_{N_2O-N,Wasser} - C_{N_2O-N,sat})$$

mit

$$r_{N_2O-N} = N_2O - N - \text{Diffusionsrate} \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$$

$$k_{L,N_2O} = \text{Stoffübergangskoeffizient} \left[\frac{\text{m}}{\text{d}} \right]$$

$$A = \text{Grenzfläche zwischen Wasser - und Gasphase} [\text{m}^2]$$

$$V = \text{Reaktorvolumen} [\text{m}^3]$$

$$C_{N_2O-N,Wasser} = N_2O - N - \text{Konzentration in der Flüssigphase} \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right]$$

$$k_L a_{N_2O} = \text{volumetrischer Stoffübergangskoeffizienten} \left[\frac{1}{\text{d}} \right]$$

In belüfteten Reaktoren werden aufgrund von Strippungsprozessen deutlich höhere Gastransferraten als in unbelüfteten Bereichen erreicht. Zum Beispiel geben YANG ET AL. (2016) an, dass mehr als 80 % der emittierten N_2O -Fracht während der belüfteten Phase (intermittierende Belüftung) ausgetragen werden. Dies hängt maßgeblich mit einer Vergrößerung der Grenzfläche zwischen Gas- und Wasserphase durch die eingebrachten Luftblasen zusammen. Darüber hinaus begünstigt die belüftungsinduzierte Strömung einen Transport von im Wasser gebundenen N_2O -Gasblasen zur Wasseroberfläche und in die Gasphase.

Neben der N_2O-N -Sättigungskonzentration hängt die Gastransferrate vom volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $k_L a_{N_2O}$ ab. Der $k_L a_{N_2O}$ -Wert ist umso höher, je höher der eingebrachte spezifische Luftvolumenstrom $[\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}]$ ist (FOLEY ET AL., 2010; KRAUME, 2020). Außerdem ist bei feinblasiger Belüftung aufgrund der höheren Phasengrenzfläche ein höherer Gastransfer als bei grobblasiger Belüftung zu erwarten, da Luftblasen mit geringerem Durchmesser bei gleichem Gesamtvolumen eine höhere Oberfläche als Luftblasen mit größerem Durchmesser aufweisen (DWA-M 229-1, 2013; FOLEY ET AL., 2010). Darüber hinaus beeinflussen die Reaktortiefe und die Steiggeschwindigkeit der Luftblasen die Aufenthaltszeit einer Luftblase in der flüssigen Phase und somit die Zeit, die für einen Gastransfer zur Verfügung steht

(DWA-M 229-1, 2013). Als weitere Einflussfaktoren können Temperatur und Abwasserzusammensetzung genannt werden (DWA-M 229-1, 2013).

2.1.3 Emissionsraten

Die gemessenen N_2O -Emissionen werden üblicherweise mit Emissionsfaktoren [$mg N_2O-N_{emittiert} / mg NH_4^+-N_{oxidiert}$] bzw. [%] oder Emissionsraten [$mg N_2O-N/l/h$] bzw. [$mg N_2O-N/g oTS/h$] beschrieben. Eine Zusammenstellung verschiedener Emissionsfaktoren aus der Literatur ist in Abhängigkeit der Raumbelastung in Bild 3 dargestellt. Dabei wurden sowohl Schwachlast- als auch Hochlastsysteme sowie sowohl großtechnische Messungen als auch Messungen im Labor- oder halbtechnischen Maßstab inkludiert.

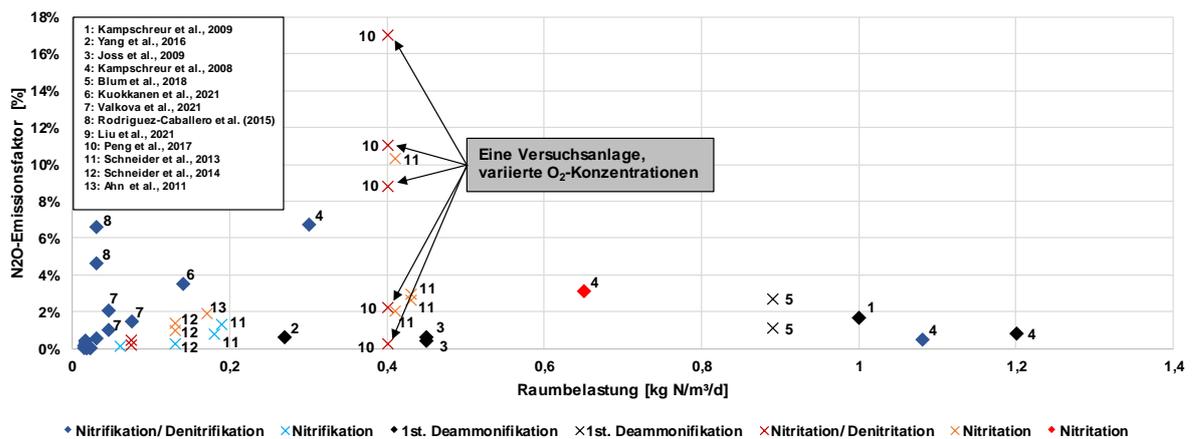


Bild 3: N_2O -Emissionsfaktoren aus der Literatur

Das Bild verdeutlicht die große Bandbreite an Emissionsfaktoren, die auch auf eine Vielzahl unterschiedlicher Randbedingungen während den einzelnen Untersuchungen zurückgeführt werden kann. Werden lediglich Messungen in Hochlastsystemen im Labor- und halbtechnischen Maßstab betrachtet, können ebenfalls hohe Schwankungen der Bildungs- (z. B. 0,74 – 10,28 %, SCHNEIDER ET AL., 2013) und Emissionsfaktoren (z. B. 0,2 – 17 %, PENG ET AL., 2017) beobachtet werden.

2.1.4 Modellierung

N_2O -Emissionen unterliegen hohen zeitlichen und räumlichen Schwankungen. Eine vollständige messtechnische Erfassung ist mit vertretbarem Aufwand folglich nur sehr schwer zu realisieren. Als Alternative zu umfangreichen Messkampagnen hat sich in den letzten Jahren der Einsatz mathematischer Modelle bewährt. Mit einem anhand verschiedener Datensets kalibrierten und validierten Modells können die Modelle unterstützend zur Prozessüberwachung, und zur Planung und Erprobung von emissionsreduzierenden Maßnahmen eingesetzt werden. Die größte Schwierigkeit bei der Modellierung von N_2O -Bildung und -Emission liegt in der Fest-

legung der kinetischen Größen. Hierzu werden üblicherweise Werte aus eigenen Laborversuchen oder Literaturwerte angesetzt (BEIER ET AL., 2021); außerdem können Parameter über kalibrierende Simulationen iterativ ermittelt werden (HIATT UND GRADY, 2008).

N_2O wird sowohl bei der Nitrifikation als Nebenprodukt gebildet als auch bei der Denitrifikation als Zwischenprodukt gebildet und abgebaut. In den konventionellen ASM-Modellen (ASM1, ASM3) werden beide Prozesse jedoch einstufig abgebildet; d.h. eine N_2O -Bildung kann nicht abgebildet werden. Folglich müssen zur gewünschten Modellanwendung sowohl die Nitrifikations- als auch die Denitrifikationsprozesse erweitert sowie der Gastransfer zur Abbildung der Emission eingebunden werden. Im Folgenden werden die dafür entwickelten Ansätze aus der Literatur zusammengefasst.

Im Gegensatz zu den für die Forschung entwickelten, im Hinblick auf die zu messenden Stoff- und Systemgrößen sehr differenzierten Modellen (z.B. Elektronenpoolmodelle, NI ET AL., 2014), erfolgten die Modellrechnungen und –erweiterungen im Projekt auf Basis eines am Institut entwickelten praxisorientierten Modellansatzes, der sich auf wenige messbare Prozessgrößen beschränkt (BEIER ET AL., 2021):

- Statt biologischer Prozessgleichungen verwendet der Modellansatz N_2O -Bildungsfaktoren, die mithilfe von definierten Funktionen in Abhängigkeit der NH_4 -Umsatzrate, der Nitritkonzentration und der Sauerstoffkonzentration für jeden Simulationsschritt berechnet werden.
- Die Nitrifikation wird zweistufig mit dem Zwischenprodukt Nitrit abgebildet; bei der Ammoniumoxidation wird jedoch ein dem Bildungsfaktor entsprechender Anteil des umgesetzten Ammoniums nicht zu Nitrit, sondern zu N_2O umgesetzt.
- Die Denitrifikation wird als dreistufiger Prozess abgebildet, da NO aufgrund der hohen Reaktivität unter Betriebsbedingungen nicht getrennt von N_2O bestimmt werden kann.
- Die betrachteten Teilprozesse der Denitrifikation werden als einzelne Reaktionsgleichung abgebildet und berücksichtigen Terme für Substrataffinität (Stickstoff und C-Quelle) und Sauerstoffhemmung. Zusätzlich wird der hemmende Einfluss von HNO_2 berücksichtigt.

2.2 Einflussfaktoren auf den Gasaustausch und damit die Gasemission (DiMeR)

2.2.1 Belüftungssysteme

Beim Betrieb einer Nitritation mittels blasenfreiem Sauerstoffeintrag können N_2O -Emission gegenüber einem Betrieb mit konventioneller Druckbelüftung um ein Vielfaches reduziert werden, da so die Grenzfläche zwischen Gas- und Wasserphase deutlich reduziert werden kann.

Die Emission von gelöstem N_2O in die Gasphase ist abhängig vom Partialdruck der Atmosphäre bzw. der umgebenden Gasphase. Der Übergang aus der Flüssig- in die Gasphase

findet erst dann statt, wenn die N_2O -Sättigungskonzentration überschritten wird. Allgemein gilt, dass die Sättigungskonzentration von gelösten Gasen von der Temperatur, der Salinität und dem Partialdruck des Gases in der umgebenden Atmosphäre abhängig ist. Entsprechend dem derzeitigen N_2O -Partialdruck in der Atmosphäre von $0,33\text{-}0,35 \mu\text{atm}$ und einer Temperatur von 20°C liegt die N_2O -Sättigungskonzentration bei $0,35 \mu\text{g } N_2O/\text{L}$ (LIDE, 2009). Oberhalb dieser Konzentration diffundiert N_2O durch die Oberflächengrenzschicht in die Gasphase, wobei die Diffusionsrate vom Konzentrationsgradienten zwischen den beiden Phasen abhängig ist. Da die Diffusion sowohl über die Wasseroberfläche als auch über die eingetragenen Luftblasen stattfindet (vgl. Bild 4), wird beim Eintrag von Luftblasen mittels Druckbelüftung das $A_{\text{Grenzschicht}}/V_{\text{Wasser}}$ -Verhältnis und somit auch die N_2O -Emission vergrößert. Die N_2O -Emissionen sind daher in belüfteten Becken um ein Vielfaches größer als in unbelüfteten Becken.

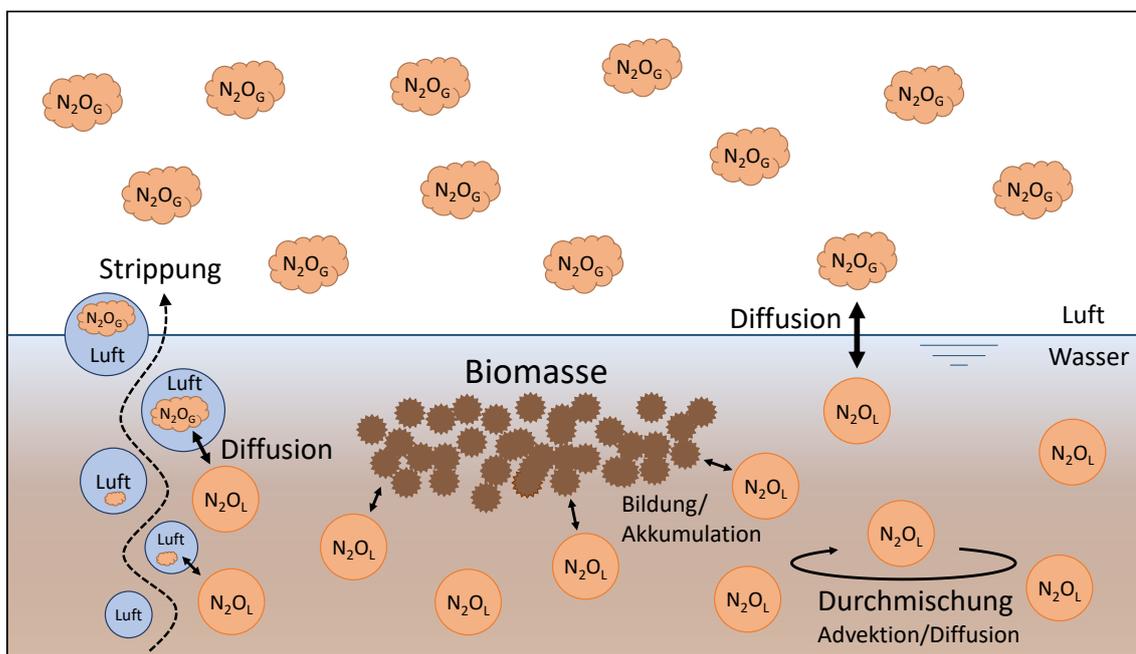


Bild 4: Schematische Darstellung der Bildungs- und Transportmechanismen von N_2O . N_2O_L : gelöstes N_2O in der Flüssigphase, N_2O_G : emittiertes/vorhandenes N_2O in der Gasphase (VOGEL, 2018)

Für den blasenfreien Sauerstoffeintrag ins Abwasser kommen grundsätzlich zwei Methoden in Frage:

- Direkte Belüftung innerhalb der Reaktoren mittels porenfreier Membran (Diffusionsbelüftung)
- Indirekte Belüftung durch eine ausgelagerte Blasenkontaktkammer

2.2.2 Direkte Belüftung mittels porenfreier Membran

Ein blasenfreier Eintrag von Sauerstoff in Abwasser kann durch den Einsatz porenfreier Membranen erfolgen. Dabei wird der Sauerstoff aufgrund eines Gradienten der Konzentration bzw. des Partialdrucks zwischen Gas- und Wasserphase durch Diffusionsprozesse durch die Membran transportiert. Für die Umsetzung eignen sich laut Literatur verschiedene Kunststoffe,

die in der Regel als Hohlfaser oder flache Membranplatten und je nach Material porenfrei (Polydimethylsiloxan) oder mit Mikroporen ausgeführt werden (Polyacrylnitril und Polypropylen) (TERADA ET AL., 2006; PELLICER-NÄCHER ET AL., 2013). Im Gegensatz zur üblichen Druckbelüftung (grob-, mittel- oder feinblasig) mit Filterkerzen oder Filterplatten ist bei der blasenfreien Membranbelüftung der Diffusionswiderstand innerhalb der Membran sowie in der Grenzschicht zwischen Wasser und Membran limitierend für den Sauerstoffeintrag. Während für feinblasige Belüftung von einem möglichen Sauerstoffeintrag von 144 – 430 kg O₂/m² Filterfläche/d ausgegangen werden kann, sind mit der Membranbelüftung in Klarwasser bisher maximal 27,3 g O₂/m² Membranfläche/d erreicht worden. Untersuchungen von u.a. PELLICER-NÄCHER ET AL. (2013) ergaben, dass der Diffusionswiderstand der Membran in Klarwasserversuchen nur etwa 1/3 des Gesamtwiderstands ausmacht. Eine deutliche Steigerung des Sauerstofftransfers auf das sechsfache ist laut diesen Autoren durch die Bildung eines sauerstoffzehrenden Biofilms auf der Membranoberfläche möglich, allerdings wird auch damit der Wert der Blasenbelüftung bei Weitem unterschritten. Als vorteilhaft stellt sich die hohe Ausnutzung des Sauerstoffs bei der Membranbelüftung dar: insbesondere beim sogenannten „Dead-End-Betrieb“ können bis zu 100 % Sauerstoffausnutzung realisiert werden, während bei konventionellen Belüftungssystemen nur ca. 15 % des Luftsauerstoffs tatsächlich genutzt werden.

2.2.3 Indirekte Belüftung mittels Blasenkontaktkammer

Bei der indirekten Belüftung wird ein Wasserstrom außerhalb des Reaktors in einer vorgeschalteten Blasenkontaktkammer belüftet, wobei der Wasserstrom im Ablauf der Kontaktkammer bzw. im Zulauf des Reaktors sauerstoffgesättigt und blasenfrei ist. Dies kann durch einen Speece-Cone oder eine Belüftersäule realisiert werden.

2.2.3.1 Speece-Cone

Bei der indirekten Belüftung entsprechend dem Speece-Cone-Prinzip wird ein Wasserstrom durch eine Venturi-Düse gefördert, innerhalb welcher aufgrund der Querschnittsverengung und der daraus resultierenden höheren Fließgeschwindigkeit ein Unterdruck entsteht und durch eine kleine Öffnung, entsprechend dem Venturi-Effekt, Luft aus der Atmosphäre angesaugt wird und in die Wasserphase gelangt. Durch die Nutzung des Venturi-Effekts kann auf einen Kompressor für den Lufteintrag verzichtet werden.

Der mit Luftsauerstoff angereicherte Wasserstrom wird in die Oberseite des Speece-Cone (Kegel) gefördert, dessen Querschnitt von oben nach unten zunimmt. Durch die Querschnittsvergrößerung des Kegels nimmt die Fließgeschwindigkeit des von oben nach unten gerichteten Wasserstroms ab, woraus eine höhere Verweil- und lange Blasenkontaktzeit resultiert und weiterhin aufgrund des zunehmenden hydrostatischen Drucks der Sauerstoffübergang optimiert wird. Hierdurch wird der Wasserstrom innerhalb des Kegels mit gelöstem Sauerstoff angereichert und enthält im Ablauf des Kegels keine Blasen. Mithilfe eines Durchflussregelventils

am Kegelausgang kann der hydrostatische Druck in der Kontaktkammer erhöht werden, was zu einer hohen Sauerstoffübertragungskapazität und Effizienz führt.

2.2.3.2 Belüftersäule

Bei der indirekten Belüftung mittels Belüftersäule wird ein Wasserstrom von oben nach unten durch eine Blasenkontaktkammer gefördert. Innerhalb dieser Blasenkontaktkammer wird das Wasser mit Belüftungselementen im Gegenstrom konventionell belüftet und mit Sauerstoff angereichert. Da die Auftriebsgeschwindigkeit der Luftblasen größer ist als die Fließgeschwindigkeit des nach unten gerichteten Wasserstroms, sind im Ablauf der Belüftersäule keine Luftblasen enthalten.

2.3 Biofilmverfahren (ISAH)

2.3.1 Grundlagen und Modellansätze

Anders als beim Belebtschlammverfahren siedeln sich die Mikroorganismen bei Biofilmverfahren nicht in suspendierten Flockenstrukturen, sondern auf inerten Trägermaterialien an. Als Biofilmträger kommen sowohl fest installierte als auch in der Wasserphase frei bewegliche Träger zum Einsatz. Neben der eigentlichen Biomasse enthält der Biofilm auch nicht organische Feststoffe und extrazelluläre polymere Substanzen.

Der Biofilm ist durch eine durch sehr geringe Fließgeschwindigkeiten charakterisierte Flüssigkeitsschicht (Grenzschicht) von der eigentlichen flüssigen Phase getrennt. Sauerstoff, Substrate und Nährstoffe sowie die (End-)Produkte der biologischen Reaktionen müssen durch diese Grenzschicht transportiert werden. Auch im Biofilm selbst finden weitere Transportprozesse statt. Dabei spielen sowohl Diffusions- als auch Advektionsvorgänge eine Rolle. Der diffusionsbedingte Substratfluss r [$\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$] im Biofilm kann mit der nachfolgenden Gleichung beschrieben werden (METCALF & EDDY INC., 2014).

$$r = -D \cdot \frac{ds}{dx}$$

mit

$D =$ Diffusionskoeffizient des Substrats in Wasser (Grenzschicht) bzw. im Biofilm $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{d}}\right]$

$\frac{ds}{dx} =$ Konzentrationsgradient über die Tiefe $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3 \cdot \text{m}}\right]$

Bedingt durch die Transportprozesse entstehen im Biofilm Konzentrationsprofile und somit verschiedene Zonen mit unterschiedlichen Sauerstoff-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen. Diese Zonen bilden sich jedoch nicht als ebene Schichten mit konstanten Dicken aus, sondern unterliegen hohen räumlichen und zeitlichen Variationen.

Die Modellierung von Biofilmen ist damit komplexer als die Modellierung von klassischen Belebtschlammssystemen, da eine Unterteilung des Reaktorvolumens in ein Wasservolumen, ein Biofilmvolumen sowie ggf. ein inertes Volumen (Trägermaterialien) erfolgen muss. Der Biofilm

selbst kann als null-, ein-, zwei- oder dreidimensionales System modelliert werden. Während bei nulldimensionalen Modellen von einer homogenen Biofilmstruktur ausgegangen wird, variieren die lokalen Randbedingungen (Substratverfügbarkeit, Sauerstoffkonzentration, Biomassekonzentration und -zusammensetzung...) bei dreidimensionalen Modellen über die Biofilmdicke und -Fläche.

Zwei- oder dreidimensionale Modelle erlauben eine Integration hydrodynamischer Prozesse im Biofilm oder eine detailliertere Abbildung der Biomassezusammensetzung. Üblicherweise nimmt jedoch mit steigender Modellkomplexität auch der Umfang der erforderlichen Eingangsdaten sowie die Simulationsdauer zu, sodass in den meisten Fällen auf die Wahl eines unnötig komplexen Modells verzichtet werden sollte (RITTMANN ET AL., 2018). Modelltechnisch werden 2D- oder 3D-Modelle unter anderem als Kontinuum mit veränderlichem Volumen, als zelluläre Automaten (Entwicklung einzelner Zellen in einem vorgegebenen Raum in Abhängigkeit der eigenen Zellzustands sowie des Zustands benachbarter Zellen zum Zeitpunkt $t-1$) oder als individuelle Biomassemodelle umgesetzt (RITTMANN ET AL., 2018; ALPKVIST ET AL., 2006); in der Forschung werden jedoch auch neuronale Netzwerke und Deep-Learning-Prozesse angewendet (SHI UND XU, 2018).

Für ingenieurtechnische Anwendungen werden im Allgemeinen 1D-Modelle als ausreichend präzise angesehen; dabei werden lediglich Variationen der Randbedingungen über die Biofilmdicke berücksichtigt (WANNER UND REICHERT, 1996; SABBA ET AL., 2017; PÉREZ ET AL., 2005; RITTMANN ET AL., 2018). Hierzu wird der Biofilm üblicherweise in mehrere Schichten aufgeteilt, die jeweils als vollständig durchmischt angenommen werden (RITTMANN ET AL., 2018).

Neben den biologischen Prozessen müssen auch die genannten Transportmechanismen für gelöste (Diffusion, Advektion) und partikuläre (Advektion) Stoffe sowie Anlagerungen bzw. Ablösungen von partikulären Stoffen und Biomasse im Modell abgebildet werden. (HORN UND LACKNER, 2014; BOLTZ ET AL., 2010; RITTMANN ET AL., 2018). Der Stofftransport im Biofilm wird über ein- oder mehrdimensionale Transportgleichungen (Advektion, Diffusion) getrennt für partikuläre und gelöste Stoffe beschrieben (WANNER UND REICHERT, 1996; PÉREZ ET AL., 2005). Dabei entscheidet die gewählte Dimension über die Komplexität des Modells. So kann der diffusive Stofftransport bereits relativ präzise über Raten nullter (Mittelwert über Tiefe) oder erster Ordnung beschrieben werden; es existieren jedoch auch komplexere 2D- oder 3D-Ansätze (PÉREZ ET AL., 2005; RITTMANN ET AL., 2018). Der Transport sowie die Anlagerung und Ablösung partikulärer Stoffe ist derzeit noch nicht ausreichend erforscht, sodass eine entsprechende Unsicherheit bei der Abbildung vorliegt (RITTMANN ET AL., 2018; BOLTZ ET AL., 2010). Bei variabler Biofilmdicke müssen diese Prozesse jedoch inkludiert werden; dabei kommen zum Beispiel feste Anlagerungs- bzw. Abrasionsraten zum Einsatz (RITTMANN ET AL., 2018).

Detailliertere Modelle bilden demgegenüber die Anlagerung und Ablösung einzelner Bakterienzellen ab (WANG UND BRYERS, 1997).

Als dritter Prozess ist die Abbildung des Stofftransports zwischen Flüssigphase und Biofilm zu berücksichtigen. Dabei werden Konzentrationsgradienten außerhalb des Biofilms häufig vernachlässigt; stattdessen wird der Stoffübergang mithilfe von Massentransferwiderstandsmodellen insbesondere in Abhängigkeit der Grenzschichtdicke beschrieben (BOLTZ ET AL., 2010).

2.3.2 Potentiale der Biofilmsysteme gegenüber flockenbasierten Systemen

Die geringen Wachstumsgeschwindigkeiten der anaeroben Ammoniumoxidierer (0,06 – 0,16 1/d bei 30 °C, DWA-M 349, 2019) implizieren, dass für eine Anreicherung dieser Bakterien ein hohes Mindestschlammalter erforderlich ist, welches in Biofilmsystemen deutlich einfacher erreicht werden kann. Für die Deammonifikation ergeben sich außerdem weitere Vorteile, dadurch, dass eine Ausbildung von aeroben und anoxischen Milieus im selben Reaktor ohne eine entsprechende Regelung der Belüftung möglich ist. So waren die ersten deammonifizierenden Anlagen nicht gezielt auf den Deammonifikationsprozess ausgelegte Scheibentauchkörper. In der äußeren, durch hohe O_2 -Konzentrationen charakterisierten Schicht siedeln sich die Nitrifikanten an, während geringe Sauerstoffkonzentrationen in den inneren Schichten ein Anwachsen von Anammox-Bakterien begünstigen. Mit Blick auf die Minimierung der N_2O -Emissionen kann in den anoxischen Biofilmschichten zudem eine simultane Denitrifikation des in den aeroben Schichten gebildeten N_2O erfolgen. Das in der äußeren, aeroben Biofilmschicht gebildete N_2O kann außerdem erst nach der Diffusion in die flüssige Phase gestrippt werden. Folglich ist die Gastransferrate durch die Diffusionsrate limitiert, die umso geringer wird, je geringer der N_2O -Konzentrationsgradient zwischen Flüssigphase und Biofilm ist. Wenn es also gelingt, die Denitrifikation als N_2O -Senke in den inneren Biofilmschichten zu etablieren, könnten die N_2O -Konzentrationen in der äußersten Biofilmschicht und somit die Diffusionsrate in die flüssige Phase deutlich reduziert werden.

Modellbasierte Untersuchungen von SABBA ET AL. (2018) zeigen, dass in der durch hohe NO_2 - und NH_4 -Konzentrationen charakterisierten äußeren Biofilmschicht die N_2O -Bildung über die Hydroxylaminoxidation dominiert; die autotrophe Denitrifikation ist durch die hohen O_2 -Konzentrationen gehemmt. In der aeroben Zone wird damit vergleichsweise wenig N_2O gebildet. In der Übergangszone zwischen aerobem und anoxischem Milieu gewinnt die autotrophe Denitrifikation an Bedeutung, während in den tieferen, anoxischen Schichten aufgrund der durch den Sauerstoffmangel stark eingeschränkten Aktivität der AOB nur eine sehr geringe N_2O -Bildung durch AOB zu erwarten ist. Das in der äußeren Biofilmschicht gebildete N_2O diffundiert sowohl in die Flüssigphase als auch in tiefere Biofilmschichten. Denitrifikanten sind vor allem in den anoxischen Biofilmschichten aktiv und können je nach vorherrschenden Randbedingungen (insbesondere C-Verfügbarkeit) sowohl zur N_2O -Bildung beitragen als auch das durch

AOB gebildete N_2O reduzieren. In reinen Denitrifikationsbiofilmen findet die N_2O -Reduktion vermehrt in den inneren Biofilmschichten statt, während in den äußeren Schichten N_2O gebildet wird. Insgesamt ist zu erwarten, dass in Biofilmsystemen weniger N_2O emittiert wird, da die tieferen Biofilmschichten als eigene systeminterne Senke betrachtet werden können. Je dicker der Biofilm ist, desto geringer sind die N_2O -Bildung und die N_2O -Konzentration in der Flüssigphase. Es bleibt jedoch abschließend festzuhalten, dass auch in Biofilmen hohe N_2O -Emissionen auftreten können (z. B. TODT UND DÖRSCH, 2015, > 12 %). Wie auch in klassischen Belebtschlammssystemen muss eine angepasste Regelungsstrategie entwickelt werden, um eine wirkungsvolle Emissionsreduzierung zu erreichen.

3 Anlagentechnik Halbtechnik (DiMeR)

Die im Rahmen des Forschungsprojekts betriebene halbtechnische Anlage wurde zweistraßig ausgeführt. Jede Straße besteht aus einer zweistufigen Deammonifikationsanlage mit getauchtem Festbett und einer externen Begasungseinheit für einen blasenfreien Sauerstoffeintrag über die interne Rezirkulation der Nitritationsstufen. Gemäß der Antragsstellung wurde die Anlage so konzipiert, dass in verschiedenen Versuchsphasen folgende Betriebsvariationen und Zielverfahren möglich sind:

Betriebsvariationen:

- mit oder ohne gasdichter Reaktorabdeckung
- kontinuierliche oder chargenweise Beschickung
- Variation des Wasserspiegels
- unterschiedliche Temperaturen in der Wasserphase
- Eintrag von Gasen in die Wasserphase mit einer feinblasigen Membranbelüftung direkt im biologischen Reaktor oder indirekt mit einer externen Begasungseinheit
- Zeitlich und räumlich differenzierte Denitrifikation
- Erfassung der Abwasserparameter mit Online-Messtechnik im Ablauf sowie manuelle Beprobung und Messung im Zu- und Ablauf sowie in verschiedenen Wassertiefen

Zielverfahren:

- zweistufige Deammonifikation
- einstufige Deammonifikation bei intermittierender Belüftung direkt im Reaktor oder indirekt über externe Begasungsanlage
- einstufige Deammonifikation bei geringen Sauerstoffkonzentrationen und variierenden Milieubedingungen und Substratkonzentrationen innerhalb des Biofilms

Die Versuchsanlage wurde auf Basis der nachfolgend aufgeführten Randbedingungen und Vorgaben bemessen. Maßgeblich für die Dimensionierung der Reaktoren (vgl. Kapitel 3.1.1)

war die maximale hydraulische Aufenthaltszeit (gewählt $HRT_{\max} = 1,5$ d) unter Berücksichtigung der gegebenen Zulaufmenge und ein angestrebtes H/B-Verhältnis. Für die Anzahl der einzubringenden Aufwuchsträger (vgl. Kapitel 3.1.2) ist die einzuhaltende Raumumsatzrate ($B_{R,d} = 1,0$ kg $NH_4-N/m^3/d$ bei 25 °C Reaktortemperatur) und für die interne Rezirkulation zur blasenfreien Sauerstoffversorgung die NH_4 -Befruchtung bzw. die für die Oxidation erforderliche Luftmenge (vgl. Kapitel 3.1.3) maßgeblich.

3.1 Aufbau und Betrieb einer halbtechnischen Versuchsanlage

Die halbtechnische Versuchsanlage wurden im Technikum des ISAH auf dem Betriebsgelände der Kläranlage Hannover-Herrenhausen aufgebaut und entsprechend dem R&I (Bild 5) verschaltet. Alle wesentlichen Bestandteile und Spezifikationen der Anlage sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 aufgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Anlagenkomponenten ist in den folgenden Kapiteln zu finden. Die Funktionsweise der Anlage ist in Kapitel 3.2 erläutert.

Tabelle 2: Verbraucher- und Messgeräteliste und zugehörige Unterlagen

Bauteil	Kennzeichnung im Fließplan	Hersteller
Magnet-Membrandosierpumpe (Zulaufpumpen 1 & 2)	P1S1, P1S2	Lutz Jesco
Kreiselpumpe 1 (Rezirkulation Nitri 1)	P4S1	Tellarini
Kreiselpumpe 2 (Rezirkulation Nitri 2)	P41S2	GARDENA
Kreiselpumpen 3 (Rezirkulation Anammox 1 & 2)	P5S1, P51S2	EHEIM
Kreiselpumpe 4 (Umwälzung Ablaufbehälter 1 & 2)	P2S1, P2S2	Aquanique
Durchlauferhitzer (pro interne Rezirkulation)	H4S1, H41S2, H5S1, H51S2	VGE International
Durchflussmesser Ultraschall	008	KOBOLD
Durchflusssensor Magnetisch-Induktiv	001	lfm electronic
O ₂ -Sensor	002, 009	HAMILTON
pH-Sensor	003, 010	Meinsberg
NH ₄ /NO ₃ -Kombisensor	006, 013, 007, 014	Hach Lange
Temperatur-Sensor	005, 012	Endress Hauser
Membran-Druckluft-Pumpen	VE2S1, VE2S2	Aqua Forte

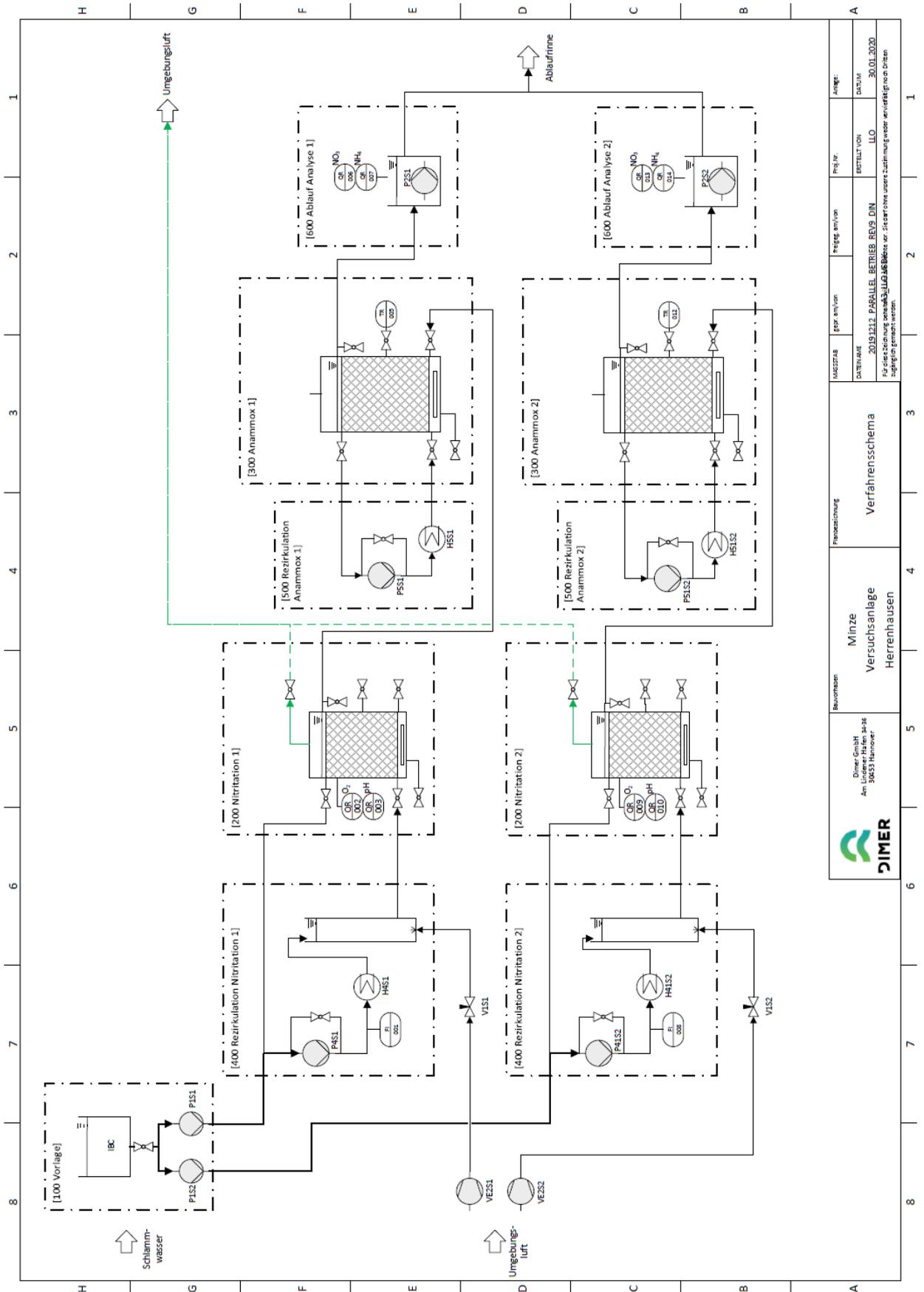


Bild 5: R&I der halbtechnischen Anlage

Tabelle 3: Bestandteile der halbtechnischen Anlage

Bestandteil	Anzahl	Anmerkung
Vorlagebehälter	1	<ul style="list-style-type: none"> – Zur Vorlage von Prozesswasser – $V = 1 \text{ m}^3$
Zulaufpumpen	2	<ul style="list-style-type: none"> – 1 pro Straße – Zur Beschickung der jeweiligen Straße – Förderleistung: $Q_{\min} = 0 \text{ L/d}$, $Q_{\max} = 250 \text{ L/d}$
Kunststoffbehälter	4	<ul style="list-style-type: none"> – 2 pro Straße – Stufe 1 = Nitritation, Stufe 2 = Anammox – Bauform: rund; Material: PE 100 – $H_{\text{innen}} = 1,1 \text{ m}$, $D_{\text{innen}} = 0,5 \text{ m}$, $V = 220 \text{ L}$
Racks/Trägergestell	4	<ul style="list-style-type: none"> – 1 pro Reaktor – Zum Aufwuchs von Biomasse in den jeweiligen Stufen – Bauform: rund – $H = 0,9 \text{ m}$, $D = 0,4 \text{ m}$, $L_{\text{Biocurl}} = 82,2 \text{ m}$
Rezirkulationspumpen	4	<ul style="list-style-type: none"> – 1 pro Reaktor – Für die interne Rezirkulation pro Reaktor – Förderleistung: $Q_{\min} = 7 \text{ m}^3/\text{d}$, $Q_{\max} = 21 \text{ m}^3/\text{d}$
Durchlauferhitzer	4	<ul style="list-style-type: none"> – 1 pro Reaktor – Zur Temperierung der Reaktoren über die Rezirkulation – Leistung: 1.200 kW
Belüfter	2	<ul style="list-style-type: none"> – 1 pro Nitritationsstufe – Förderleistung: $Q_{\min} = 0 \text{ L/h}$, $Q_{\max} = 70 \text{ L/h}$
Belüftungsmembran	4	<ul style="list-style-type: none"> – 1 pro Reaktor – Zur direkten Belüftung innerhalb der Reaktoren
Gaseintragssystem (extern über Rezirkulation)	2	<ul style="list-style-type: none"> – 1 pro Nitritationsstufe – Zum blasenfreien Sauerstoffeintrag über die interne Rezirkulation
Ablaufbehälter	2	<ul style="list-style-type: none"> – 1 pro Straße – Zur Online-Messung von $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$
Schaltschrank	1	<ul style="list-style-type: none"> – Zur Aufzeichnung aller Online-Messwerte – Für die Ansteuerung der Belüfter- und Rezirkulationspumpen

Die Mess- und Regeltechnik ist an den Erfordernissen der Versuchsanlage ausgerichtet und wurde mit der Verfahrens- und Regelungsentwicklung praxisorientiert angepasst.

Die Regelung und Datenaufzeichnung ist in einer SPS (Fa. Panasonic) implementiert. Die SPS ist in einem Schaltschrank (Bild 7) gemeinsam mit der Wechsel- und Gleichstromelektronik eingebaut. Die Daten können über eine SD-Karte oder über eine WLAN-Verbindung abgerufen werden. Über den installierten Touchscreen können zum einen die aktuellen Messwerte eingesehen und zum anderen die Sollwerte für die Temperierung der Reaktoren bzw. die minimalen und maximalen Sauerstoffkonzentrationen innerhalb der Nitritationsreaktoren parametrisiert werden (Bild 6).



Bild 6: Ebene zur Darstellung aktueller Messwerte auf dem Touchscreen (links) und Ebene zur Sollwert-Parametereingabe (rechts)



Bild 7: Frontseite des Schaltschranks

3.1.1 Reaktoren

Die Reaktoren, bestehend aus PE 100, wurden entsprechend den Angaben in Bild 8 geplant und fertiggestellt. Insgesamt sind fünf Öffnungen im Reaktor verbaut, die als Zu- und Ablaufstutzen oder zur Probenahme dienen. Im Flanschdeckel (F1) wurden Onlinesensoren zur kontinuierlichen Aufzeichnung des pH-Wertes und der O₂-Konzentration verbaut. Im Reaktorboden sind zwei Öffnungen vorhanden, wovon eine Öffnung zur Entleerung der Reaktoren und die andere zur Belüftung der Reaktoren über den am Boden installierten Tellerbelüfter dient.

Im Reaktordeckel sind ebenfalls zwei Öffnungen vorhanden. Hierbei dient eine Öffnung zur Ablufferfassung und die andere zur N_2O -Messung in der Flüssig oder Gasphase mittels Laborsensoren von Unisense.

Tabelle 4: Spezifikationen eines Reaktors

Parameter	Kürzel	Einheit	Wert
Höhe	H_{Reaktor}	m	1,10
Füllstand	H_{Wasser}	m	1,00
Durchmesser	D_{Reaktor}	m	0,56
Fläche	A_{Reaktor}	m^2	0,25
Raumvolumen	V_{Reaktor}	m^3	0,27
Nutzvolumen (abzgl. Verbauten)	V_{Wasser}	m^3	0,23
max. hydr. Aufenthaltszeit (Soll $\leq 1,5$ d)	HRT_{max}	d	<u>1,53</u>

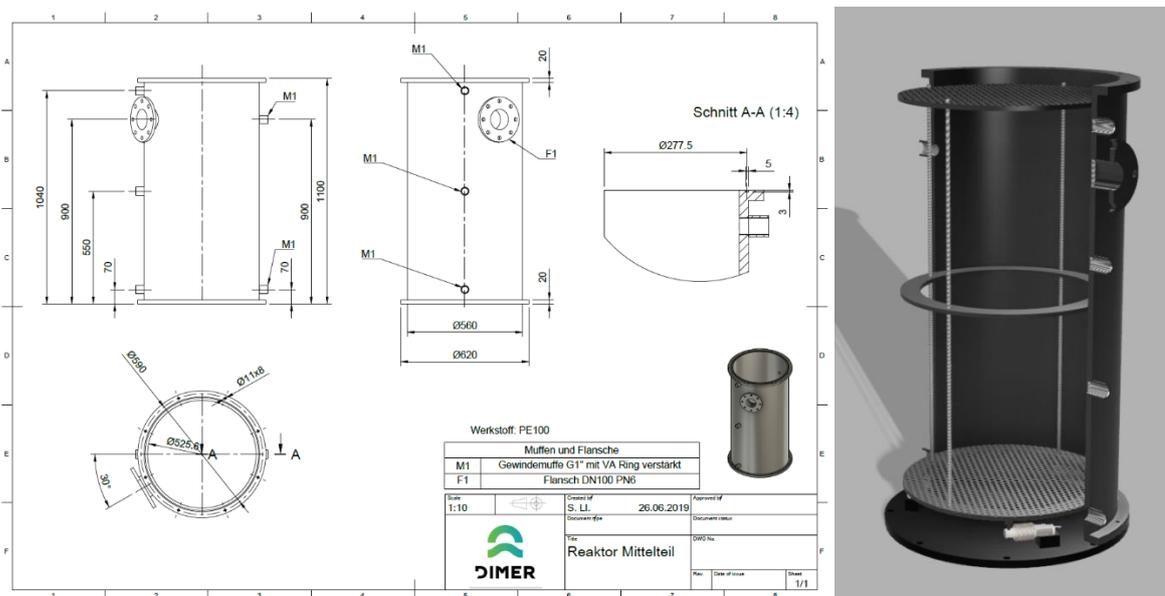


Bild 8: Technische Zeichnung eines der biologischen Reaktoren

3.1.2 Aufwuchsträger

Innerhalb der Reaktoren wurden Trägergestelle verbaut, welche mit Cleartec® BioCurlz (JÄGER Group) bespannt sind (Bild 9). Dieses textile Aufwuchsträgermaterial, bestehend aus Polypropylen, ist gegen chemische und mechanische Einflüsse beständig und somit wartungsfrei. Aufgrund seiner Oberflächenrauigkeit bietet es gute Bedingungen zur Ansiedlung von Mikroorganismen, wobei gleichzeitig aufgrund der Flexibilität und in Abhängigkeit der Strömungsverhältnisse ein gleichmäßiger Abtrag der Biomasse zur Grenzflächenenerneuerung erreicht werden soll. Die spezifische Oberfläche der Cleartec® BioCurlz sowie die Spezifikationen und mögliche Raumumsatzraten pro Trägergestell/ Reaktor sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Die Trägergestelle sind locker in den Reaktoren aufgestellt und können bei Bedarf mittels Hebkrane entnommen werden, um Analysen am Biofilm durchführen zu können.



Bild 9: Trägergestelle bespannt mit Cleartec® BioCurlz

Tabelle 5: Spezifikationen eines Cleartec® BioCurlz / Trägergestells

Parameter	Kürzel	Einheit	Wert
spezifische Oberfläche der Cleartec® BioCurlz (Herstellerangabe)	A_{spez}	m ² /m	1,7
Stückzahl der Cleartec® BioCurlz pro Reaktor	$\text{Stk}_{\text{gesamt}}$	Stk	85,0
Länge pro Cleartec® BioCurlz	L_{spez}	m	0,9
Gesamtlänge der Cleartec® BioCurlz pro Reaktor	L_{gesamt}	m	76,5
Gesamtoberfläche pro Reaktor	A_{gesamt}	m ²	130,1
Effektive Oberfläche pro Reaktorvolumen	A/V_{gesamt}	m ² /m ³	480,0
Flächenumsatzrate (geschätzt auf Basis von Fichtner, 2015)	$B_{\text{d,A,NH}_4\text{-N}}$	g N/m ² /d	1,8
Raumumsatzrate	$B_{\text{d,R,NH}_4\text{-N}}$	kg N/m ³ /d	<u>1,02</u>

3.1.3 Externe Belüftung/ Blasenfreier Sauerstoffeintrag

Untersuchungen des ISAH im Rahmen eines DFG-Projektes (2015) zum blasenfreien Sauerstoffeintrag mit einem Hohlfasermembranmodul ergaben, dass das im Labormaßstab erzielbare Verhältnis von Membranoberfläche zu Reaktorvolumen nicht ausreichend ist, um den Sauerstoffbedarf eines hochbelasteten Nitritationsprozesses mit suspendierter Biomasse zu decken. Entsprechend wird in diesem Forschungsprojekt die blasenfreie Belüftung durch die Integration einer „externen“ Sättigungseinheit umgesetzt und erprobt. Nach Kenntnis der Antragsteller ist ein solches Belüftungssystem bei der Deammonifikation bisher nicht technisch realisiert.

Für die externe Belüftung und blasenfreie Sauerstoffversorgung der Nitrifikationsreaktoren über die jeweilige interne Rezirkulation wurden zwei verschiedene Begasungseinheiten geplant und gebaut. Hierbei handelt es sich zum einen um einen Speece-Cone, in welchem ein belüfteter Wasserstrom verlangsamt wird, wodurch eingetragener Sauerstoff vollständig und in gelöster Form in die Wasserphase übergeht und zum anderen um eine Belüftungssäule, in welcher der rezirkulierte Wasserstrom im Gegenstrom mit einer Membran belüftet wird. Im kontinuierlichen Versuchsbetrieb wurde allerdings nur die externe Begasungseinheit verwendet, da sich der Speece-Cone bei den Klarwassertests im Hinblick auf einen störungsfreien Langzeitbetrieb als nicht praktikabel erwies. Die Gründe hierfür werden in Kapitel 5.1 erläutert.



Bild 10: Speece-Cone-Einheit für die externe Sauerstoffversorgung (links) und externe Begasungseinheit/ Belüftungssäule (rechts)

Für jeden Reaktor wurde eine interne Rezirkulation vorgesehen, welche unterschiedliche Aufgaben erfüllt. Diese können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die interne Rezirkulation ist zwingend notwendig für die blasenfreie Sauerstoffversorgung der Nitrifikationsreaktoren, wofür die interne Rezirkulation bemessen wurde. Hierbei durchströmt der Wasserstrom der Rezirkulation eine Begasungskammer von oben nach unten und wird im Gegenstromprinzip belüftet. Die Aufenthaltszeit innerhalb der Begasungskammer ist groß genug, um eine ausreichende temperaturabhängige O_2 -Sättigung zu erreichen; es werden keine Luftblasen aus dem Begasungskammerablauf ausgetragen und in die Reaktoren verschleppt. Um die Reaktoren blasenfrei mit ausreichend gelösten Sauerstoff zu versorgen, sind je nach Belastung sehr hohe Rezirkulationsraten notwendig ($\gg 100$ -fache Zulaufmenge). Die verbauten Rezirkulationspumpen wurden auf Basis der Bemessungsfracht entsprechend Tabelle 6 ausgelegt.
- In Anbetracht der geringen Zulaufmenge und einem Betrieb ohne Rühraggregat, dient die interne Rezirkulation auch zur Durchmischung der Abwasserinhaltsstoffe innerhalb

der Reaktoren und soll die Grenzflächenerneuerung des Biofilms auf dem Trägermaterial durch Turbulenzen sicherzustellen. Eine interne Rezirkulation ist daher auch für die unbelüfteten Anammox-Reaktoren vorgesehen.

- Zur Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur innerhalb der Reaktoren wird der Wasserstrom der internen Rezirkulation durch einen Durchlauferhitzer gefördert und entsprechend den Sollwertvorgaben temperiert.

Tabelle 6: Berechnung der erforderlichen internen Rezirkulationsrate für den blasenfreien Sauerstoffeintrag in die Reaktoren (Auslegung Versuchssystem)

Parameter	Kürzel	Einheit	Wert
O ₂ -Bedarf für volle Nitrifikation	OV	kg O ₂ /kg N	4,3
O ₂ -Bedarf für volle Nitritation (=79% der Nitrifikation)	OV	kg O ₂ /kg N	3,4
O ₂ -Bedarf für partielle Nitritation (=57% der Nitritation)	OV	kg O ₂ /kg N	1,9
Erforderliche O ₂ -Fracht für partielle Nitritation (bei vorhandener Belastung = 0,11 kg NH ₄ -N/d)	B _{d,O₂}	kg O ₂ /d	0,2
O ₂ -Gehalt in Umgebungsluft	C _{O₂,Luft}	kg O ₂ /Nm ³ Luft	0,3
O ₂ -Sättigungskonzentration (bei einer Temperatur von 25°C)	C _{O₂,Satt}	mg O ₂ /L	8,1
Luftmenge erford. für partielle Nitritation	Q _{Luft}	Nm ³ Luft/d	0,7
Q-Rezi erford. für partielle Nitritation	Q _{Rezi}	m ³ /d	27,0

3.2 Funktionsweise der halbtechnischen Versuchsanlage

Projektziel war die Entwicklung und Erprobung eines vertikal durchströmten Biofilmreaktors im zweistufigen Deammonifikationsbetrieb. Die Funktionsweise der hierfür erstellten Versuchsanlage (Bild 11) ist nachfolgend beschrieben. Die im Projekt ergänzend betriebenen Reaktor-konfigurationen für Verfahrensvergleiche werden in den jeweiligen Kapiteln beschrieben.

Zulauf: Zur Vorlage von ammoniumreichen Schlammwasser der Kläranlage Gümmerwald dient ein IBC-Container mit einem Fassungsvermögen von 1 m³. Dieser IBC-Container wird wöchentlich mit neuem Schlammwasser befüllt (vgl. Kapitel 6.1). Das Schlammwasser wird mit einer Dosierpumpen (eine Dosierpumpe pro Straße) in den Nitritationsreaktor gefördert und durchfließt diesen von unten nach oben. Die Reaktoren wurden so konstruiert, dass verschiedene Anordnungen des Zulaufs möglich sind. Durch Stutzen auf verschiedenen Höhen kann der Zulauf gezielt in bestimmte Bereiche dosiert werden (z.B. im Falle eine Schichtung unterschiedlicher Biomasse über die Reaktorhöhe). Weiterhin können durch diese Anordnung gezielt andere Substrate (z.B. Nitrit, Ammonium, etc.) dosiert werden. Grundsätzlich kann eine Dosierung auch in die Rezirkulationsleitung erfolgen, um eine besonders gute Einmischung in den Hauptstrom zu erhalten. Der Zulauf kann in die Nitritationsstufe, oder auch direkt in die Anammoxstufe erfolgen. Alle Reaktoren verfügen über eine gesonderte Zulaufpumpe, so dass die nachfolgend beschriebenen Reaktoren hydraulisch entkoppelt werden können.

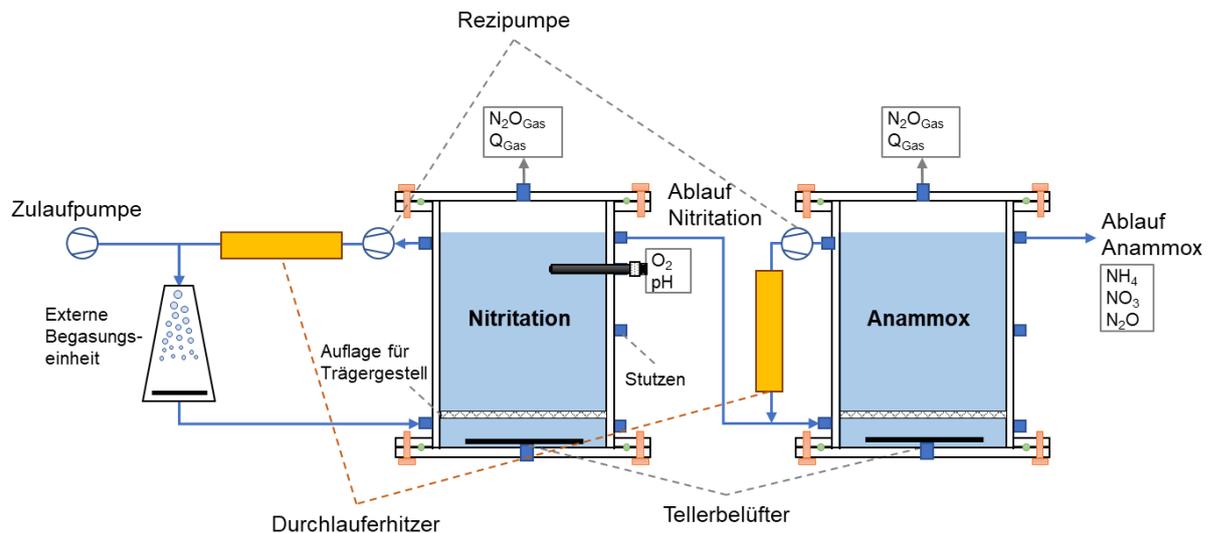


Bild 11: Aufbau einer Versuchsanlage (zweistufige Deammonifikation)

Nitritionsreaktor: Innerhalb des Nitritionsreaktors findet unter aeroben Bedingungen eine Ammoniumoxidation durch den auf dem Trägermaterial gewachsenen Biofilm statt. Im oberen Bereich des Reaktors fließt das Abwasser ab und im Freigefälle dem Anammox-Reaktor zu. Die Belüftung kann direkt im Reaktor oder blasenfrei über die interne Rezirkulation, durch welche auch die Beheizung des Wassers sichergestellt wird, erfolgen.

Anammox-Reaktor: Der Anammox-Reaktor wird unter anaeroben Bedingungen ebenfalls von unten nach oben durchströmt. Der Ablauf des Anammox-Reaktors wird in einen Ablaufbehälter geleitet, in dem die Ammonium- und Nitratablaufwerte mittels Onlinesensoren der Firma Hach-Lange aufgezeichnet werden. Die Aufrechterhaltung der erforderlichen Temperatur innerhalb des Reaktors erfolgt über den innerhalb der interne Rezirkulation integrierten Wärmetauscher.

Sauerstoffversorgung: Die Sauerstoffversorgung der Nitritionsreaktoren kann sowohl *direkt* im Reaktor über einen am Boden installierten Plattenbelüfter erfolgen oder *indirekt* und somit blasenfrei über eine externe Begasungseinheit. Der blasenfreie Sauerstoffeintrag erfolgt über die interne Rezirkulation der Nitritionsreaktoren, wobei das Wasser durch eine mit Belüftungselementen ausgestattete Begasungssäule gefördert wird, in der das Wasser durch Lufteintrag mittels Gebläse mit Sauerstoff angereichert wird. Dieses mit gelöstem Sauerstoff angereicherte Wasser wird wieder in den Nitritionsreaktor zurückgeführt. Die Sauerstofffracht in die Nitritionsreaktoren kann über die Belüftungsintensität und über die Rezirkulationsrate variiert werden.

Interne Rezirkulation: Statt Rühraggregat wurde für jeden Reaktor eine interne Rezirkulation vorgesehen, um eine gute Durchmischung innerhalb der Reaktoren zu gewährleisten und somit die Grenzflächenenerneuerung des Biofilms auf dem Trägermaterial sicherzustellen. Weiter-

hin dient die interne Rezirkulation der Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur innerhalb der Reaktoren, wobei der Wasserstrom der internen Rezirkulation durch einen Durchlauf-erhitzer gefördert und entsprechend den Sollwertvorgaben temperiert wird. Zudem dient die interne Rezirkulation der blasenfreien Sauerstoffversorgung, wobei der Wasserstrom eine Be-gasungskammer von oben nach durchströmt und im Gegenstromprinzip belüftet wird. Die Auf-enthaltszeit innerhalb der Begasungskammer ist groß genug, um eine ausreichende O₂-Sätti-gung in Abhängigkeit der Temperatur zu erreichen; es werden jedoch keine Luftblasen aus dem Begasungskammerablauf ausgetragen und in die Reaktoren verschleppt. Um die Reak-toren mit ausreichend Sauerstoff in gelöster, blasenfreier Form zu versorgen, sind je nach Belastung sehr hohe Rezirkulationsraten notwendig.

4 Kenndatenermittlung zur N₂O-Denitrifikation (ISAH)

4.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Im Rahmen des MiNzE-Forschungsprojekts wurden Denitrifikationsversuche im Labormaß-stab zur Untersuchung der einzelnen Teilprozesse durchgeführt. Bei der Durchführung der Laborversuche standen die folgenden Forschungsfragen im Vordergrund:

- 1) In der Literatur werden häufig Unterschiede zwischen den Umsatzraten der einzelnen Teilprozesse beobachtet. Dabei wird N₂O am schnellsten umgesetzt. Allerdings wer-den die Umsatzraten üblicherweise auf den Stickstoffanteil bezogen, obwohl die Denit-rifikanten bei ihrem Stoffwechsel den im NO₃, NO₂ und N₂O gebundenen Sauerstoff verwenden. Werden die Umsatzraten auf den Sauerstoffanteil bezogen, werden glei-che Teilumsatzraten erwartet, da bei jedem Zwischenschritt ein mol Sauerstoff abge-baut wird (Beim nicht betrachteten Umsatz von NO werden nur 0,5 mol Sauerstoff ab-gebaut). Dies sollte versuchstechnisch nachgewiesen werden.



Bild 12: Sauerstoffumsatz bei der Denitrifikation

- 2) Bei der Etablierung einer N₂O-Denitrifikation im Teilstrom ist unter realen Betriebsbe-dingungen davon auszugehen, dass für die Denitrifikanten keine optimalen Randbe-dingungen vorliegen. Deshalb wurde in Laborversuchen untersucht, wie sich Kohlen-stoffmangel, geringe Sauerstoffkonzentrationen und das Vorhandensein mehrerer Stickstoffsubstrate auf die Teilumsatzraten auswirkt.

Als Vergleichsgröße für die beschriebenen Untersuchungen wurden zuerst Umsatzraten der betrachteten Teilprozesse unter optimalen Randbedingungen ermittelt. Informationen zum Versuchsaufbau und zur Versuchsdurchführung können dem Anhang A entnommen werden.

4.2 Umsatzraten unter optimalen Randbedingungen

Unter optimalen Randbedingungen wurden die in Tabelle 7 und Bild 13 zusammengefassten Umsatzraten nach BEIER ET AL. (2017) ermittelt.

Tabelle 7: mittlere Umsatzraten der Teilprozesse der heterotropen Denitrifikation unter optimalen Randbedingungen (in Klammern: 95%-Konfidenzintervall)

	N-bezogene Umsatzrate		O-bezogene Umsatzrate	
	[mg N/g oTS/h]	[% v. NO ₃ -R]	[mg N/g oTS/h]	[% v. NO ₃ -R]
NO ₃ -N (n = 12)	3,85 (3,47 – 4,23)	100	4,40 (3,97 – 4,84)	100
NO ₂ -N (n = 7)	3,85 (3,24 – 4,47)	100	4,40 (3,70 – 5,11)	100
N ₂ O-N (n = 10)	7,20 (5,48 – 8,91)	187	4,11 (3,13 – 5,09)	93

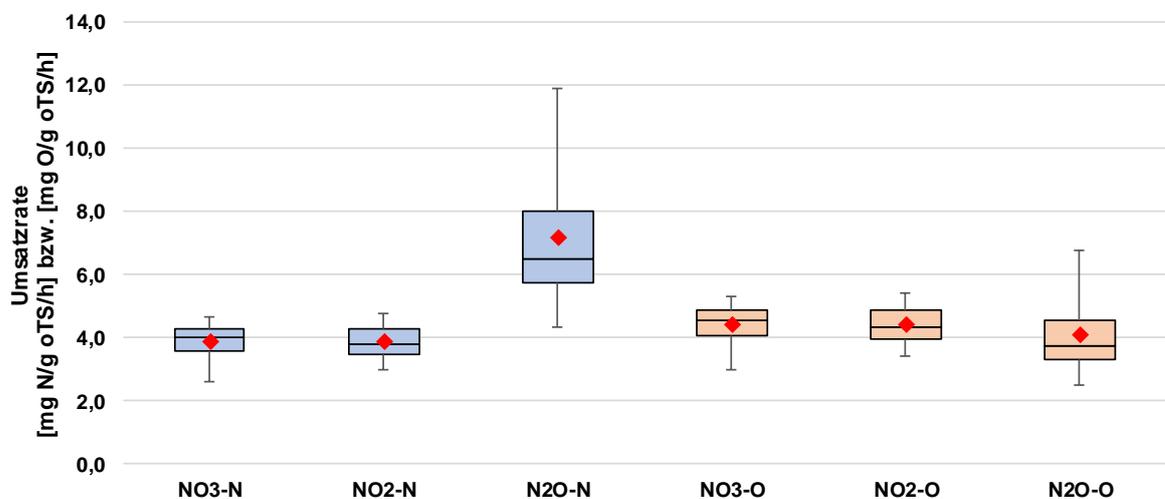


Bild 13: Umsatzraten der Teilprozesse der heterotropen Denitrifikation unter optimalen Randbedingungen

Die auf N bezogenen Umsatzraten der Nitrat- und Nitritreduktion liegen in der gleichen Größenordnung und weisen über die einzelnen Versuche vergleichsweise geringe Schwankungen auf; die N-bezogene N₂O-Umsatzrate ist in den hier vorgestellten Versuchen ca. doppelt so hoch wie die Nitrit- und Nitratumsatzrate. Dies deckt sich in etwa mit den in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnissen von BEIER ET AL. (2017) und WICHT UND KAYSER (1994). Insgesamt wurden aber in der Literatur auch andere Verhältnisse zwischen den Umsatzraten ermittelt (PAN ET AL., 2013; RIBERA-GUARDIA ET AL., 2014; PAN ET AL., 2012; WICHT UND KAYSER, 1994), sodass unter Angabe aller Daten eine große Spannweite festzustellen ist. Die meisten in der Literatur aufgeführten absoluten Umsatzraten liegen deutlich über den in der obenstehenden Tabelle aufgeführten ermittelten Werten. Als Ursache wird eine mangelnde Adaption der Mikroorganismen an die gewählten Versuchsrandbedingungen (synthetisches Abwasser, Acetat als C-Quelle...) sowie die Art des verwendeten Belebtschlammes angenommen.

Bei sämtlichen Versuchen zur Bestimmung der Nitratumsatzrate akkumulierte aufgrund einer im Mittel 24-prozentigen Hemmung der Nitritumsatzrate zeitweise Nitrit (2,5 – 8,6 mg NO₂-N/l

bzw. 12 – 31 % der NO₃-N-Startkonzentration), das jedoch nach Abschluss der Nitratreduktion ebenfalls abgebaut wurde. Dieser Effekt wurde auch in anderen Nitratumsatzversuchen im diskontinuierlichen Batchverfahren beobachtet (BEIER ET AL., 2017; RIBERA-GUARDIA ET AL., 2014). BEIER ET AL. (2017) führen die Hemmung der Nitritumsatzrate auf eine fehlende Adaption der Biomasse an synthetisches Abwasser zurück; in kontinuierlichen Denitrifikationsversuchen wurde dieser Effekt nicht festgestellt.

Eine (geringfügige) Lachgasakkumulation wurde nur bei einem Versuchsansatz am 13.02.2020 (Nitritdosierung) zu Beginn des Versuchs festgestellt. Das gebildete N₂O wurde jedoch abgebaut, bevor das Nitrit vollständig umgesetzt wurde. Bei diesem Versuch wurde ebenfalls die geringste NO₂-N-Umsatzrate unter optimalen Randbedingungen bestimmt. Am darauffolgenden Tag wurde der Versuch unter denselben Randbedingungen mit der gleichen Biomasse wiederholt; es akkumulierte kein N₂O. Folglich wird eine HNO₂-Hemmung als Ursache ausgeschlossen. Auch die in allen Versuchen erfolgte plötzliche C-Zugabe bei Versuchsbeginn kommt als Ursache nicht infrage. Es wird vermutet, dass ein unbekannter einmaliger Effekt (z. B. Vorbehandlung/ Lagerung des Schlammes) zu einer temporären Hemmung der NO₂- und N₂O-Reduktion führte; dabei unterschritt die N₂O-Umsatzrate die NO₂-Umsatzrate.

Mit Blick auf die Sauerstoff-bezogenen Umsatzraten ergeben sich wie erwartet ähnliche Umsatzraten der einzelnen Teilprozesse (Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha < 5\%$; alle drei möglichen Kombinationen der Umsatzraten gegeneinander getestet). Die Umsatzraten legen die Interpretation nahe, dass die Denitrifikanten keines der Stickstoffsubstrate als Sauerstoff-Quelle präferieren. Jedoch enthalten Nitrat und Nitrit jeweils nur ein mol N, während ein mol N₂O zwei mol N enthält (Aus einem mol NO₃-N bzw. NO₂-N werden folglich 0,5 mol N₂O-N gebildet). Somit muss die N-bezogene N₂O-Umsatzrate doppelt so hoch wie die Nitrit- bzw. Nitratumsatzrate sein. Dieses Verhältnis der Prozessraten ergab sich auch in den durchgeführten Versuchen und erklärt, warum unter optimalen Randbedingungen kein N₂O akkumuliert.

Insgesamt bestätigen die durchgeführten Versuche, dass unter optimalen Randbedingungen während der Denitrifikation kein N₂O akkumuliert, da die N₂O-Reduktion der Teilprozess mit der höchsten Umsatzrate ist. Im Mittel konnten die stöchiometrisch zu erwartenden Verhältnisse zwischen den Umsatzraten in den Versuchen erreicht werden.

4.2.1 CSB-Bedarf unter optimalen Randbedingungen

Wie Tabelle 8 verdeutlicht, zeigen die Versuchsdaten zu den CSB/N- bzw. CSB/O-Umsatzverhältnissen relativ hohe Schwankungen (und somit große Konfidenzintervalle). Dies wird unter anderem auf die vergleichsweise hohe Ungenauigkeit der CSB-Küvettestests (im Verhältnis zur Konzentrationsänderung durch den CSB-Abbau) zurückgeführt. Insbesondere bei den Versuchen zur N₂O-Reduktion konnten aufgrund der teilweise sehr kurzen Versuchsdauer nur wenige CSB-Analysen durchgeführt werden, sodass die Identifikation von Ausreißern bei der

gemessenen CSB-Konzentration schwierig ist. Außerdem macht sich bei der kurzen Versuchsdauer ein CSB-Mehrumsatz durch Rest-O₂ zu Versuchsbeginn stärker bemerkbar als bei längerer Versuchsdauer. In einigen Versuchen wurde zudem kein ATH dosiert, was ebenfalls in einem erhöhten CSB-Umsatz resultierte. Diese Versuche wurden bei der Auswertung nicht betrachtet.

Die Umsatzverhältnisse der Teilprozesse wurden durch Subtraktion des Umsatzverhältnisses vom nachfolgenden Teilprozess berechnet (Nitrat: CSB/NO₃-N - CSB/NO₂-N; Nitrit: CSB/NO₂-N - CSB/N₂O-N).

Tabelle 8: mittlere CSB/N- und CSB/O Umsatzverhältnisse (in Klammern: 95%-Konfidenzintervalle)

	CSB/N	Teilprozess	CSB/O
	Gesamt		Gesamt
NO ₃ -N	6,32 (4,60 – 8,03)	2,41	1,86 (1,37 – 2,36)
NO ₂ -N	3,91 (2,60 – 5,22)	2,96	1,71 (1,16 – 2,27)
N ₂ O-N	0,95 (0,54 – 1,36)	0,95	1,66 (0,97 – 2,36)

Der CSB-Bedarf für den vollständigen Umsatz des jeweiligen Stickstoffsubstrats zu N₂ ist bei der Dosierung von Nitrat am höchsten und bei der Dosierung von N₂O am geringsten. In der Tendenz ergeben sich ähnliche auf N bezogene CSB-Bedarfe für die Teilprozesse der Nitrit- und Nitratreduktion; der CSB-Bedarf für den N₂O-Umsatz ist geringer.

Für das auf Sauerstoff bezogene Umsatzverhältnis wird ein Wert von 2 erwartet, da der CSB in der Einheit „mg O₂/l“ angegeben wird (hier: mg O/l). Dieser theoretische Wert wird hier im Mittel unterschritten. Es wurden jedoch sehr ähnliche CSB/O-Umsatzverhältnisse für die verschiedenen Teilprozesse ermittelt.

4.2.2 HNO₂-Hemmung

Zur Ermittlung der HNO₂-N-Konzentration, ab der N₂O akkumuliert, wurden die Versuche herangezogen, in denen N₂O akkumulierte und anschließend wieder abgebaut wurde. Es wird jeweils die HNO₂-N-Konzentration herangezogen die vorlag, als die N₂O-Konzentration ihr Maximum erreichte (Hochpunkt, Steigung = 0). Zu diesem Zeitpunkt akkumuliert kein weiteres N₂O; die N₂O-Umsatzrate entspricht der NO₂-Umsatzrate.

Das Vorgehen wird anhand Bild 14 verdeutlicht. Es zeigt den Verlauf der N₂O-N-, NO₂-N- und HNO₂-N-Konzentration in einem Versuch, bei dem es zu einer N₂O-Akkumulation kam. Nach Unterschreiten einer HNO₂-Konzentration von 0,29 µg HNO₂-N/l nach ca. 60 min setzt der Abbau des gebildeten N₂O ein.

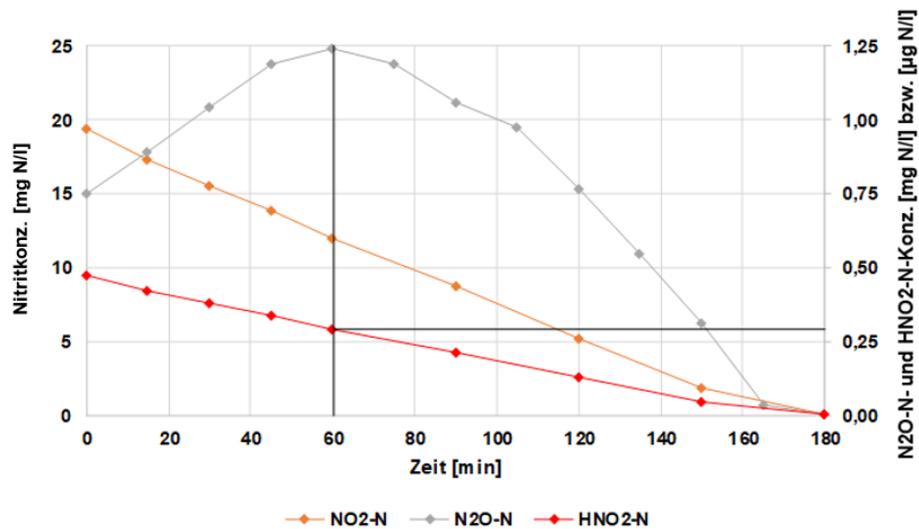


Bild 14: Beispierversuch N₂O-Akkumulation – nach 60 Minuten wird die maximale N₂O-Konzentration erreicht; zu diesem Zeitpunkt entspricht die N₂O-Umsatzrate der NO₂-Umsatzrate

Wie Bild 15 verdeutlicht, liegt die HNO₂-N-Konzentration, ab der N₂O akkumuliert, im Mittel bei 0,5 µg HNO₂-N/l (95%-Konfidenzintervall: 0,28 – 0,73 µg HNO₂-N/l) und damit niedriger als die Konzentration, die von BEIER ET AL. (2017) bzw. VOGEL (2018) ermittelt wurde. Aufgrund der geringen Versuchszahlen sind die Werte eher als Tendenzen und nicht als absolute Grenzkonzentration einzuordnen, da auch relativ hohe Schwankungen bei Einzelansätzen festgestellt wurden.

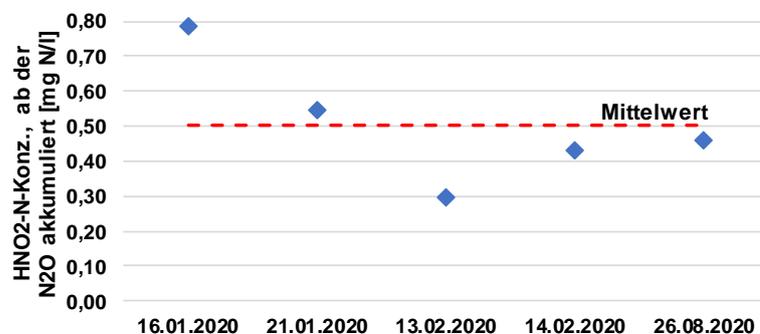


Bild 15: HNO₂-N-Konzentration, ab der N₂O akkumuliert

Bei weiteren Versuchen unter gleichen Randbedingungen (21 °C, pH = 8, Nitritdosierung, 20 mg NO₂-N/l) kam es nicht zu einer N₂O-Akkumulation. Ursache kann die in diesen Versuchsansätzen ggf. leicht veränderte Einstellung des pH-Wertes sein (der pH-Wert wurde händisch über Säuren- und Laugendosierung geregelt); so kann eine Zu- oder Abnahme des pH-Wertes um 0,1 bereits zu einer Veränderung der HNO₂-N-Konzentration um 0,1 µg HNO₂-N/l führen. Da die Versuche unter Randbedingungen durchgeführt wurden, unter denen es gerade zu einer N₂O-Akkumulation kommt, also das gebildete N₂O anschließend bei noch vergleichsweise hohen Nitritkonzentrationen abgebaut wird, kann eine Veränderung von 0,1 µg HNO₂-N/l durchaus einen Einfluss ausüben.

4.2.3 Dosierung mehrerer Stickstoffsubstrate (Konkurrenzreaktion)

Mit Blick auf die praktische Umsetzung einer N₂O-Denitrifikation als Maßnahme zur Reduzierung der N₂O-Emissionen ist zu erwarten, dass üblicherweise nicht nur N₂O, sondern auch Nitrit oder Nitrat als Substrat für die Denitrifikanten zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund wurde untersucht, wie sich die N₂O-Reduktion in Konkurrenz zur Nitrit- bzw. Nitratreduktion verhält, wenn Kohlenstoff in nicht limitierender Menge vorhanden ist. Die Ergebnisse dieser Versuche, in denen neben N₂O auch noch ein anderes Stickstoffsubstrat dosiert wurde, sind in Bild 16 dargestellt.

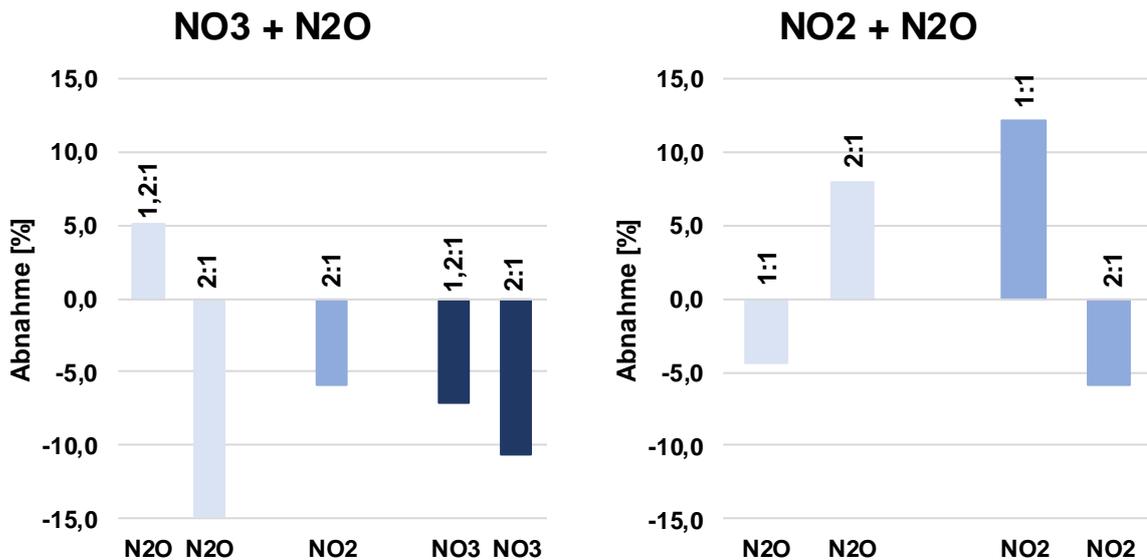


Bild 16: Prozentuale Abnahme der Teilumsatzraten bei Dosierung mehrerer Stickstoffsubstrate in Abhängigkeit des Verhältnisses NO₃-N:N₂O-N bzw. NO₂-N:N₂O-N zu Versuchsbeginn

Grundsätzlich kann keine starke Abnahme der einzelnen Umsatzraten durch andere Stickstoffkomponenten beobachtet werden (Mittelwert der Umsatzraten entspricht jeweiligem Erwartungswert, Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha < 5\%$). Die im obigen Bild dargestellten Schwankungen liegen innerhalb des Rahmens für Messungenauigkeiten.

In den Versuchen, in denen Nitrat und N₂O dosiert wurden, konnte eine temporäre Nitritakkumulation beobachtet werden. Auch hier wurden jedoch keine ausgeprägten Unterschiede zu den Versuchen, in denen nur Nitrat zugegeben wurde, festgestellt.

Zusammenfassend konnte in den im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Versuchen bei ausreichender CSB-Verfügbarkeit kein Einfluss des CSB/N-Verhältnisses auf die N₂O-Abbauleistung festgestellt werden.

4.2.4 Kohlenstoffmangel (Elektronendonatormangel)

Zur Untersuchung des Einflusses begrenzter C-Verfügbarkeit auf die N₂O-Umsatzrate wurden Batchversuche mit einem angestrebten CSB_{abb}/N-Verhältnis $\leq 1,5$ durchgeführt. Um sicherzustellen, dass mit Beginn des Batchversuchs im Schlamm kein gut abbaubarer CSB mehr vorhanden ist, wurde der Belebtschlamm vor Versuchsbeginn belüftet. Die in den einzelnen Versuchen vor der Dosierung gemessenen unterschiedlichen CSB_{fil}-Konzentrationen haben damit keinen Einfluss auf die CSB-Verfügbarkeit, die durch die dosierte CSB-Menge dominiert wird, sondern ist vermutlich auf die vergleichsweise hohe Messgenauigkeit der verwendeten CSB-Küvettentests sowie auf Schwankungen des inertten CSB im Schlamm-Wasser-Gemisch zurückzuführen.

Insgesamt wurden drei Versuche zur Untersuchung der Auswirkungen eines C-Mangels durchgeführt. Die auf die Umsatzraten unter optimalen Randbedingungen bezogenen prozentualen Abnahmen der Umsatzraten sind für diese Versuche in Bild 17 dargestellt.

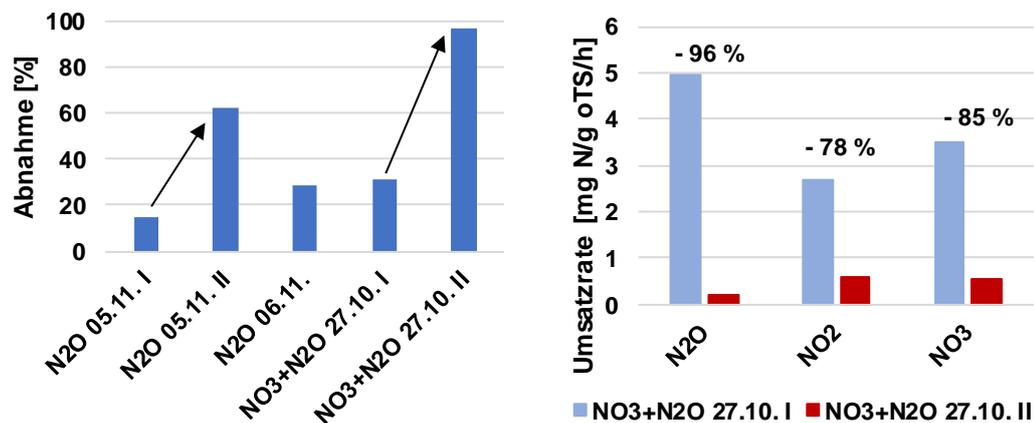


Bild 17: Prozentuale Abnahme der N₂O-Umsatzrate bei C-Mangel (links) sowie Teilumsatzraten der heterotrophen Denitrifikation mit und ohne C-Verfügbarkeit (rechts)

Am 27.10. und 05.11. wurde während des Versuchs eine sprunghafte Reduzierung der N₂O-Umsatzrate beobachtet, die am 06.11. (gleicher Ansatz wie am 05.11.) nicht auftrat. Es wird angenommen, dass die Reduzierung der Umsatzrate den Zeitpunkt markiert, zu dem der abbaubare Kohlenstoff aufgebraucht ist. Die Umsatzrate verringerte sich um 77 bzw. 96 %. Am 06.11. wurde dieser Effekt nicht beobachtet; es ist anzunehmen, dass die dosierte N₂O-Menge zu gering war, sodass die vollständige Reduktion des Lachgases bereits vor der Unterschreitung der kritischen CSB_{abb}-Konzentration erfolgte. Der Ansatz vom 27.10. enthielt neben N₂O auch NO₃ wodurch bei weiterhin niedrigem CSB/N-Verhältnis < 4 durch die erhöhte N-Dosierung auch ein höherer Gesamt-C-Umsatz stattfindet. Wie beschrieben wurde auch hier die plötzliche Reduzierung der Teilumsatzraten beobachtet. Die N₂O-Umsatzrate war jedoch im Vergleich zu den unter optimalen Randbedingungen ermittelten Teilumsatzraten am stärksten gesunken (31 %), was ggf. auf die in dieser Versuchsphase beobachtete Nitrit-Akkumulation

oder auf eine zusätzliche N₂O-Bildung, die hier als reduzierte Abbaurrate erkennbar ist, zurückzuführen ist. Die gegen Versuchsende (kritischer C-Mangel; rote Balken in Bild 17 rechts) beobachtete plötzliche Reduzierung der Umsatzraten betrifft alle Teilschritte, wobei wie dargestellt die N₂O-Reduktion davon am stärksten betroffen ist.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ein C-Mangel die N₂O-Umsatzrate zwar signifikant verlangsamt, jedoch weiterhin ein Abbau stattfinden kann. Eine N₂O-Akkumulation tritt nur dann auf, wenn mehrere N-Substrate vorhanden sind und die C-Verfügbarkeit stark limitiert ist bzw. gegen Null strebt. Dann wird mehr N₂O gebildet als abgebaut werden kann.

4.2.5 Vorhandensein von Sauerstoff (Konkurrenzreaktion)

Es wurden acht Versuche durchgeführt, bei denen das Untersuchungsziel auf der Beurteilung der Wirkung von Sauerstoff auf die Teilprozesse der Denitrifikation (Bezugsgröße sind die in Kapitel 4.2 ermittelten Umsatzraten unter optimalen Randbedingungen) lag. Außerdem sollte überprüft werden, ob es bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen zu einer Akkumulation von N₂O kommt. Durch ATH-Zugabe wurde ein Einfluss von ammonium- oder nitritoxidierenden Bakterien verhindert; zudem war stets ausreichend C-Substrat vorhanden. Es wurden zwei verschiedene O₂-Niveaus (0,35 – 0,50 mg/l und < 0,1 mg/l) untersucht; die bei diesen Versuchen ermittelten Reduzierungen der Nitrit- bzw. Nitratumsatzraten (im Vergleich zu den Umsatzraten unter optimalen Milieubedingungen) sind in Bild 18 zusammengefasst.

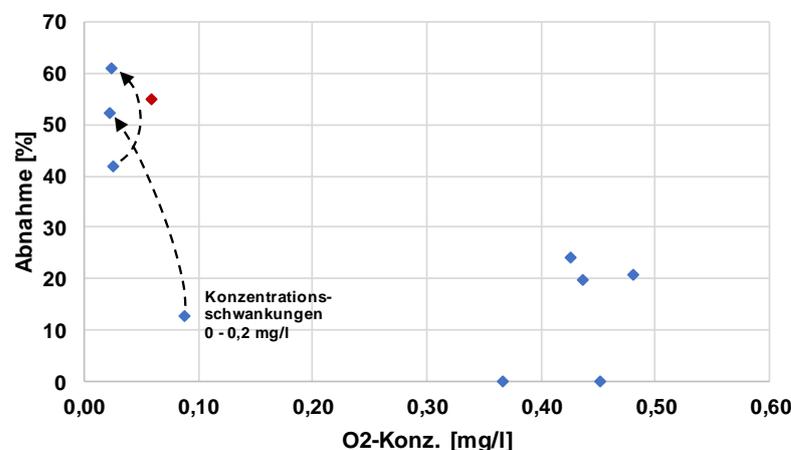


Bild 18: Reduzierung der Nitritumsatzrate (blau) und Nitratumsatzrate (rot) in Abhängigkeit der mittleren O₂-Konzentration (gestrichelte Pfeile: prozentuale Reduzierung im gleichen Versuch ermittelt)

In beiden Versuchen mit Nitritdosierung und einer O₂-Konzentration < 0,1 mg O₂/l wurde nach 60 Minuten eine plötzliche Abnahme der Umsatzrate um 33 % bzw. 45 % festgestellt, sodass beide Bereiche separat betrachtet werden müssen. Für den ersten Bereich zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden durchgeführten Versuchen. So wurde in einem Versuch eine Reduzierung der NO₂-Umsatzrate um 13 % beobachtet; im anderen Versuch betrug die Reduzierung 42 %. Im zweiten Versuchsteil lag der Rückgang bei 61 bzw. 52 %.

Im Sauerstoffbereich von 0,35 – 0,5 mg/l wurde in zwei Versuchen keine Verringerung der Umsatzrate festgestellt – diese Untersuchungsergebnisse wurden als unplausibel bewertet und deshalb nicht weiter zur Modellanpassung herangezogen. In den herangezogenen Versuchen mit höheren O₂-Konzentrationen war die Umsatzrate um 20 – 24 % reduziert. Es zeigte sich, dass die zur Berechnung der O₂-bedingten Abnahme der Umsatzraten erforderlichen Umsatzraten unter optimalen Randbedingungen versuchsspezifisch durch Einstellen anoxischer Milieubedingungen zu Beginn des Versuchs bestimmt werden sollten. Im Versuchsansatz mit Nitratdosierung wurde dementsprechend die Belüftung erst nach 35 Minuten eingeschaltet, sodass zunächst zu Versuchsbeginn optimale Randbedingungen für die Denitrifikation vorlagen (resultierende NO₃-Umsatzrate 4,1 mg N/G oTS/h). Nach Einstellen einer Sauerstoffkonzentration von im Mittel 0,06 mg O₂/l wurde eine Abnahme der Umsatzrate um 55 % beobachtet; ähnliche prozentuale Reduzierungen wurden auch für die NO₂-Umsatzrate bei O₂-Konzentrationen < 0,1 mg/l ermittelt (2. Versuchsteil).

Insgesamt scheinen schon geringe O₂-Konzentrationen mit einer deutlichen Abnahme aller Teilumsatzraten der Denitrifikation verbunden zu sein. Überraschend sind die Ergebnisse in den höheren Konzentrationsbereichen - es wäre zu erwarten gewesen, dass die Hemmung umso höher ausfällt, je höher die O₂-Konzentration ist.

N₂O akkumulierte in vier Versuchen, die alle im höheren O₂-Konzentrationsbereich durchgeführt wurden. Dabei muss beachtet werden, dass zwei Effekte parallel auftreten, zum einen die O₂-bedingte Abnahme der N-Umsatzraten aller Teilprozesse der Denitrifikation und zum anderen die Hemmung der N₂O-Reduktion durch HNO₂. Zur Trennung beider Prozesse wird auch hier jeweils der Hochpunkt der N₂O-Konzentration (Steigung = 0) betrachtet¹; zu diesem Zeitpunkt akkumuliert kein weiteres N₂O; die N₂O-Umsatzrate entspricht der NO₂-Umsatzrate.

Zur Einordnung der Ergebnisse ist anzumerken, dass der Einfluss des Sauerstoffs aufgrund der in dieser Versuchsreihe ermittelten, im Vergleich zu den Ansätzen von ZHOU ET AL. (2008) geringeren kritischen HNO₂-Konzentration (vgl. Kapitel 4.2.2), bei der Auswertung eher unterschätzt und der Einfluss der salpetrigen Säure eher überschätzt wird.

Die ermittelte Abnahme der N₂O-Reduktionsrate in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration ist in Bild 19 dargestellt.

¹ Vorgehen bei der Auswertung: Zunächst wurde die prozentuale Gesamthemmung der N₂O-Umsatzrate mithilfe der in Kapitel 4.2 ermittelten Umsatzrate unter optimalen Randbedingungen ermittelt. Anschließend wurde der Anteil der HNO₂-Hemmung in Abhängigkeit der zum Zeitpunkt des Hochpunktes gemessenen HNO₂-Konzentration mithilfe der Beziehung nach ZHOU ET AL. 2008 abgeschätzt; die darüber hinausgehende Reduzierung der N₂O-Umsatzrate wird dem Einfluss des Sauerstoffs zugeordnet.

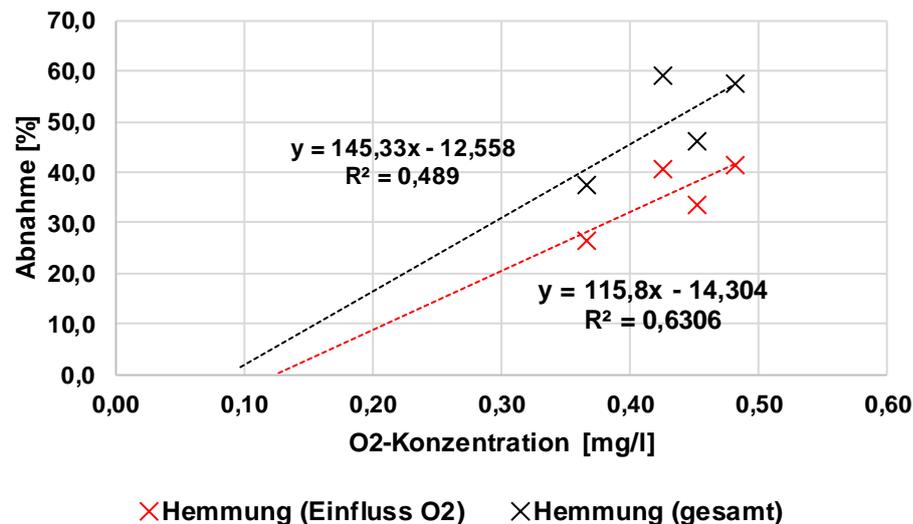


Bild 19: Hemmung der N₂O-Reduktion in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration

In den Versuchen mit Sauerstoffkonzentrationen < 0,1 mg/l (vgl. Bild 18) wurde der in Bild 19 dargestellte Trend bestätigt – es wurde keine nennenswerte N₂O-Akkumulation bei O₂-Konzentrationen < 0,1 mg/l beobachtet. Dies zeigt, dass die N₂O-Umsatzrate noch stärker als die Nitrat- bzw. Nitritumsatzrate gehemmt ist. Außerdem kam es in einem Versuch trotz höherer O₂-Konzentration nicht zu einer Akkumulation von N₂O, da eine geringere NO₂-Startkonzentration gewählt wurde und somit der hemmende Einfluss des HNO₂ geringer ausfiel.

Zusammenfassend kann also ein begünstigender Einfluss hoher O₂-Konzentrationen (> 0,12 mg/l) auf die N₂O-Akkumulation festgestellt werden; die N₂O-Reduktion wird stärker als die NO₂-Reduktion benachteiligt. Dabei spielt außerdem eine parallele Hemmwirkung durch HNO₂ eine wesentliche Rolle. Je nach eingestellter O₂-Konzentration können hier schon deutlich geringere HNO₂-Konzentrationen als in Kapitel 4.2.2 ermittelt mit einer Akkumulation von N₂O verbunden sein (hier 0,16 – 0,27 µg HNO₂-N/l). Dabei sinkt der Grenzwert der HNO₂-Konzentration, ab dem eine N₂O-Akkumulation auftritt, mit steigender Sauerstoffkonzentration. In allen Versuchen konnte das gebildete N₂O jedoch nach Unterschreiten der hemmend wirkenden HNO₂-Konzentration abgebaut werden.

5 Betriebsergebnisse blasenfreier Sauerstoffeintrag (DiMeR)

5.1 Ergebnisse der Klarwassertests und Variantenauswahl für Versuchsbetrieb

Im Rahmen der vor dem Versuchsbetrieb durchgeführten Klarwassertests wurde zunächst ein Prototyp einer Speece-Cone-Einheit entwickelt und in die halbtechnische Versuchsanlage integriert (Bild 10, Beschreibung siehe Kap. 2.2.3.1). In Klarwassertest konnte mit dem Speece-

Cone eine Sauerstoffsättigung von bis zu 92% erreicht werden. Die Klarwassertests der Gesamteinheit, mit Verwendung der internen Rezirkulation als Wasserstrom, haben jedoch gezeigt, dass aufgrund der Nutzung von Luftsauerstoff und der Kreislaufführung des Wassers aus der Nitrifikation eine Anreicherung von Stickstoff innerhalb des Kegels stattfindet, wodurch sich eine Gasphase ausbildet und der Wasserstand innerhalb des Kegels absinkt. Hierdurch kann ein blasenfreier Sauerstoffeintrag in die Nitrifikationsreaktoren nicht gewährleistet werden. Eine Lösung des Problems könnte in der Nutzung eines Ablassventils in der Gasphase des Kegels liegen. Dies muss allerdings automatisiert erfolgen, da sonst ein autarker Betrieb der Anlage nicht möglich ist und ein hoher Personalaufwand notwendig wäre.

Um dennoch einen blasenfreien Sauerstoffeintrag zu gewährleisten und die halbertechnische Anlage entsprechend der Anlagenauslegung und des Inbetriebnahmekonzeptes betreiben zu können, wurde als alternative Begasungseinheit eine Belüftersäule eingesetzt (Bild 10). Messungen haben gezeigt, dass mit dieser Begasungseinheit eine Sauerstoffsättigung des Rezirkulationsstroms von bis zu 72% möglich ist. Somit kann eine O_2 -Befruchtung von $0,16 \text{ kg } O_2/d$ in den Reaktor sichergestellt werden, was ca. 70 % der Bemessungsvorgaben entspricht.

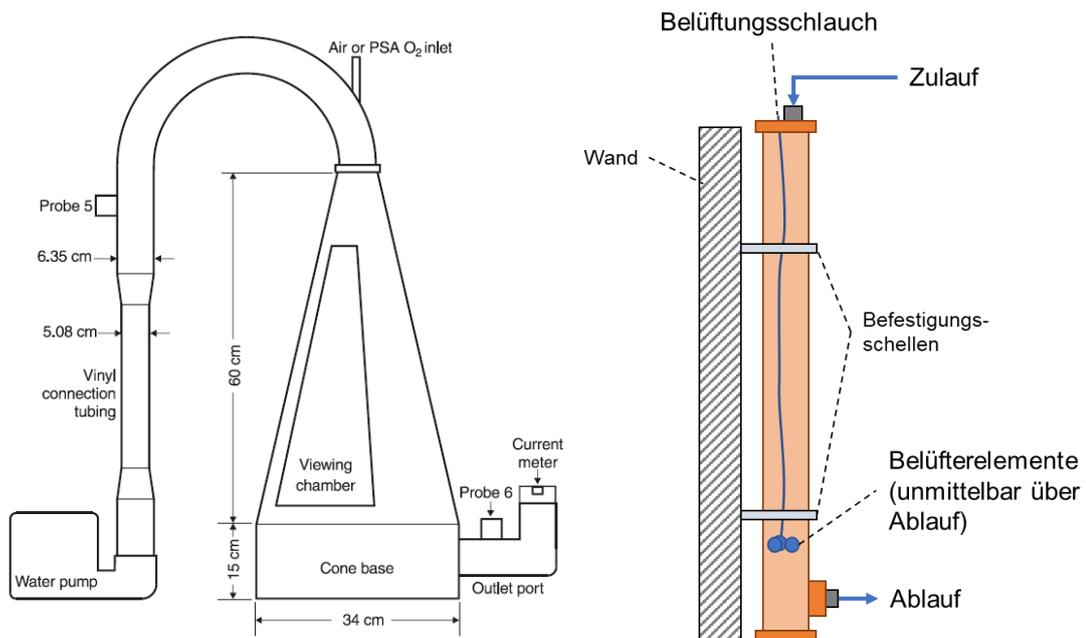


Bild 20: Schematische Darstellung eines Speece-Cones (ASHLEY ET AL., 2008) (links) und schematische Darstellung der Belüftersäule (rechts)

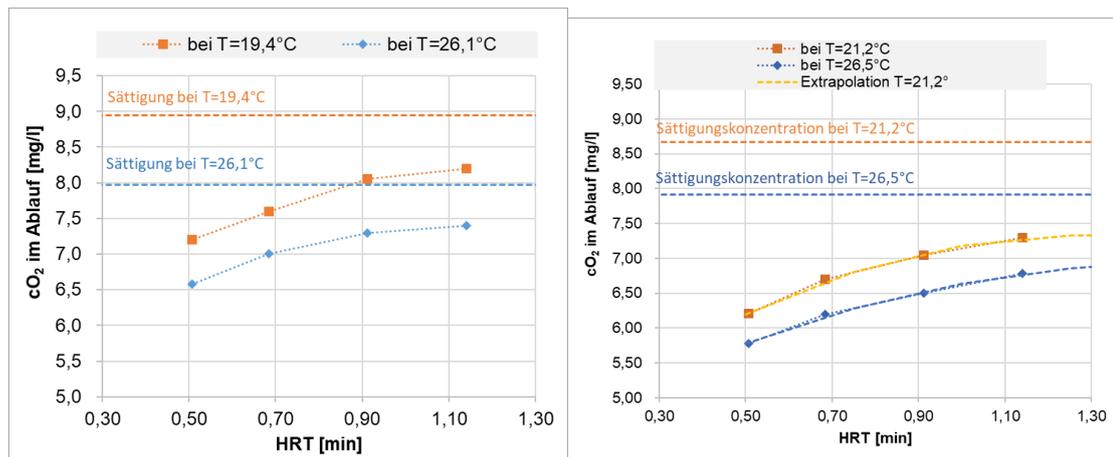


Bild 21: O₂-Ablaufkonzentration in Abhängigkeit der HRT innerhalb der externen Belüfter mit Speece-Cone (links) und mit Belüftersäule (rechts)

Für die Belüftersäule wurde durch die Bestimmung einer Trendlinie die maximal erreichbare O₂-Konzentration in dem gegebenen System bestimmt. Das Bestimmtheitsmaß liegt dabei > 0,99.

5.2 Ergebnisse im Versuchsbetrieb

Im Versuchsbetrieb hat sich gezeigt, dass die O₂-Konzentrationen im Ablauf der Belüftersäule, entsprechend den Ergebnissen der Klarwassertests (Kapitel 5.1) nicht erreicht wurden. Grund hierfür ist, dass die im Rezirkulationsstrom enthaltenen suspendierte Biomasse bereits innerhalb der Belüftersäule Sauerstoff zehrt. Dies bestätigen auch die Modellierungsergebnisse. Um die gewünschte hohe Sauerstoffkonzentration mittels Rezirkulationsstrom zu gewährleisten, müsste die Biomasse mittels Zwischenklärung aus dem Wasserstrom entfernt werden, was allerdings in Anbetracht der hohen Volumenströme nicht realisierbar ist. Auf die oxidierte Stickstofffracht hat der Ort der Oxidation keinen Einfluss. Über modelltechnische Berechnung (s.u.) kann gezeigt werden, dass dieser Effekt in der großtechnischen Umsetzung in der Größe nicht auftritt.

Bei einer höheren Abwassertemperatur (schlechterer Übergang), höheren Belastung (erhöhter Bedarf) oder höheren O₂-Sollkonzentration konnte mit dem System in der Halbtechnik keine ausreichende O₂-Versorgung gewährleistet werden, da die notwendige Sättigungskonzentration selbst bei einer überdimensionierten Luftzufuhr rate nicht erreicht wird. Dies wäre ggf. unter Einsatz von Reinsauerstoff möglich, wobei auch in diesem Fall eine im Vergleich zu einer direkten Belüftung erheblich höhere Gasvolumenstromrate notwendig wäre. Da ein stabiler Versuchsbetrieb mittels indirekter Belüftung nicht gewährleistet werden konnte, wurde die Anlage im weiteren Verlauf mittels direkter Belüftung innerhalb der Reaktoren betrieben.

5.2.1 Verifizierung der Ergebnisse zum Sauerstoffeintrag durch Modellierung

Zur Verifizierung der Versuchsergebnisse zur blasenfreien Belüftung wurde ein Modell der Versuchsanlage erstellt, mit dem der Anlagenbetrieb sowohl mit direkter Belüftung innerhalb des Reaktors als auch mit indirekter Belüftung mittels Belüftungssäule abgebildet werden kann. Zur Abschätzung der biologischen Umsatzprozesse wurde das vom ifak in SIMBA# bereitgestellte Belebtschlammmodell verwendet. Dieses wurde im Rahmen des NoNitriNox Projektes zur Abbildung der Deammonifikation entwickelt und verifiziert und enthält ausgehend vom ASM3 mit der Parametrierung nach Hochschulgruppe Simulation (ALEX ET AL., 2015) die Erweiterungen um eine zweistufige Nitrifikation nach KAELIN ET AL. (2009), mit einer AOB-Denitrifikation und einer dreistufigen Denitrifikation nach HOUWELING ET AL. (2011) sowie den Anammox-Prozess nach MATTEI ET AL. (2015) und die Kopplung mit einem physikalischen Blasenmodell, das besonders auf den Sauerstoffeintrag und Gasaustrag fokussiert.

Mit dem Modell wurde der Sauerstoffeintrag für die direkte und indirekte Belüftung berechnet, sowohl unter Verwendung des Rezirkulationsstroms als auch mit einem Klarwasservolumenstrom als O₂-Anreicherungsmedium.

Die Modellierungsergebnisse zeigen, dass bei einer klaren Trennung von biologischem Reaktor (Oxidation Schmutzfracht) und externem Belüftungsreaktor bei indirekter Belüftung geringere Luftmengen als die im Betrieb ermittelten notwendig sind (entspricht dem Klarwasserversuch). Aufgrund der hydraulischen Situation in der halbtechnischen Anlage (überproportionaler Rezirkulationsstrom) findet auch ein wesentlicher Anteil der Oxidation ungewollt in dem Belüftungsreaktor statt, wodurch die benötigten Belüftungsraten zur Erreichung der gewünschten hohen O₂-Konzentrationen erhöht werden müssen (Ausgleich der Zehrung). Über modelltechnische Berechnung (s.u.) kann gezeigt werden, dass dieser Effekt in der großtechnischen Umsetzung in der Größe nicht auftritt. Außerdem wurde festgestellt, dass bei Verwendung des Rezirkulationsstroms als O₂-Anreicherungsmedium

- eine maximale O₂-Sollkonzentration im Biofilmreaktor von 0,3 mg/l erreicht werden kann und die O₂-Befrachtung über die Belüftungssäule entsprechend der temperaturabhängigen O₂-Sättigungskonzentration im Ablauf der Belüftersäule limitiert ist.
- aufgrund der höheren angestrebten O₂-Konzentration ein deutlich höherer Luftvolumenstrom für die indirekte Belüftung erforderlich ist als für die direkte Belüftung. Hintergrund: Bei der direkten Belüftung muss weniger Luft eingetragen werden, um eine bestimmte O₂-Sollkonzentration im Reaktor einzustellen, wohingegen im Ablauf der Belüftungssäule immer die deutlich höhere und temperaturabhängige Sättigungskonzentration eingestellt werden muss.

In Bild 22 sind die Modellansätze und Simulationsergebnisse der Szenarien dargestellt.

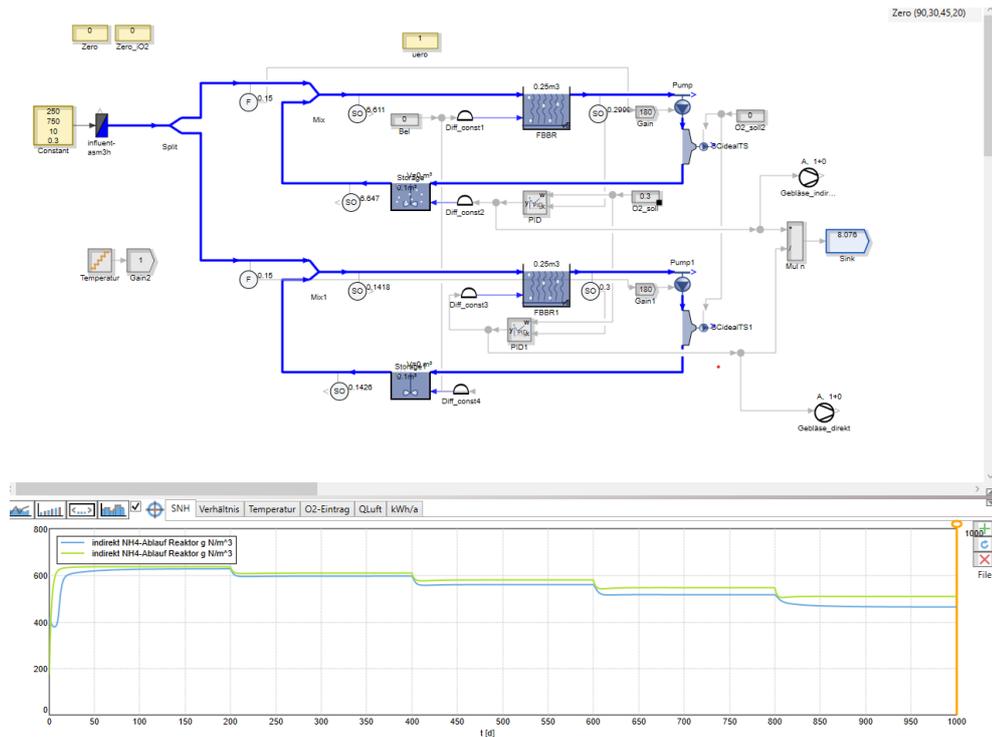


Bild 22: O₂-Konzentration entlang der Wasserlinie und NH₄-Ablaufkonzentration bei einer O₂-Sollkonzentration von 0,3 mg/l (mit Rezirkulationsstrom)

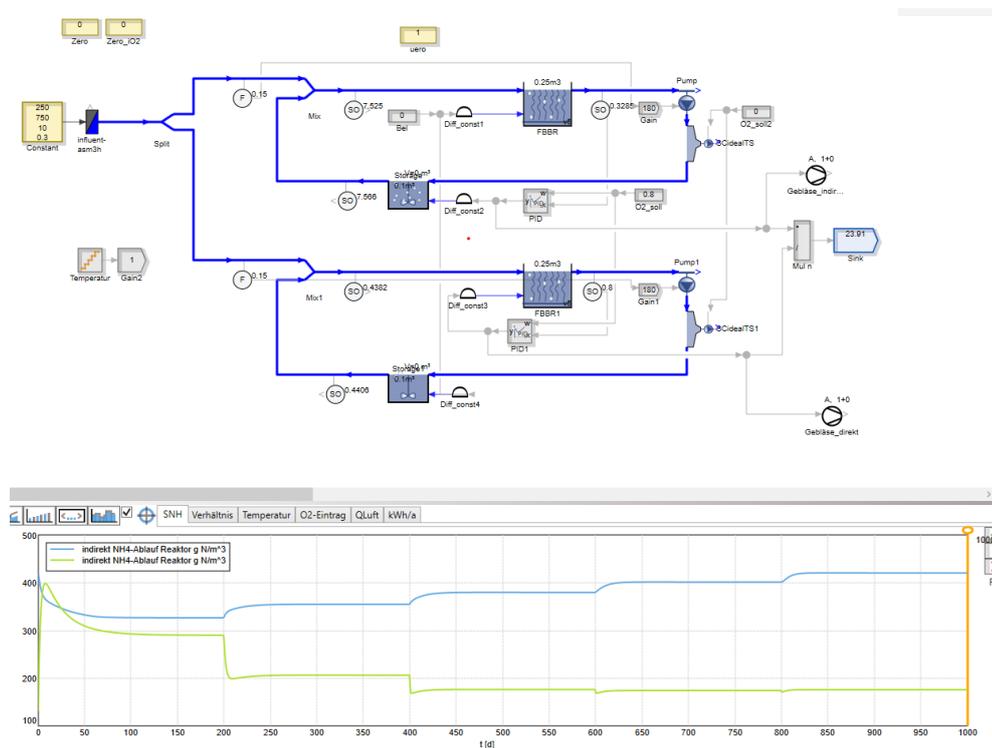


Bild 23: O₂-Konzentration entlang der Wasserlinie und NH₄-Ablaufkonzentration bei einer O₂-Sollkonzentration von 0,8 mg/l (mit Rezirkulationsstrom) → Der O₂-Sollwert bei indirekter Belüftung wird nicht erreicht, da in der Belüftersäule keine Sättigung mehr erreicht werden kann – der maximale O₂-Eintrag des Systems ist erreicht.

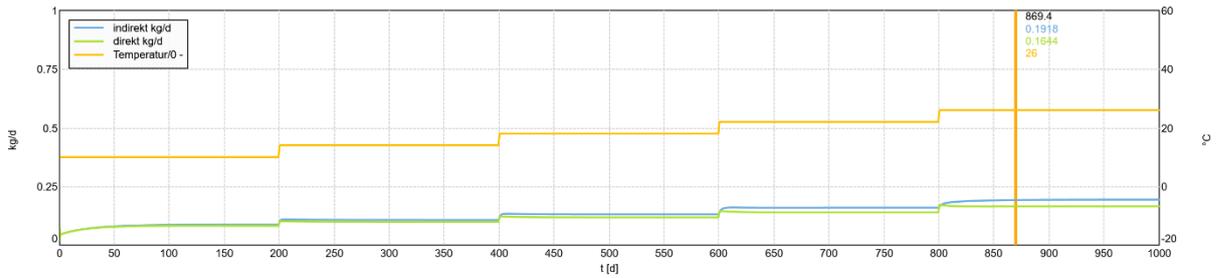


Bild 24: O₂-Eintrag mit Rezirkulationsstrom und O₂-Sollkonzentration im Reaktor von = 0,3 mg/l

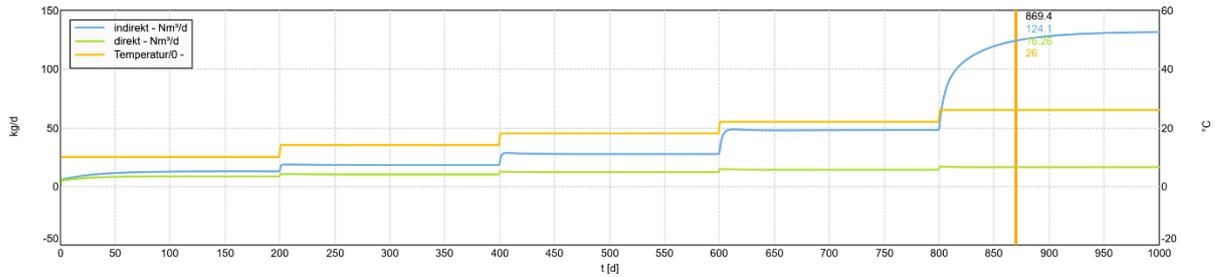


Bild 25: Luftvolumenstrom mit Rezirkulationsstrom und O₂-Sollkonzentration im Reaktor von 0,3 mg/l

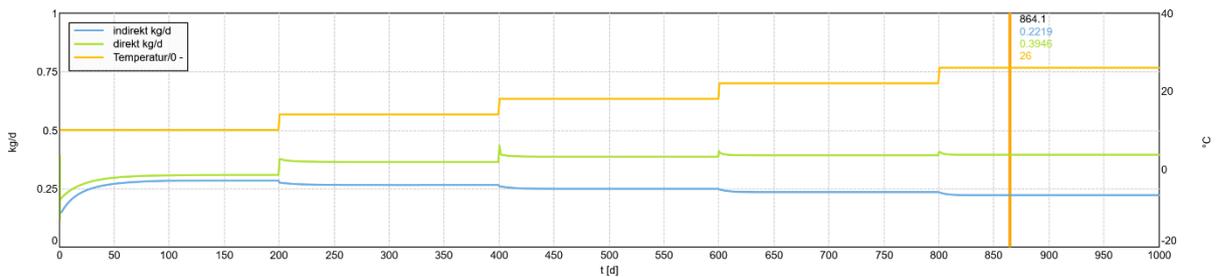


Bild 26: O₂-Eintrag mit Rezirkulationsstrom und O₂-Sollkonzentration im Reaktor von = 0,8 mg/l

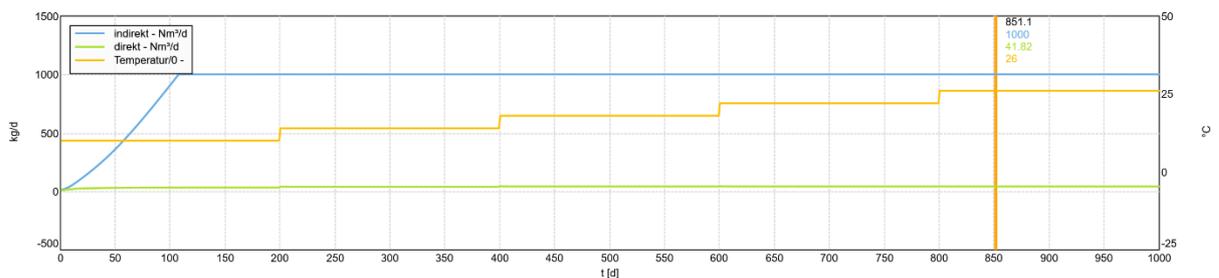


Bild 27: Luftvolumenstrom mit Rezirkulationsstrom und O₂-Sollkonzentration im Reaktor von 0,8 mg/l → O₂-Sättigung im Sättiger ist erreicht; mehr O₂ geht nicht in Lösung, O₂-Sollkonzentration im Reaktor wird nicht erreicht (maximal 0,33 mg/l)

Als Vergleich wurde der Zustand eines vollständigen Verbrauchs des O₂ im Bioreaktor im Modell durch einen externen Klarwasserstrom abgebildet. Dieser führt im Zulauf zur externen Sättigung kein O₂ mit sich.

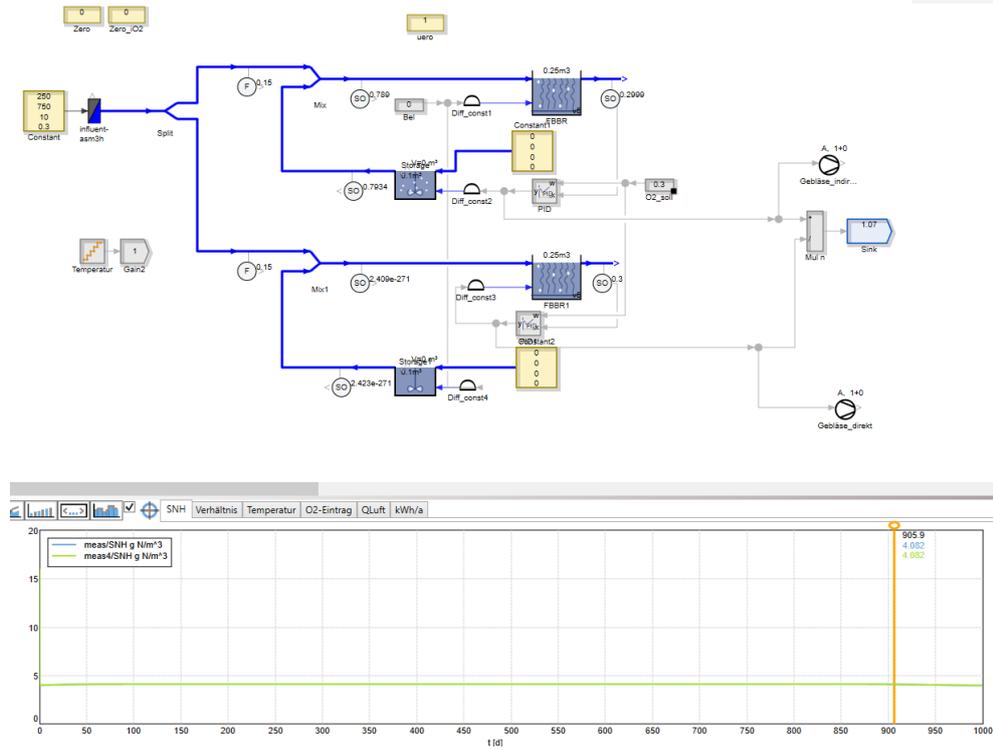


Bild 28: O₂-Konzentration entlang der Wasserlinie und NH₄-Ablaufkonzentration bei einer O₂-Sollkonzentration von 0,3 mg/l und vollständigem O₂-Abbau

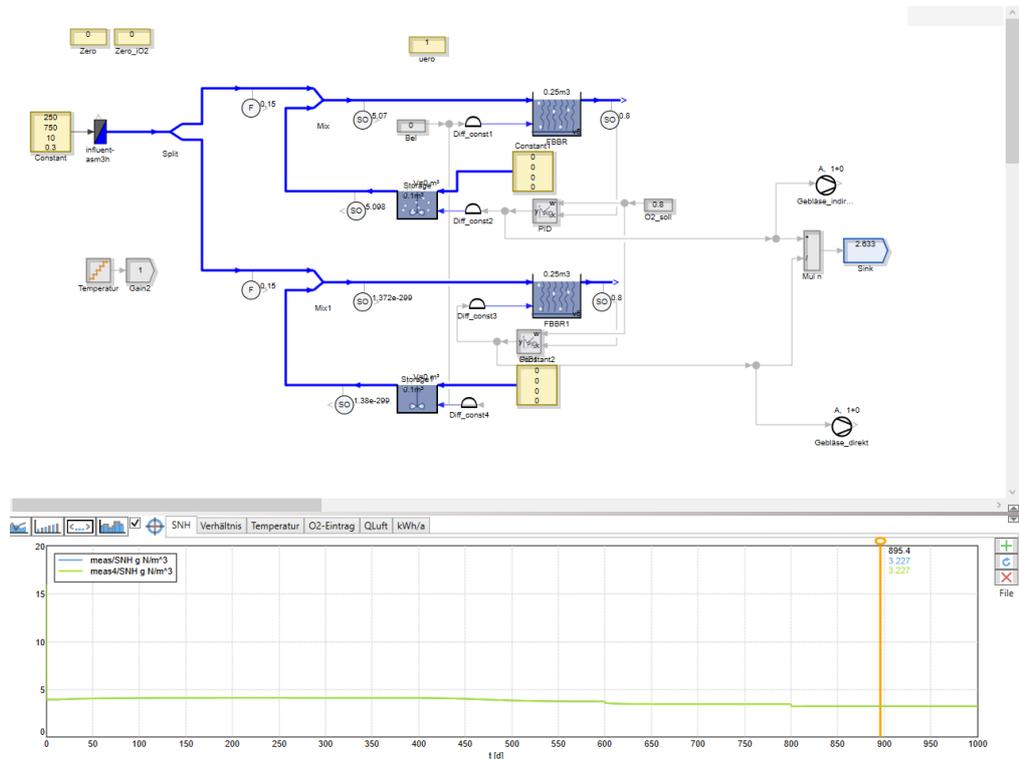


Bild 29: O₂-Konzentration entlang der Wasserlinie und NH₄-Ablaufkonzentration bei einer O₂-Sollkonzentration von 0,8 mg/l und vollständigem O₂-Abbau

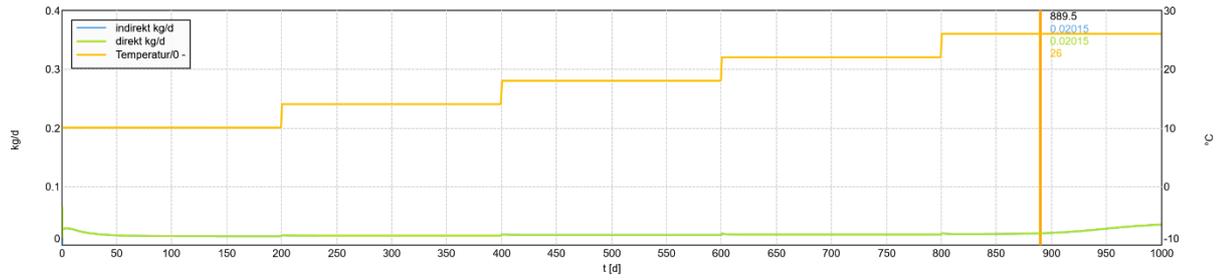


Bild 30: O₂-Eintrag mit externem Belüftungsreaktor (O₂-Sollkonzentration = 0,3 mg/l)

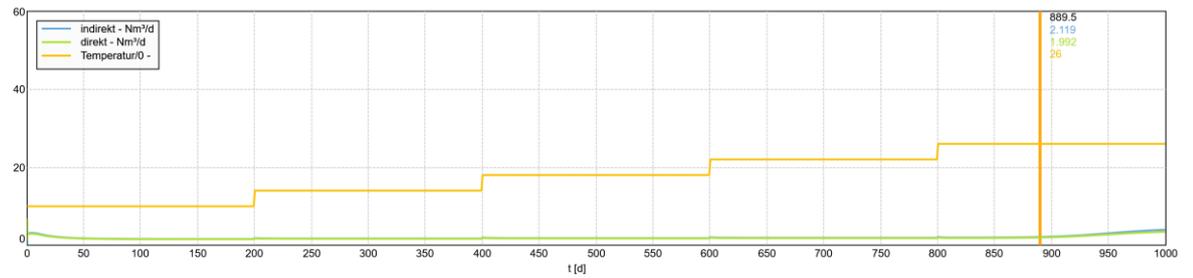


Bild 31: Rezirkulationsrate mit externem Belüftungsreaktor (O₂-Sollkonzentration = 0,3 mg/l)

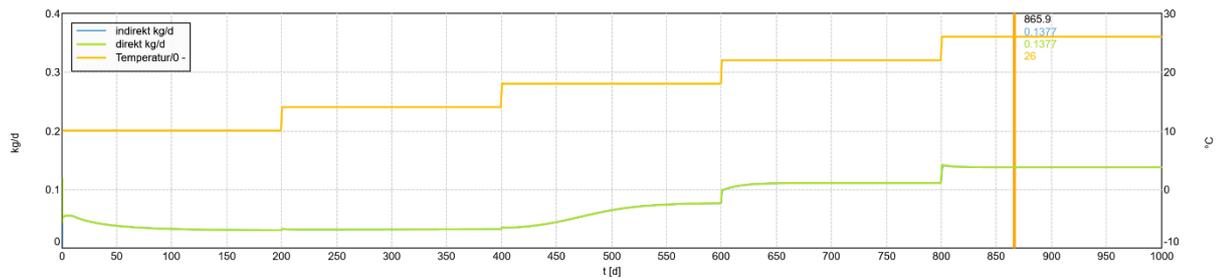


Bild 32: O₂-Eintrag mit externem Belüftungsreaktor (O₂-Sollkonzentration = 0,8 mg/l)

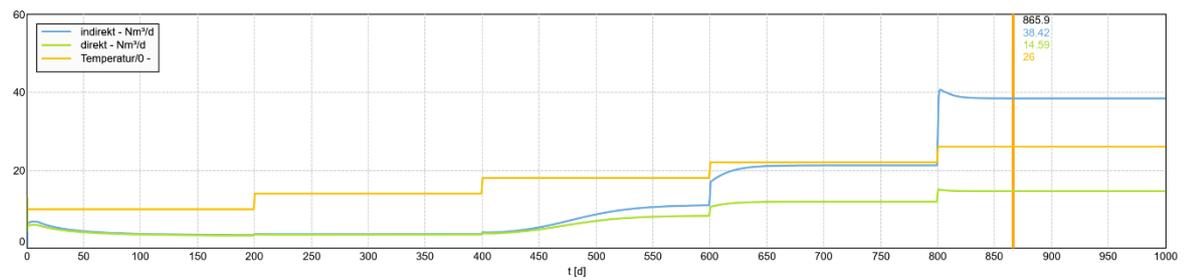


Bild 33: Rezirkulationsrate mit externem Belüftungsreaktor (O₂-Sollkonzentration = 0,8 mg/l)

5.2.2 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse zur externen Belüftung können wie folgt zusammengefasst werden:

- Es wurde eine Belüftersäule eingesetzt, da der Speece-Cone nicht wie geplant betrieben werden konnte. Bei technischen Anpassungen (Ablassventil und/ oder Einsatz von Reinsauerstoff) kann diese Lösung aber wieder in Betracht gezogen werden. Aufgrund von Problemen mit dem Speece-Cone (vgl. Kapitel 5.1) kam im kontinuierlichen Versuchsbetrieb nur die Belüftersäule für die indirekte Belüftung und blasenfreie Sauerstoffversorgung der Reaktoren zum Einsatz.
- Für den blasenfreien Eintrag sind sehr hohe Wasserströme notwendig.
- Für eine indirekte Belüftung ist ein höherer Luftvolumenstrom notwendig als für eine direkte Belüftung, wobei das Verhältnis indirekt/ direkt abhängig ist von
 - der Belastung: Verhältnis nimmt mit höherer Belastung zu (exponentiell)
 - der Temperatur: Verhältnis nimmt mit höherer Temperatur zu (exponentiell)
 - der O₂-Sollkonzentration im Reaktor: Verhältnis nimmt mit höherer Konzentration zu (exponentiell)

Mit steigender angestrebter O₂-Ablaufkonzentrationen der indirekten Belüftung steigt der benötigte Luftvolumenstrom (sinkende Übergangseffizienz) wodurch Energieverbrauch und Kosten steigen. Reduziert man die O₂-Sollkonzentration, muss der Wasserstrom zur Einbringung der benötigten O₂-Fracht entsprechend erhöht werden.

5.3 Bewertung der Sauerstoffeintragssysteme

Für die beiden untersuchten technischen Möglichkeiten eines blasenfreien O₂-Eintrags durch Rezirkulation wurden die maximalen Sauerstoff-Eintragsfrachten ermittelt. Für den Speece-Cone und die Belüftersäule sind die eingetragenen O₂-Frachten dabei in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate berechnet und angegeben.

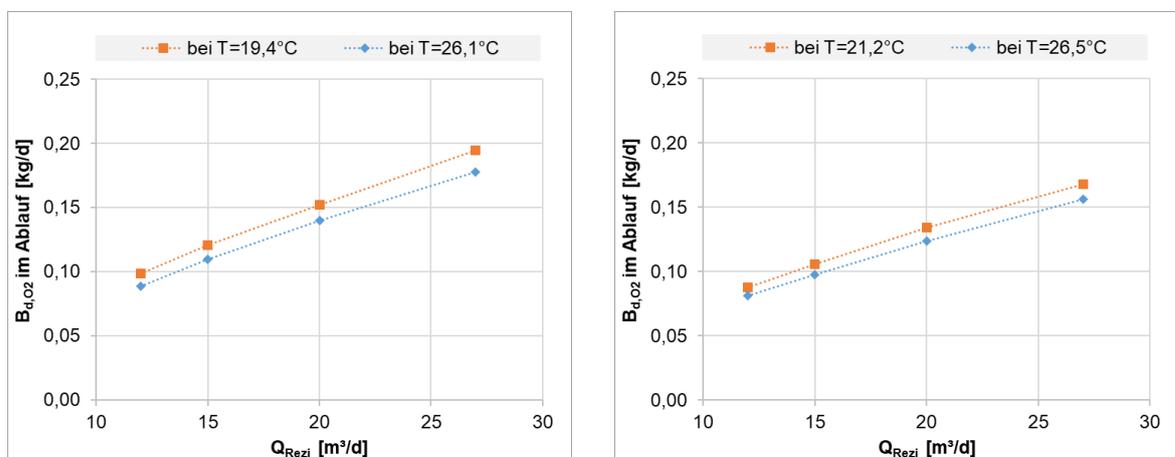


Bild 34: O₂-Eintragsfracht (indirekt) in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate mit Speece-Cone (links) und Begasungssäule (rechts)

Die Effizienz des O₂-Eintragungssystems ist abhängig von der erreichten O₂-Konzentration im Ablauf der externen Begasungseinheit, welche beim Speece-Cone etwa 6 % oberhalb der Begasungssäule liegt. Diese Ergebnisse dienen als Grundlage für die Bewertung der Umsetzungsmöglichkeiten, vor allem in Hinblick auf den CO₂-Footprint.

Tabelle 9: Energiebedarf aus externer Belüftung

Säule	Einheit	Extrapoliert bei Maximum	Versuch				Für O ₂ -Sättigung
Prozesswasser							
cNH ₄ -N	mg/l	750,00	750,00	750,00	750,00	750,00	
partielle Nitritation							
Spez. O ₂ -Bedarf	mg O ₂ /mgNH ₄ oxi	3,41	3,41	3,41	3,41	3,41	
Anteil NH ₄ -Oxi	%	56,52	56,52	56,52	56,52	56,52	
O₂-Bedarf							
cO ₂	mg O ₂ / L zu	1.445,54	1.445,54	1.445,54	1.445,54	1.445,54	
Betriebsparameter Nitritation							
Temperatur	°C	26,50	26,50	26,50	26,50	26,50	
Soll O ₂	mg/l	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	
Betriebsparameter externe Belüftung							
cO ₂ Rezi	mg/l	7,00	6,79	6,50	6,20	7,92	
cO ₂ -Nutzbar	mg/l	6,50	6,29	6,00	5,70	7,42	
Rezirate erf.	l Rezi/l Zulauf	222	230	241	254	195	
mit HRT	min	1,14	1,14	0,91	0,68	3,00	
Belüfter							
	cO ₂ Rezi [mg/L]:	7,00	6,79	6,50	6,20	7,92	
E Belüfter	kWh/ L rezi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	kWh/m ³ Zulauf	9,23	9,51	9,94	10,42	8,16	
	kWh/kg Nred	5,26	5,42	5,66	5,94	4,65	
Rezirkulation							
	cO ₂ Rezi [mg/L]:	7,00	6,79	6,50	6,20	7,92	
Spez E Pumpe	kWh/(m ³ m ³)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Förderhöhe	m	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	
Rezirate erf.	l Rezi/l Zulauf	222,39	229,82	240,92	253,60	194,82	
E Pumpe	kWh/m ³ Zulauf	1,50	1,55	1,63	1,71	1,32	
	kWh/kg Nred	0,86	0,88	0,93	0,98	0,75	
E und CO₂							
	cO ₂ Rezi [mg/L]:	7,00	6,79	6,50	6,20	7,92	
E Bedarf Belüftung Nitritation							
E Belüfter	kWh/m ³ Zul	9,23	9,51	9,94	10,42	8,16	
E Pumpe	kWh/m ³ Zul	1,50	1,55	1,63	1,71	1,32	
E Gesamt	kg kWh/m ³ Zul	10,73	11,06	11,56	12,13	9,47	
	kWh/kg Nred	6,12	6,31	6,59	6,91	5,40	

Es zeigt sich, dass sich die notwendige Pumpenenergie über die betrachteten O₂-Konzentrationen nur geringfügig ändert. Wesentlichen Einfluss auf den Gesamtenergieverbrauch hat somit die hydraulische Aufenthaltszeit, da diese den erreichbaren O₂-Gehalt im Rezirkulationswasserstrom bestimmt. Hierbei wirkt sich eine lange Aufenthaltszeit positiv aus. Dies bedeutet, dass bei ausreichender HRT der Rezirkulationsstrom reduziert werden kann. Es lässt sich somit schlussfolgern: Je höher der Sollwert im Belüftungsreaktor ist, umso energieeffizienter ist das Gesamtsystem, da die Rezirkulationsstrom durch den erhöhten O₂-Eintrag reduziert wird.

Für die Auslegung der externen Belüftung kann zusammengefasst werden:

- 1) Bei vorgegebener Belüftungsreaktorgröße ist die maximale O_2 -Konzentration anzustreben, da die Aufenthaltszeit limitierend ist.
- 2) Kann das Belüftungsvolumen frei gewählt werden, so bringt eine $HRT > 1,6$ min keine weiteren Vorteile in Hinblick auf die Effizienz des O_2 -Eintrags. Bei dieser Auslegung beträgt die notwendig Rezykulationsrate für einen O_2 -Gehalt im Bioreaktor von 0,5 mg/l und den Zielwert von $O_2 = 7$ mg/l im Ablauf des Belüftungsreaktors, das 222-fache des Zulaufs.
- 3) Die Berechnung des zusätzlich notwendigen Reaktorvolumens für die Belüftung erfolgt in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung unter Abschnitt 8.4.1. Für die Idealauslegung der externen Belüftung sind ca. 24% des Bioreaktorvolumens notwendig.

6 Betriebsergebnisse Deammonifikation im Biofilm (ISAH)

6.1 Zulaufzusammensetzung

Die Reaktoren wurden mit Schlammwasser aus der Kammerfilterpresse der Kläranlage Hannover-Gümmerwald beschickt. Da die verfügbare Wassermenge aufgrund der Transportlogistik auf 2 m³/Woche (Betrieb der Anlage auf der Kläranlage Hannover-Herrenhausen) beschränkt war, wurde die Vorlage ab Oktober 2020 mittels Ammoniumchloridlösung aufgestockt, um aus betrieblichen Gründen ausgefallene Lieferungen auszugleichen bzw. ab November 2020 den höheren Bedarf durch den vierstraßigen Betrieb zu decken. Ab März 2021 wurde zudem zusätzlich Natron zugegeben, um die Säurekapazität des zugeführten Brauchwassers auf für Schlammwasser übliche Werte anzuheben. Die angestrebten Zielkonzentrationen orientierten sich an der Zusammensetzung des Schlammwassers der KA Hannover-Gümmerwald. Das Abwasser wurde vor der Einleitung in die Versuchsanlage gefiltert (100 µm), um ein Zusetzen von Schläuchen und Leitungen zu verhindern.

Bild 35 zeigt die durchschnittliche Zulaufzusammensetzung sowie die NH_4 -N-, CSB- und SK-Zulaufkonzentrationen über die Betriebszeit. Es ist ersichtlich, dass im Zulauf vernachlässigbare Nitrit- und Nitratfrachten enthalten sind. Die hohen Schwankungen der NH_4 -N-, CSB- und SK-Zulaufkonzentrationen sind neben betriebsbedingten Gründen (wechselnder Kammerfilterpressenbetrieb) auch auf die Aufstockung der Vorlage mit Brauchwasser, Ammoniumchlorid und Natron zurückzuführen. Durch die Dosierung von Ammoniumchlorid kam es zeitweise auch zu hohen Cl-Konzentrationen (> 5.000 mg/l).

Parameter	Wert
NH ₄ -N	742,8 (143,0) mg N/l
NO ₂ -N	1,5 (1,8) mg N/l
NO ₃ -N	1,7 (1,6) mg N/l
CSB	251,2 (101) mg CSB/l
SK	30,2 (8,6) mmol/l
CSB/N	0,34 (0,12)
CSB _{fil} /CSB	0,86 (0,19)

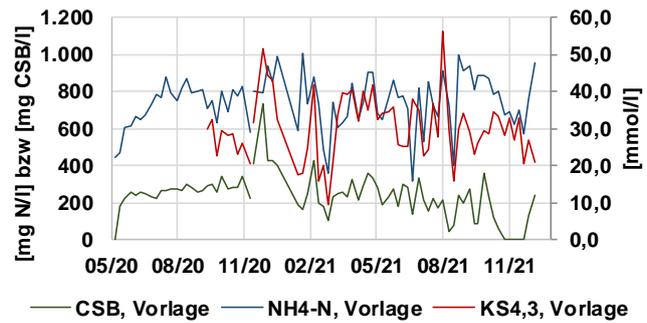


Bild 35: Zulaufzusammensetzung (Mittelwerte und Standardabweichung) sowie zeitlicher Verlauf der NH₄-N-, CSB- und SK-Zulaufkonzentrationen

Das Abwasser ist durch für Prozesswässer aus der Schlammbehandlung typische geringe CSB/N-Verhältnisse charakterisiert. Dabei liegt der überwiegende Anteil des CSB in gelöster Form vor, da das Abwasser vor Befüllung der Vorlage filtriert wurde. Zur Bewertung der Verfügbarkeit des CSB für die Denitrifikation wurde ein Denitrifikationsbatchversuch (Nitratdosierung) durchgeführt (vgl. auch Kapitel 4). Dabei wurde aufgrund des Kohlenstoffmangels im Vergleich zu der unter optimalen Randbedingungen (Acetat als C-Quelle) ermittelten Nitratumsatzrate (vgl. Kapitel 4.2) eine Abnahme der Rate um 37 % beobachtet; eine N₂O-Akkumulation wurde jedoch nicht festgestellt. Bei der Bewertung der Denitrifikationskapazität ist die endogene Atmung zu berücksichtigen.

6.2 Inbetriebnahme Biofilmreaktoren

Es wurden zwei verschiedene Inbetriebnahmestrategien erprobt:

1. Inbetriebnahme des Biofilms ohne Animpfen in separaten Behältern, Beschickung mit Schlammwasser
2. Animpfen durch Einhängen in eine großtechnische Prozesswasserbehandlung (für ca. 20 Wochen)

Beide Inbetriebnahmestrategien waren erfolgreich und können in der Großtechnik gleichwertig eingesetzt werden. Bei Strategie 1 konnte im Nitritionsreaktor bei einer Zulaufkonzentration von 300 – 400 mg NH₄-N/l und einer Abwassertemperatur von 10 - 20 °C nach 60 Tagen eine stabile Nitrat- (> 100 mg NO₃-N/l) und Nitritbildung (< 10 mg NO₂-N/l) erreicht werden. Durch Umstellung auf intermittierende Belüftung konnte anschließend die gewünschte Nitritbildung induziert werden. Im Anammox-Reaktor wurde ohne zusätzliches Animpfen nach 180 Tagen eine deutliche Abnahme der Nitritkonzentration (< 5 mg NO₂-N/l) sowie eine Zunahme des Ammoniumumsatzes festgestellt, sodass sechs Monate als Inbetriebnahmezeit angesetzt werden können. Die in der großtechnischen Anlage angeimpften Racks (Strategie 2) erreichten direkt nach dem Umsetzen in die Versuchsanlage eine hohe Nitrifikationsleistung (> 100 mg NO₂-N/l) bzw. einen stabilen Anammox-Umsatz. Die Inbetriebnahme musste allerdings vor

Erreichen des angestrebten Raumumsatzes coronabedingt unterbrochen werden (siehe unten).

Gerade für Festbettsysteme ist ein externes Aufwachsen meist nicht möglich. Die Versuche zeigen, dass sich hieraus für die Nitrifikation keine Nachteile ergeben und in zwei Monaten ein stabiler Betrieb erreicht werden kann. Für die Inbetriebnahme der Anammox-Reaktoren ist ein deutlich längerer Zeitraum einzuplanen. Allerdings bestätigte sich auch, dass mit fortschreitender Betriebszeit und damit zunehmender Biofilmdicke selbst in kontinuierlich belüfteten Reaktoren anaerobe Ammoniumoxidierer einwachsen, wenn die Voraussetzung einer Nitritbildung gegeben ist, und sich die Biofilmsysteme in der Regel zu einstufigen Deammonifikationssystemen wandeln (siehe z. B. ROSENWINKEL ET AL., 2004). Aufgrund des deutlich einfacheren und robust steuerbaren Betriebs wird empfohlen für die Inbetriebnahme und die ersten Betriebsmonate einen belüfteten und einen unbelüfteten Reaktor zu betreiben (zweistufig) und dann mit einwachsenden Anammox-Bakterien und zunehmendem Umsatz auf Intervallbelüftung und damit einstufigen Parallel- oder Reihenbetrieb umzustellen. Dabei ist zur NH_4 -Bereitstellung in der zweiten Stufe ein Bypass um die erste Stufe vorzusehen. Die Intervallbelüftung unterstützt und stabilisiert dabei auch die Unterdrückung der Nitratbildung.

6.3 Allgemeine Informationen zum Anlagenbetrieb

Es sind zwei Projektphasen zu unterscheiden:

Projektphase 1: zweistraßiger Betrieb einer zweistufigen Deammonifikation; Reaktoren R1/Nitri_BF und R2/AMX1_BF sowie R3/Nitri_BF und R4/AMX2_BF in Reihe geschaltet

Projektphase 2: Entkopplung der Reaktoren im November 2020, vierstraßiger Betrieb

- R1/Deam_BF, HRT<: einstufige Deammonifikation (Biofilm mit HRT<1d)
- R2/ Deam_BF, HRT>: einstufige Deammonifikation (Biofilm mit HRT>1,5d)
- R3/Deam_SBR: einstufige Deammonifikation (SBR, Flocken)
- R4/Nitri_BF: Nitritation (Biofilm)

Die Identifikation des dominierenden biologischen Prozesses erfolgte für jede Betriebswoche schematisiert unter Berücksichtigung der Parameter (SK-Umsatz, NH_4 -N-Umsatz, NO_3 -N- und NO_2 -N-Bildung) zur Bewertung der bakteriellen Aktivität. Zur Abschätzung der maximalen Oxidationskapazität wurde ein SK-Verbrauch bei der Nitritation von 0,14 mol SK/g NH_4 -N angenommen. Außerdem wurde das stöchiometrische Verhältnis zwischen NO_2 -N-Umsatz und NH_4 -N-Umsatz bei der anaeroben Ammoniumoxidation von 1,32 angesetzt. Die aufgestellten Regeln zur Prozessidentifikation sind Tabelle 10 zu entnehmen.

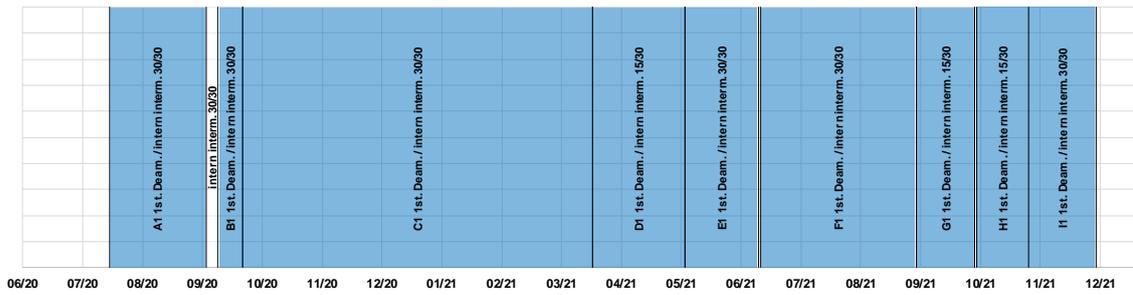


Bild 36 Betriebsphasen Reaktor R1/Nitri_BF bzw. R1/Deam_BF,HRT< (blau: 1st. Deammonifikation; rot: Nitritation; grün: Nitrifikation; gelb: Anammox; weiß: Prozessidentifikation nicht möglich)

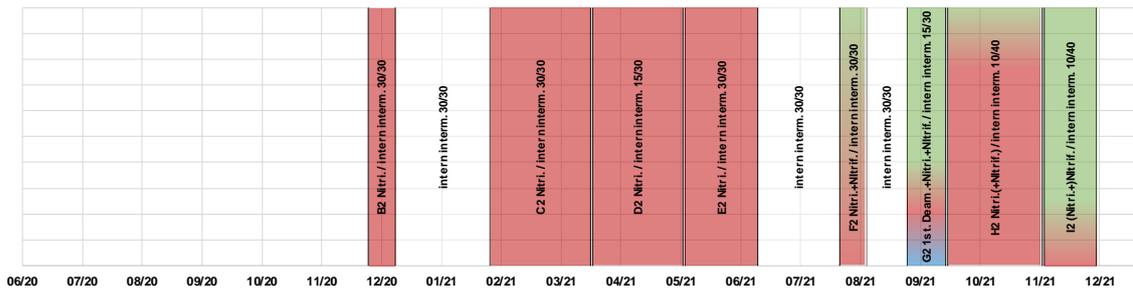


Bild 37: Betriebsphasen Reaktor R2/AMX1 bzw. R3/Deam_SBR (blau: 1st. Deammonifikation; rot: Nitritation; grün: Nitrifikation; gelb: Anammox; weiß: Prozessidentifikation nicht möglich)

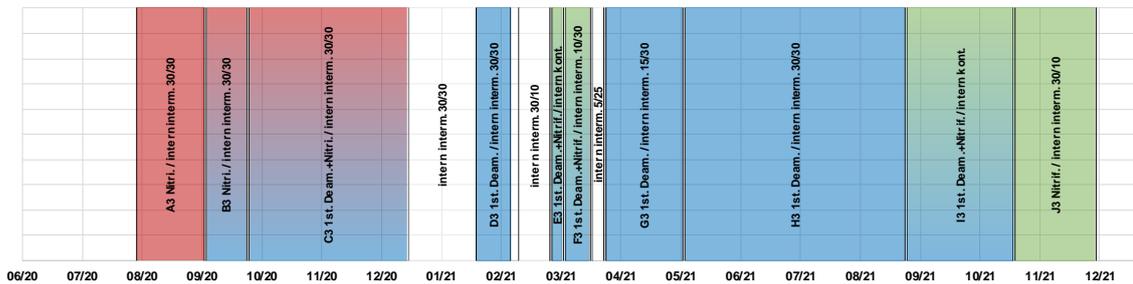


Bild 38: Betriebsphasen Reaktor R3/Nitri_BF bzw. R4/Nitri_BF (blau: 1st. Deammonifikation; rot: Nitritation; grün: Nitrifikation; gelb: Anammox; weiß: Prozessidentifikation nicht möglich)

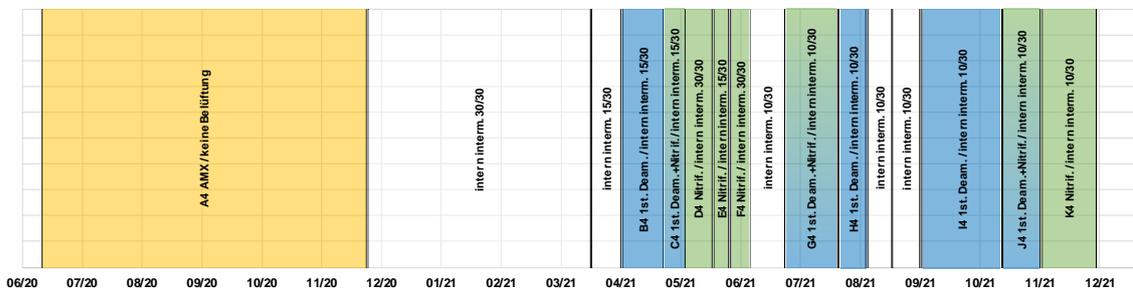


Bild 39: Betriebsphasen Reaktor R4/AMX2_BF bzw. R2/ Deam_BF,HRT> (blau: 1st. Deammonifikation; rot: Nitritation; grün: Nitrifikation; gelb: Anammox; weiß: Prozessidentifikation nicht möglich)

Tabelle 10: Regeln zur Prozessidentifikation der Stickstoffumsätze

Bedingung 1	Bedingung 2	Prozess
$\frac{SK-Umsatz}{0,14} = 0,8 - 1,2$ $\frac{NH_4-N-Umsatz}{NH_4-N-Umsatz}$	$\frac{C_{NO_2-N}}{C_{NO_x-N}} < 0,25$	Nitrifikation
	$\frac{C_{NO_2-N}}{C_{NO_x-N}} = 0,25 - 0,75$	Nitrifikation + Nitritation
	$\frac{C_{NO_2-N}}{C_{NO_x-N}} > 0,75$	Nitritation
	$\frac{NO_x-Bildung}{NH_4-N-Umsatz} < 0,25$	Zusätzlich vollst. Denitrifikation
	$\frac{NO_x-Bildung}{NH_4-N-Umsatz} = 0,25 - 0,75$	Zusätzlich part. Denitrifikation
$\frac{NH_4-N-Umsatz}{\frac{NO_2-N-Abbau}{1,32}} = 0,8 - 1,2$		Anammox
$\frac{NH_4-N-Umsatz}{\frac{NO_2-N-Abbau}{1,32}} < 0,8$		Anammox + Denitrifikation
$\frac{SK-Umsatz}{0,14} \left(1 + \frac{1}{1,32}\right) = 0,8 - 1,2$ <p>und</p> $NO_x - N - Bildung < 0,2 \cdot \frac{SK-Umsatz}{0,14} \cdot \left(1 + \frac{1}{1,32}\right)$		Vollständige einstufige Deammonifikation
$NH_4 - N - Umsatz > \frac{SK-Umsatz}{0,14}$ <p>und</p> $\frac{NH_4-N-Umsatz}{\left(\frac{SK-Umsatz}{0,14} - NO_x-N-Bildung\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{1,32}\right)} = 0,8 - 1,2$	$\frac{C_{NO_2-N}}{C_{NO_x-N}} < 0,5$	Part. einstufige Deammonifikation + Nitrifikation
	$\frac{C_{NO_2-N}}{C_{NO_x-N}} > 0,5$	Part. einstufige Deammonifikation + Nitritation

In den nachfolgenden Kapiteln werden Informationen zur Betriebsweise sowie zum erreichten Ammoniumumsatz einzeln für jeden der vier Reaktoren zusammengestellt. Dabei wird jeweils die Betriebsdauer in Abhängigkeit der betrieblichen Randbedingungen in einzelne Betriebsphasen aufgeteilt.

6.4 Erreichte Stickstoffumsatzraten in den Reaktoren

6.4.1 R1/Nitri_BF bzw. R1/Deam_BF, HRT <

Schon kurz nach der Wiederinbetriebnahme wurde festgestellt, dass es im ursprünglich als Nitritation betriebenen Reaktor R1/Nitri_BF zu einer Ansiedlung von Anammox-Bakterien gekommen war. Durch das hohe Schlammalter in Biofilmsystemen und die Verfügbarkeit von Nitrit und Ammonium lagen entsprechend gute Bedingungen für diese Bakteriengruppe vor. Die bei kontinuierlicher Belüftung im Juni und Juli 2020 festgestellte vollständige Nitrifikation (Bildung von Nitrat) konnte erfolgreich über eine intermittierende Belüftung wieder zur Nitritation zurückgeführt werden (siehe auch ROSENWINKEL ET AL., 2004). Über die gesamte Betriebszeit kam es nicht mehr zu einer Akkumulation von Nitrat (geringe NOB-Aktivität) oder Nitrit (Umsatz durch Anammox-Bakterien), vgl. auch Bild 36.

Bild 40 zeigt die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Raumumsatzleistung des Reaktors R1/Nitri_BF bzw. R1/Deam_BF, HRT < über die Betriebszeit sowie den prozentualen Umsatz der Säurekapazität im Zulauf.

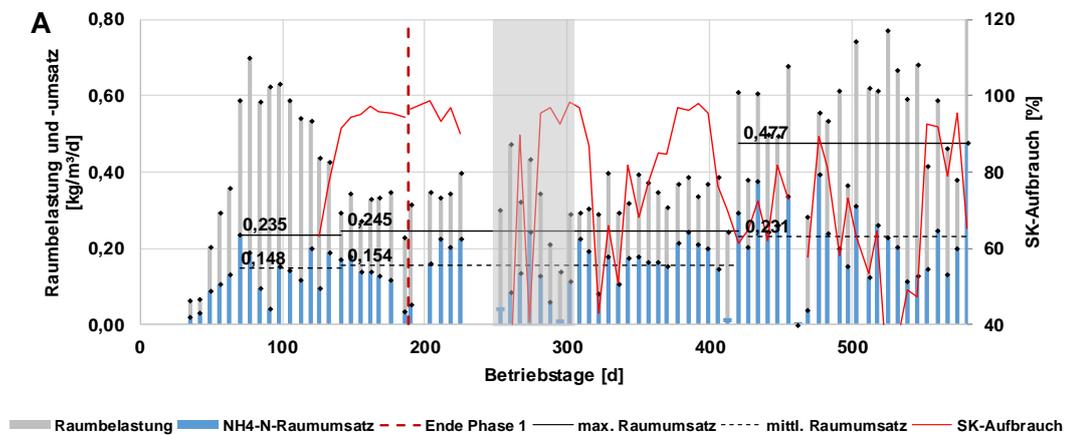


Bild 40: $\text{NH}_4\text{-N}$ -Raumbelastung (graue Balken) und -umsatz (blaue Balken), SK-Aufbrauch (rote Linie) über die Betriebszeit sowie maximaler (durchgezogene schwarze Linie) und mittlerer (gestrichelte schwarze Linie) $\text{NH}_4\text{-N}$ -Raumumsatz für ausgewählte Betriebsphasen des Reaktors R1/Nitri_BF bzw. R1/Deam_BF, HRT <

In den ersten 420 Betriebstagen wurde ein vergleichsweise stabiler Raumumsatz von im Mittel $0,154 \text{ kg NH}_4\text{-N/m}^3/\text{d}$ bzw. 47 % der zugeleiteten $\text{NH}_4\text{-N}$ -Fracht erreicht; begrenzt im Wesentlichen durch die vorhandene Säurekapazität (SK-Verbrauch > 90 %). Unter Annahme eines Verhältnisses $\text{NO}_2\text{-N}$ zu $\text{NH}_4\text{-N}$ von 1,32 für die anaerobe Ammoniumoxidation ergibt sich damit ein theoretischer Raumumsatz durch Nitrifikanten von $0,088 \text{ kg NH}_4\text{-N/m}^3/\text{d}$ bzw. 27 % des zugeführten Ammoniums. Der Einbruch bei ca. 300 Tagen ist auf die Ausfälle der Schlammwasserlieferungen im Februar 2021 zurückzuführen; in diesem Zeitraum wurde eine Ammoniumchloridlösung mit geringerer Säurekapazität dosiert. Dieser Zeitraum wurde bei der Berechnung des Mittelwertes nicht berücksichtigt. Nach einer Erhöhung der Beschickung im Juli 2021 und folglich der Raumbelastung wurde eine Steigerung der Umsatzleistung auf im Mittel $0,231 \text{ kg NH}_4\text{-N/m}^3/\text{d}$ (41 %, Nitrifikanten: $0,131 \text{ kg NH}_4\text{-N/m}^3/\text{d}$ bzw. 23 %) beobachtet. In dieser Betriebsphase wurde die Säurekapazität nicht mehr vollständig aufgebraucht (60 – 80 %). Der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Umsatz unter den gegebenen Betriebsbedingungen (intermittierende Belüftung, 15/30) ist folglich nicht mehr durch die Säurekapazität begrenzt. Vermutlich ist hier der Sauerstoffeintrag in den Biofilm limitierend; nach einer Erhöhung der Belüftungszeit auf 30 Minuten nach 546 Betriebstagen steigt der SK-Umsatz wieder auf 80 – 90 % an.

6.4.2 R2/AMX1 bzw. R3/Deam_SBR

In der ersten Projektphase konnte der Reaktor R2/AMX1 bzw. R3/Deam_SBR nicht wie geplant betrieben werden, da sich in dem vorgeschalteten Reaktor R1/Nitri_BF eine einstufige Deammonifikation ausbildete und somit kein Nitrit für eine nachgeschaltete anaerobe Ammoniumoxidation zur Verfügung stand. Im November 2020 wurden daher die Biofilmträger entfernt; stattdessen wurde Belebtschlamm aus der Teilstromdeammonifikation der KA Fulda-

Gläserzell eingefüllt, um die Biofilmsysteme im direkten Vergleich zu einem suspendierten System untersuchen zu können. Allerdings enthielt dieser Schlamm hauptsächlich Nitrifikanten, sodass mit einer intermittierenden Belüftung eine stabile Nitritation, aber keine anaerobe Ammoniumoxidation erreicht werden konnte. Auch hier trug eine NH_3 -Hemmung zu einer Unterdrückung der NOB bei. Ende Mai wurde erneut Schlamm aus der KA Fulda-Gläserzell zugegeben; auch dieser enthielt jedoch nur geringe Mengen an AMX-Bakterien. Die hohen Nitritkonzentrationen (100 – 300 mg $\text{NO}_2\text{-N/l}$) induzierten zudem eine Hemmung der anaeroben Ammoniumoxidation. Im Juni 2021 konnte nach einer Halbierung des Zulaufs bzw. nach einer ca. einmonatigen Umstellungsphase ein Anstieg der Nitratkonzentration beobachtet werden. Dies kann mit einer Abnahme des pH-Wertes bzw. dem daraus resultierenden Abfallen der $\text{NH}_3\text{-N}$ -Konzentration unter die Hemmgrenze für NOB erklärt werden. Bis zur Außerbetriebnahme stieg der Anteil des $\text{NO}_3\text{-N}$ am $\text{NO}_x\text{-N}$ auf ca. 66 %. Positiver Effekt der sinkenden Nitritkonzentration ist die abnehmende Hemmung der AMX-Bakterien, sodass im September ein leichter Anstieg der AMX-Aktivität beobachtet werden konnte (tatsächlicher Ammoniumumsatz > SK-abhängiger Ammoniumumsatz). Zur weiteren Leistungssteigerung wurde mit dem Ziel der NOB-Deaktivierung die Belüftungsintervalle von 15/30 auf 10/40 umgestellt. Aufgrund fehlender Anammoxkapazitäten konnte eine Akkumulation des Nitrits jedoch nicht vermieden werden.

Bild 41 zeigt die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Raumumsatzleistung des Reaktors R2/AMX1 bzw. R3/Deam_SBR über die Betriebszeit sowie den prozentualen Umsatz der Säurekapazität im Zulauf.

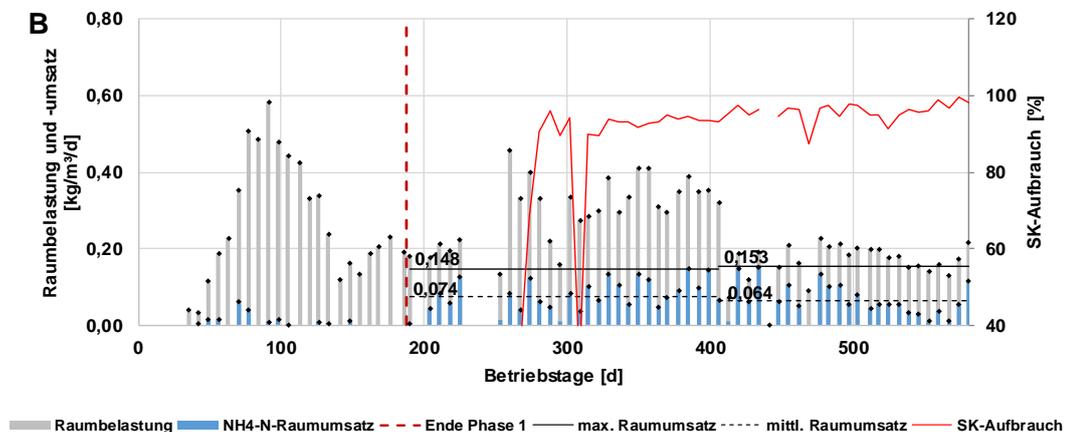


Bild 41: $\text{NH}_4\text{-N}$ -Raumbelastung (graue Balken) und -umsatz (blaue Balken), SK-Aufbrauch (rote Linie) über die Betriebszeit sowie maximaler (durchgezogene schwarze Linie) und mittlerer (gestrichelte schwarze Linie) $\text{NH}_4\text{-N}$ -Raumumsatz für ausgewählte Betriebsphasen des Reaktors R2/AMX1 bzw. R3/Deam_SBR

Nach Inbetriebnahme des SBR-Reaktors wurde zwischen November 2020 und Juni 2021 unabhängig von den gewählten Belüftungsintervallen (30/30 oder 15/30) eine stabile Nitritation mit einem Raumumsatz von 0,074 kg $\text{NH}_4\text{-N/m}^3\text{/d}$ bzw. 25 % erreicht. Auch hier wird eine hohe (> 90 %) Ausnutzung der Säurekapazität beobachtet. Der prozentuale $\text{NH}_4\text{-N}$ -Umsatz liegt

folglich in einer ähnlichen Größenordnung wie der (theoretische) $\text{NH}_4\text{-N}$ -Umsatz der Nitrifikanten im Reaktor R1/Nitri_BF bzw. R1/Deam_BF, $\text{HRT} <$. Eine Reduzierung des Zulaufs um 50 % führt zu einer geringfügigen Reduzierung des Raumumsatzes; die Säurekapazität wird weiterhin nahezu vollständig aufgebraucht. Der prozentuale $\text{NH}_4\text{-N}$ -Umsatz steigt auf 36 %; dies könnte auf eine geringfügige Aktivität von Anammox-Bakterien zurückgeführt werden.

Über die Betriebszeit des Reaktors ließ sich nach Reduzierung des täglichen Zuflusses im Juni 2021 ein tendenzieller Abfall des pH-Wertes von ca. 6 auf 3 – 4 beobachten. In Kombination mit den hohen Nitritkonzentrationen wird die von ANTHONISEN ET AL. (1976) ermittelte $\text{HNO}_2\text{-N}$ -Hemmkonzentration (0,06 – 0,83 mg $\text{HNO}_2\text{-N/l}$) für AOB deutlich überschritten. Nichtsdestotrotz kann weiterhin ein (reduzierter) $\text{NH}_4\text{-N}$ -Umsatz festgestellt werden; dies kann mit einer Begrenzung der Leistungsfähigkeit durch die Säurekapazität und nicht durch die AOB-Umsatzrate erklärt werden. Auffällig ist zudem, dass während der Phase mit erhöhter $\text{NO}_2\text{-}$ Bildung (Oktober 2021, vgl. Bild 37) auch etwas höhere pH-Werte (> 4) beobachtet werden können (die $\text{NH}_3\text{-N}$ -Hemmkonzentration der NOB nach ANTHONISEN ET AL. (1976) wird nicht überschritten). Geringere pH-Werte sind mit einer Nitratbildung verbunden.

6.4.3 R3/Nitri_BF bzw. R4/Nitri_BF

Der Reaktor R3/Nitri_BF bzw. R4/Nitri_BF wurde nach Wiederinbetriebnahme zunächst wie geplant als Nitritation betrieben. Die Nitratbildung konnte mit der intermittierenden Belüftung erfolgreich unterbunden werden. Wie auch im Reaktor R1/Nitri_BF bzw. R1/Deam_BF, $\text{HRT} <$ etabliert sich zwischen September und November 2020 eine einstufige Deammonifikation. Im Februar und März 2021 wurde die Dauer der belüfteten Phase erhöht; dies hat eine zunehmende Aktivität der NOB und folglich eine Akkumulation von Nitrat zur Folge. Mit Reduzierung der Dauer der belüfteten Phase wurde jedoch wieder eine einstufige Deammonifikation erreicht. Im September 2021 wurde eine Verhinderung der Nitritation mit kontinuierlicher Belüftung bei geringen O_2 -Konzentrationen als Alternative zur intermittierenden Belüftung erprobt. Jedoch führte diese Betriebsumstellung zu einer erneuten Erhöhung der Stoffwechselaktivität der NOB; die vollständige Nitrifikation ließ sich allein über die O_2 -Konzentration nicht stabil unterdrücken.

Bild 42 zeigt die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Raumumsatzleistung des Reaktors R3/Nitri_BF bzw. R4/Nitri_BF über die Betriebszeit sowie den prozentualen Umsatz der Säurekapazität im Zulauf.

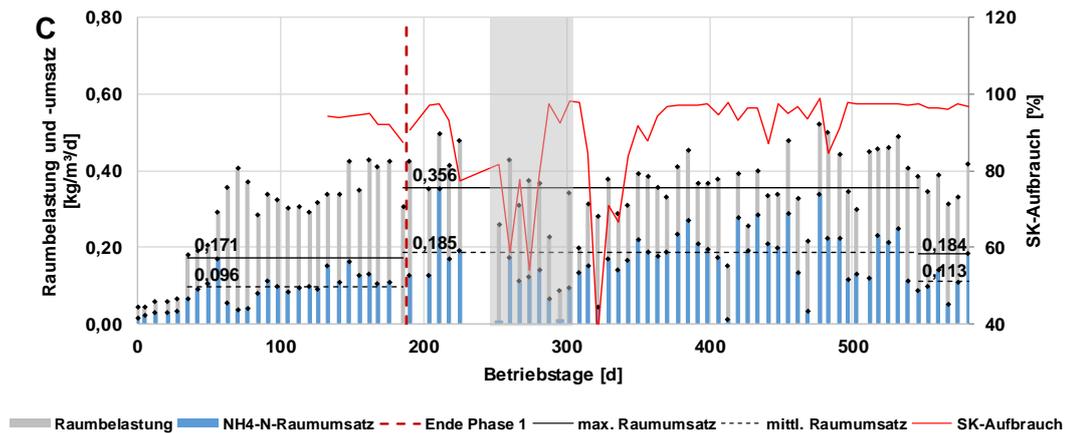


Bild 42: NH₄-N-Raumbelastung (graue Balken) und -umsatz (blaue Balken), SK-Aufbrauch (rote Linie) über die Betriebszeit sowie maximaler (durchgezogene schwarze Linie) und mittlerer (gestrichelte schwarze Linie) NH₄-N-Raumumsatz für ausgewählte Betriebsphasen des Reaktors R3/Nitri_BF bzw. R4/Nitri_BF

Die Betriebsdaten des Reaktors R3/Nitri_BF zeigen einen in der Tendenz zunehmenden NH₄-N-Raumumsatz über das erste Betriebshalbjahr. Diese Zunahme kann auf die zunehmende Aktivität der Anammox-Bakterien zurückgeführt werden. Im Mittel betrug der SK-begrenzte NH₄-N-Umsatz 0,096 kg NH₄-N/m³/d bzw. 29 %. In der nachfolgenden Betriebsphase stellt sich die einstufige Deammonifikation ein. Es resultiert ein mittlerer NH₄-N-Umsatz von 0,185 kg NH₄-N/m³/d bzw. 49 %; bei der Berechnung wurde auch hier die gestörte Betriebsphase im Februar 2021 nicht berücksichtigt. Der prozentuale Umsatz liegt in derselben Größenordnung wie der erreichte Umsatz im Reaktor R1/Nitri_BF bzw. R1/Deam_BF, HRT < zwischen September 2020 und Juni 2021; der Raumumsatz ist im Reaktor R3/Nitri_BF bzw. R4/Nitri_BF bei einer etwas höheren Raumbelastung ca. 20 % höher; jedoch auch hier durch die Säurekapazität begrenzt. Mit Etablierung einer vollständigen Nitrifikation im November 2021 sinkt der NH₄-N-Umsatz wieder auf 0,113 kg NH₄-N/m³/d bzw. 30 %. Der Prozess ist durch die begrenzte Säurekapazitätsverfügbarkeit und nicht durch die AOB-Umsatzrate limitiert.

6.4.4 R4/AMX2_BF bzw. R2/ Deam_BF, HRT >

Im Reaktor R4/AMX2_BF erfolgte nach Wiederinbetriebnahme wie geplant eine anaerobe Ammoniumoxidation. Das im Reaktor R3/Nitri_BF gebildete Nitrit wurde vollständig umgesetzt. Nach der Verfahrensumstellung im November 2020 wurde der Reaktor mit Intervallbelüftung als einstufige Deammonifikation betrieben. Erste Analytikergebnisse von Januar 2022 deuten die Etablierung einer einstufigen Deammonifikation an; im Februar und März 2021 wurde jedoch eine NO₃-Akkumulation beobachtet. Längere Phasen mit einem stabilen NH₄-Umsatz stellten sich ab April 2022 ein (zuvor Betriebsstörungen u. A. über die Weihnachtszeit und durch Kälteeinbruch). Dabei wurde der Reaktor im April als einstufige Deammonifikation betrieben; mit Erhöhung der Dauer der belüfteten Phase stellte sich im Mai und Juni jedoch eine

Nitrifikation als dominierender Prozess ein. Im Juli stellte sich nach einer erneuten Reduzierung der Belüftungszeiten wieder eine einstufige Deammonifikation ein. In den letzten beiden Betriebsmonaten lassen die Analytikergebnisse wiederum auf eine zunehmende Nitratbildung schließen (keine Veränderung der Belüftungszeiten, Abnahme von pH-Wert und NH_3 -Konzentration).

Bild 43 zeigt die NH_4 -N-Raumumsatzleistung des Reaktors R4/AMX2_BF bzw. R2/Deam_BF,HRT> über die Betriebszeit sowie den prozentualen Umsatz der Säurekapazität im Zulauf.

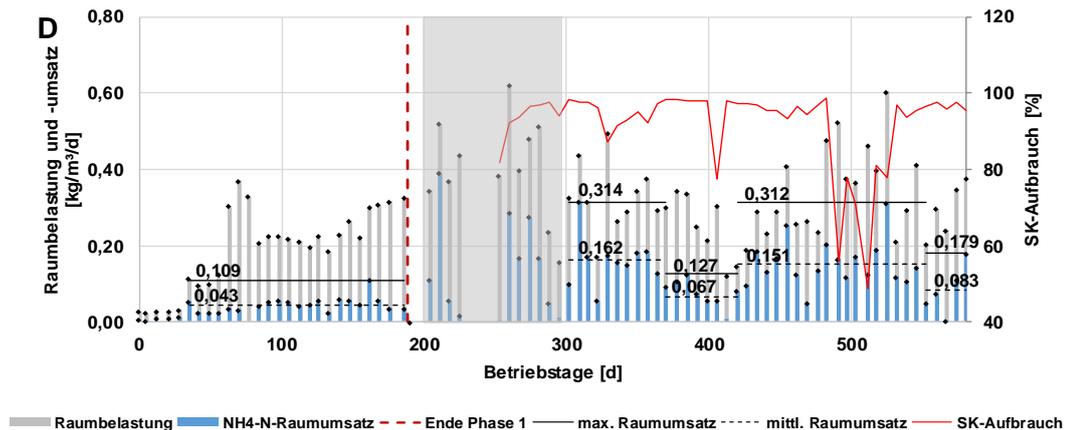


Bild 43: NH_4 -N-Raumbelastung (graue Balken) und -umsatz (blaue Balken), SK-Aufbrauch (rote Linie) über die Betriebszeit sowie maximaler (durchgezogene schwarze Linie) und mittlerer (gestrichelte schwarze Linie) NH_4 -N-Raumumsatz für ausgewählte Betriebsphasen des Reaktors R4/AMX2_BF bzw. R2/Deam_BF,HRT>

Der Reaktor R4/AMX2_BF wurde zunächst als Anammox-Stufe betrieben. Dabei wurde ein Raumumsatz von 0,043 kg NH_4 -N/ m^3 /d bzw. 19 % erreicht, der durch die zugeführte NO_2 -Fracht begrenzt ist. Insgesamt ergibt sich in dieser Betriebsphase ein Raumumsatz der Straße 2 (zweistufige Deammonifikation) von 0,140 kg NH_4 -N/ m^3 /d bzw. 48 %. Dieser liegt in derselben Größenordnung wie der Umsatz der als einstufige Deammonifikation betriebenen Reaktoren.

Nach der Umstellung auf einstufige Deammonifikation stellt sich nach einer Anlaufphase im März und April 2021 sowie noch einmal zwischen Juli und November 2021 ein durchschnittlicher Raumumsatz von 0,162 kg NH_4 -N/ m^3 /d bzw. 0,151 kg NH_4 -N/ m^3 /d sowie ein mittlerer prozentualer Umsatz von 49 % bzw. 45 % ein. Folglich liegt der Umsatz durch Nitrifikanten bei 28 % bzw. 25 %. Auch diese Zahlen sind mit der Leistung der anderen als einstufige Deammonifikation betriebenen Reaktoren vergleichbar. Nach einer Betriebsumstellung auf Nitrifikation im Mai und Juni 2021 sowie im November und Dezember 2021 reduziert sich der Umsatz auf 25 % bzw. 28 % (0,067 kg NH_4 -N/ m^3 /d bzw. 0,083 kg NH_4 -N/ m^3 /d); damit wird eine ähnliche NH_4 -Reduktion wie im als Nitritation betriebenen Reaktor R3/Nitri_BF bzw. R4/Nitri_BF erreicht.

Im September 2021 kann ein Einbruch der des SK-Umsatzes beobachtet werden; jedoch bleibt der Ammoniumumsatz unverändert. Dies ist auf eine temporäre Steigerung des Zulaufs zurückzuführen; in Kombination mit einer kurzen belüfteten Phase (10/30) ist hier vermutlich nicht mehr die Säurekapazität, sondern ein anderer Faktor (O_2 -Eintrag, O_2 -Diffusionsrate) prozesslimitierend.

6.4.5 SBR-Versuche zur intermittierenden Belüftung

Neben der Bereitstellung von Sauerstoff für die biologischen Prozesse wird die Belüftung bei Biofilmreaktoren zur Unterdrückung der NOB eingesetzt. Zur Konzeptzusammenführung wurden deshalb separate Versuche zur NOB-Unterdrückung über intermittierende Belüftung durchgeführt. Dabei wurde untersucht, welchen Einfluss verschiedene Belüftungszeiten (An/Aus = 10/40, 10/30, 15/30, 15/35 und 30/30) auf die Prozessstabilität der Nitrifikation haben.

Es wurden vier SBR-Reaktoren ($V = 20$ l) mit suspendierter Biomasse in Zwölfstundenzyklen betrieben (11 Stunden kontinuierliche Beschickung, 30 Minuten Absetzen, 30 Minuten Abzug). Die Reaktoren wurden pro Tag mit je 10 l verdünntem Schlammwasser mit aufgestockter Säurekapazität ($NaHCO_3$) beschickt (mittlere Zusammensetzung: $C_{NH_4-N} = 510$ mg/l, SK = 47 mmol/l); die hydraulische Verweilzeit betrug zwei Tage. Durch Zugabe von HCl und NaOH wurde der pH-Wert zwischen 6 und 7 gehalten. Zunächst wurden die Reaktoren bei hohen Sauerstoffkonzentrationen kontinuierlich belüftet, um eine stabile Nitrifikation zu etablieren. Anschließend wurde auf intermittierende Belüftung umgestellt. Diese Wechsel wurden mehrfach wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Die Auswertung der Versuchsdaten zeigt, den starken Einfluss der NH_3 -Hemmung bei der stabilen Unterdrückung der NOB. So konnte in einem Reaktor bei kontinuierlich hoher NH_3 -Konzentration in dem Untersuchungszeitraum trotz kontinuierlicher Belüftung keine Nitratbildung erreicht werden. Auch nach Reduzierung der NH_3 -Konzentration dauerte es bis zu zwei Monate, bis eine vollständige Nitrifikation auftrat. Hier spielt auch die Adaption der Bakterien an die NH_3 -Konzentration eine wichtige Rolle. Für den Betrieb ist festzuhalten, dass längerfristig längere Belüftungszeiten (An/Aus = 30 min/ 30 min) möglich sind, wenn zu Beginn des Betriebs ausreichend hohe NH_3 -Konzentrationen vorliegen. Dieser Effekt wurde auch beim Betrieb der halbtechnischen Biofilmanlage beobachtet. In den meisten Hochlastsystemen unterstützen die bei der Inbetriebnahme auftretenden hohen NH_3 -Konzentrationen die Etablierung einer stabilen Nitrifikation. Mit fallenden pH-Werten wird dann die NOB-Unterdrückung über intermittierende Belüftung relevanter. Ohne zusätzliche NH_3 -Hemmung konnte innerhalb von ein- bis zwei Wochen eine stabile NOB-Unterdrückung mit einem Belüftungsintervall von an/aus = 15/30 oder 10/40 [min] erzielt werden. Ein Belüftungsintervall von 30/30 [min] erwies sich als nicht geeignet.

6.4.6 Zusammenfassende Bewertung

Die Nitritbildung, also die Oxidation des Ammoniums zum Nitrit, ist der maßgebende Prozessschritt für die Effizienz der Deammonifikation. Ist sie begrenzt oder erfolgt die Oxidation des Ammoniums bis zum Nitrat, steht entsprechend weniger Nitrit als Reaktionspartner für die anaerobe Ammoniumoxidation zur Verfügung. Bei der Beurteilung der Leistungsfähigkeit einer Deammonifikationsanlage muss daher zwischen substratbedingter und biologischer Limitierung unterschieden werden. Das vorliegende Schlammwasser ist wie oben beschrieben durch eine zu geringe Säurekapazität (max. 50-prozentiger Ammoniumumsatz) charakterisiert. Unter den gegebenen Randbedingungen konnte eine $\text{NH}_4\text{-N}$ -Oxidation zu $\text{NO}_2\text{-N}$ von ca. 30 % der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Zulaufmenge erreicht werden, was jedoch einem Wirkungsgrad von nahezu 100 % bezogen auf die SK-abhängige theoretisch oxidierbare Ammoniummenge entspricht. Durch die anaerobe Ammoniumoxidation können folglich weitere 20 % umgesetzt werden (limitiert durch die Nitritverfügbarkeit), sodass stabil insgesamt 50 % des Ammoniums oxidiert wurden. Die Leistungsfähigkeit der Bakterien ist in beiden nicht prozessbegrenzend. Eine Raumumsatzobergrenze des Schlammsystems konnte daher mit der vorhandenen Anlage im Betrieb ($\text{DB}_R = 1 \text{ kg/m}^3\text{d}$) nicht erreicht werden.

Ergänzende Laborversuche sowie halb- und großtechnische Erfahrungen bestätigen die Aussage, dass die Raum- bzw. Schlammumsatzrate der Biofilmsysteme nicht durch die Umsatzpotentiale der Biofilme begrenzt wird (es ist ausreichend aktive/aktivierbare Biomasse im System vorhanden). Für die Auslegung der Reaktoren kann mit einer Raumbelastung von $1 \text{ kg NH}_4\text{-N/m}^3\text{d}$ kalkuliert werden. Der Nachweis der Umsatzeffizienz muss bei der Auslegung über den Nachweis der Substratverfügbarkeit erfolgen (hier spielt neben der SK die Verfügbarkeit des Sauerstoffs eine maßgebende Rolle).

In den vorliegenden Untersuchungen konnten z.B. aufgrund der dominierenden SK-Limitierung keine Auswirkung reduzierter Belüftungszeiten bei der intermittierenden Belüftung auf den N-Umsatz beobachtet werden (von 24 h/d über 12 h/d bis auf 6 h/d bzw. 4,8 h/d (nur Belebtschlamm/SBR)). In einzelnen Betriebsperioden, in denen die Säurekapazität bei stabilen Betriebsbedingungen nicht vollständig aufgebraucht wurde (R1/Nitri_BF: Juni – November 2021; R2/ Deam_BF,HRT>: September – Oktober 2021) war der Sauerstoffeintrag in die Flüssigphase und dann auch in den Biofilm jedoch der begrenzende Faktor.

An der Einordnung der Ergebnisse der halbtechnischen Anlage wird das empfohlene Vorgehen erläutert:

1. Die klassischen Bezugsgrößen Schlammbelastung und Raumbelastung sind immer von der Biomassekonzentration im Reaktor sowie dem effektiven aeroben Reaktorvolumen abhängig, sodass die hier ermittelten Umsätze nicht direkt auf eine beliebige großtechnische Anlage übertragen werden können. Limitierend für den Gesamtumsatz

ist die Nitritbildung, die wiederum durch die Substratverfügbarkeit ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, SK) und die Sauerstoffverfügbarkeit begrenzt wird. Der Anammox-Prozess ist nicht umsatzlimitierend.

2. Da die Nitritation prozesslimitierend ist, kann angenommen werden, dass das gebildete Nitrit während des Anammox-Prozesses vollständig umgesetzt wird. Somit ergibt sich der Umsatz der Deammonifikation [$\text{kg NH}_4\text{-N/m}^3\text{/d}$] durch Multiplikation der gebildeten Nitritfracht [$\text{kg NO}_2\text{-N/m}^3\text{/d}$] mit dem Faktor 2,32/1,32 (Stöchiometrie).
3. Nitrifikationsleistung/ Nitritationsleistung (Deammonifikation, substratabhängig): Der maximale Raumumsatz in Abhängigkeit des Zuflusses ist unter der Annahme einer SK-Konzentration von 30 mmol/l im Schlammwasser (vgl. Bild 35) in Bild 44 dargestellt.
4. Nitrifikationsleistung/ Nitritationsleistung (Deammonifikation, O_2 -abhängig): Der mittlere in den Perioden eines unvollständigen SK-Umsatzes erreichte Raumumsatz ist in Abhängigkeit der Belüftungszeit in Bild 44 dargestellt.

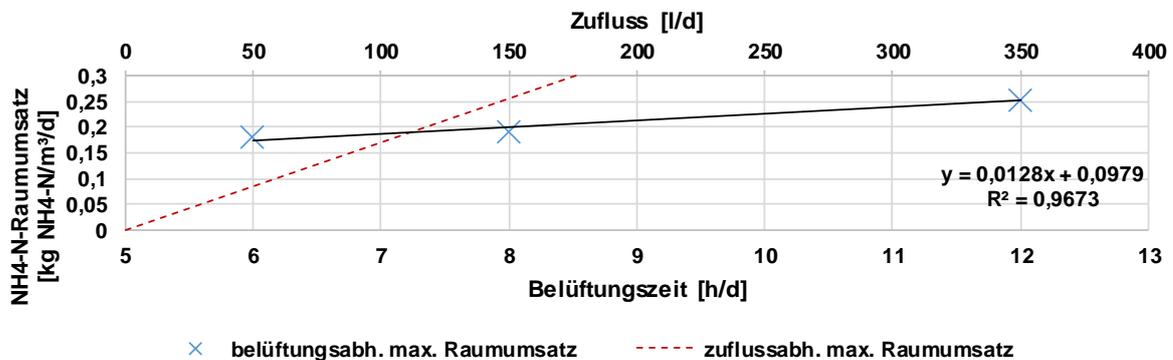


Bild 44: maximaler Raumumsatz der einstufigen Deammonifikation im Biofilm in Abhängigkeit der Belüftungszeit und des Zuflussvolumenstroms (Säurekapazität = 30 mmol/l)

Mit dem obenstehenden Bild kann die mit der Versuchsanlage maximal erzielbare Raumumsatzleistung ermittelt werden. Unter für die Betriebszeit üblichen Betriebsbedingungen (120 l/d, Belüftungszeit = 12 h/d) liegt diese bei 0,2 kg $\text{NH}_4\text{-N/m}^3\text{/d}$ (begrenzt durch die vorhandene Säurekapazität) und könnte durch Aufstockung der Säurekapazität auf 0,25 kg $\text{NH}_4\text{-N/m}^3\text{/d}$ gesteigert werden. Eine weitere Erhöhung des Raumumsatzes würde eine Verkürzung der anoxischen Phase auf < 12 h/d erfordern; hier ist zu prüfen, ob allein durch intermittierende Belüftung weiterhin eine erfolgreiche Deaktivierung der NOB möglich ist.

Es ist zu erwarten, dass der Graph für den belüftungsabhängigen maximalen Raumumsatz ebenfalls den Ursprung schneidet. Aus diesem Grund kann das obenstehende Diagramm nur für Belüftungszeiten > 6 h/d angewendet werden (in diesem Bereich kann ein linearer Zusammenhang angenommen werden).

In Phase 1 wurde in den belüfteten Reaktoren R1/Nitri_BF und R3/Nitri_BF ähnliche mittlere CSB-Umsätze von 23 % bzw. 26 % erreicht, in Phase 2 lag der CSB-Umsatz in allen Reaktoren

ebenfalls bei ca. 30 %. Dabei können keine ausgeprägten Unterschiede zwischen den verschiedenen Reaktoren oder den unterschiedlichen Betriebseinstellungen festgestellt werden. Der Anteil des gelösten CSB bleibt im Vergleich zum Zulauf unverändert (86 – 87 % bzw. ca. 150 mg/l).

Für die Auslegung der Belüftersysteme ist die CSB-Fracht des Schlammwassers aufgrund des geringen abbaubaren Anteils in der Regel nicht maßgebend (im Einzelfall zu prüfen). Betriebsprobleme bei der Schlammbehandlung (Faulung, Entwässerung) können jedoch zu erhöhten CSB-Frachten und einem damit verbundenen zusätzlichem Sauerstoffbedarf führen.

In Hinblick auf eine großtechnische Umsetzung des Verfahrens konnten aus dem Versuchsbetrieb folgende wesentliche Erkenntnisse zur Stickstoffumsatzleistung gewonnen werden:

- **NH₄-Umsatzleistung:** Im Vergleich zu konventionellen Anlagen (Literaturwerte) konnten nur geringere Raumumsätze erzielt werden. Die NH₄-Umsatzleistung war allerdings über die Betriebszeit größtenteils durch die vorhandene Säurekapazität begrenzt. Bei einer Stützung der Säurekapazität wird der Sauerstoffeintrag zur limitierenden Größe; dieser wird vor allem über die tägliche Belüftungszeit gesteuert. Jedoch kann unter den gegebenen Randbedingungen selbst mit kontinuierlicher Belüftung maximal eine Umsatzleistung von 0,4 kg NH₄-N/m³/d erreicht werden (vgl. Bild 44); begrenzend ist hier die Diffusion.
- **Biologisches Verfahren:** In allen Biofilmreaktoren bildete sich auf lange Sicht eine einstufige Deammonifikation aus. Eine Trennung von Nitrifikation und anaerober Ammoniumoxidation konnte nicht langfristig aufrechterhalten werden.
- **Biofilmbewuchs:** Auf den verbauten Aufwuchsträgern wurde eine gleichmäßige Bildung von Biomasse beobachtet. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass sich trotz der schlanken Reaktorgeometrie kein Plug-Flow eingestellt hat. Aufgrund der hohen Rezirkulationsrate ist der Reaktor als vordurchmischelt anzunehmen. → Für die Auslegung kann die Schlammumsatzleistung für den gesamten Biofilm angesetzt werden.
- **Reaktorgeometrie:** Das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser hat sich als zweckmäßig herausgestellt. Für größere Volumen ist eine Verteilung des Zulaufs auf dem Reaktorboden vorzusehen, um eine gute Durchströmung zu erreichen. Hierauf ist ein besonderes Augenmerk, vor allem in Hinblick auf die Umsetzung in rechteckigen Becken, zu legen.
- Im Versuch konnte die Herstellerangaben der verwendeten Aufwuchsträger (BioCurlz) in Bezug auf das Abscheren bestätigt werden. Es kam zu keinem übermäßigen Bewuchs. Es konnte allerdings zwischen den einzelnen Curlz eine Verschlämzung beobachtet werden.

bachtet werden. Zur Vermeidung ist für eine großtechnische Umsetzung eine Optimierung der Anordnung der einzelnen Curly notwendig, sofern diese verwendet werden sollen. Mit dem Nachweis der grundsätzlichen Eignung von Festbettaufwuchsträgern für das hier erprobte Verfahren können aber auch andere Fabrikate zum Einsatz kommen.

- Die Umwälzströmung verläuft, bedingt durch die Anordnung der Aufwuchsträger, in vertikaler Richtung. Das Fehlen horizontaler Strömungen begünstigt die Ablagerung von Schlamm am Boden. Für dessen Abzug sind entsprechende Vorrichtungen vorzusehen (z.B. Schrägboden und Bodenablauf). Weiterhin können Rezirkulationsströme in tangentialer Richtung eingebracht werden, um bodennah eine entsprechende Turbulenz zu erzeugen.
- Der Sauerstoffeintrag kann in Hinblick auf den Stickstoffumsatz sowohl intern als auch extern erfolgen. Allerdings ist die externe Belüftung weiterhin zu optimieren, um ggf. Rezirkulationsraten reduzieren zu können.
- Die Regulierung des O₂-Eintrags durch die externe Belüftung mit Rezirkulation vereinfacht die Fahrweise niedriger O₂-Konzentrationen, welche für geringere Biofilmdicken vorteilhaft sind. Niedrige O₂-Konzentrationen stellen in der großtechnischen Umsetzung häufig eine regelungstechnisch und maschinentechnisch größere Herausforderung dar, da bei geringer Beaufschlagung der Belüftung ein ungleichmäßiger O₂-Eintrag erfolgt und es somit zu größeren Bereichen mit schlechter O₂-Versorgung kommt.

6.5 N₂O-Bildung, -Abbau und –Emission

Die Mechanismen der N₂O-Bildung und des N₂O-Abbaus konnten in den Biofilmsystemen messtechnisch nicht direkt erfasst werden, da die vorhandenen Onlinesonden nicht für Messungen in den verschiedenen Biofilmschichten eingesetzt werden konnten. Dennoch können über die Messungen im Reaktor in der unbelüfteten Phase (keine Strippung) N₂O-Akkumulationsraten in der flüssigen Phase ermittelt werden. In Kombination mit den vorherrschenden Milieubedingungen lassen sich so Rückschlüsse auf die ablaufenden Prozesse im Biofilm ziehen. Im Projekt wurde hierzu eine Kombination von Messung und Modellierung verwendet, die sich zur Bestimmung und vor allem Bewertung von THG-Bildungsprozessen und zur Identifikation von Reduzierungspotentialen bereits in Vorläuferprojekten (BEIER ET AL., 2017) bewährt hat. Der Modellansatz wurde auf Basis der nachfolgend beschriebenen Messungen erweitert (siehe Kapitel 7).

6.5.1 N₂O-Akkumulationsraten

Relevant für die Bestimmung des N₂O-Emissionspotentials ist die Anreicherung von N₂O in der Flüssigphase, da nur dieses N₂O gestrippt werden kann.

Akkumulationsraten in den Biofilmreaktoren:

Die Akkumulationsraten wurden aus den N_2O -Konzentrationsprofilen in der Flüssigphase als zeitbezogenes Konzentrationsdelta berechnet. Dabei wurden die N_2O -Daten jeweils den Betriebsdaten mit dem geringsten zeitlichen Abstand zugeordnet (die Bestimmung der Stickstoffkonzentrationen und der Säurekapazität erfolgte einmal pro Woche).

Die in Bild 45 dargestellten Akkumulationsraten unter aeroben Milieubedingungen wurden kurz nach Ausschalten der Belüftung ermittelt, sodass zwar ausreichend Sauerstoff vorhanden war, es jedoch nicht zu einer N_2O -Strippung kam. Beim Übergang vom aeroben zum anoxischen Milieu ist eine plötzliche Veränderung der Akkumulationsrate zu beobachten (vgl. auch Bild 46), da unter den beiden Milieubedingungen unterschiedliche Mikroorganismen aktiv sind.

Eine durchgeführte Korrelationsanalyse zwischen der N_2O -Akkumulationsrate und verschiedenen Randbedingungen zeigte

- eine starke Korrelation zwischen der N_2O -Akkumulationsrate und der HNO_2 -Konzentration
- eine geringe Korrelation zwischen der N_2O -Akkumulationsrate und der Belüftungsdauer sowie der Temperatur, begründet mit einer höheren Aktivität der AOB
- keine Korrelation
 - mit dem SK- oder Ammoniumumsatz aufgrund der beschriebenen Umsatzlimitierung durch die SK-Verfügbarkeit.
 - mit der Nitratkonzentration
 - mit der Nitritkonzentration aufgrund der betriebsbedingt (einstufige Deammonifikation) konstant niedrigen Konzentrationen ($< 5 \text{ mg NO}_2\text{-N/l}$), obwohl Nitrit üblicherweise einen direkten Einfluss auf die N_2O -Bildung hat (vgl. Kapitel 2.1.1)

Folglich wird die HNO_2 -Konzentration als ein Haupteinflussfaktor auf die N_2O -Akkumulation in der Flüssigphase identifiziert. Liegt diese im geringen Konzentrationsbereich ($< 0,001 \text{ mg HNO}_2\text{-N/l}$), werden Akkumulationsraten kleiner oder gleich 0 festgestellt. Dies bedeutet, dass es entweder aufgrund eines konstant geringen Konzentrationsgradienten (keine Bildung, kein Abbau im Biofilm) nicht zu einer Diffusion kommt oder ein Re-Transfer des gebildeten N_2O in den Biofilm erfolgt, wo dieses abgebaut wird (vgl. auch Kapitel 7). Höhere HNO_2 -Konzentrationen führen hingegen zu positiven Akkumulationsraten (N_2O -Bildung im Biofilm).

Hohe HNO_2 -Konzentrationen werden durch geringe pH-Werte begünstigt, die wiederum mit einer geringen Säurekapazität zusammenhängen. Folglich korrelieren auch der pH-Wert sowie der prozentuale SK-Umsatz mit den anoxischen N_2O -Akkumulationsraten und geben damit Hinweise auf die betrieblichen Eingriffspotentiale.

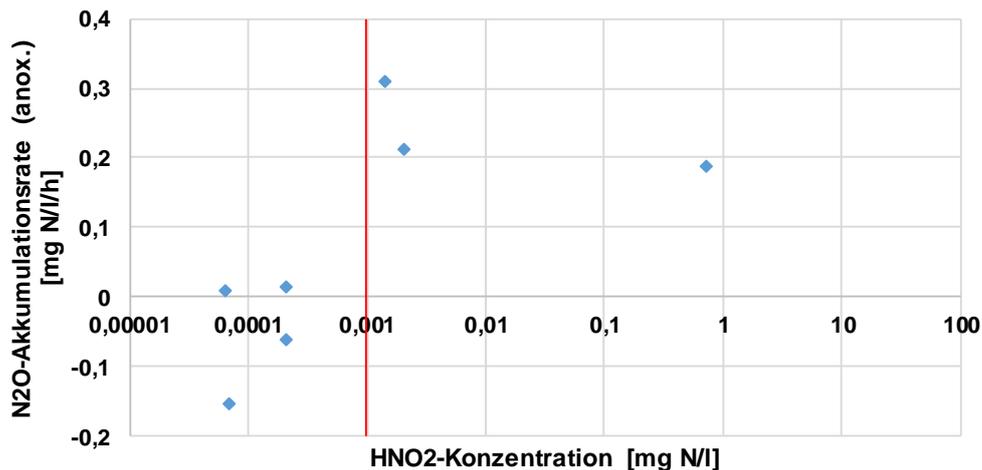


Bild 45: N₂O-Akkumulationsraten (Biofilm) unter anoxischen Milieubedingungen in Abhängigkeit der HNO₂-Konzentration (rote Linie: Hemmkonzentration nach BEIER ET AL. (2017))

Akkumulationsrate im SBR-Reaktor:

In alle Messungen im SBR-Reaktor wurde in der unbelüfteten Phase ein Abknicken des Konzentrationsverlaufs beobachtet. Dieser Knickpunkt markiert den Übergang zwischen aerobem und anoxischem Milieu. Kurz nach Ausschalten der Belüftung sind bei ausreichender Sauerstoffverfügbarkeit zunächst AOB für eine N₂O-Bildung verantwortlich; nach Erreichen anoxischer Milieubedingungen tragen jedoch auch die heterotrophen Denitrifikanten zu einer N₂O-Bildung bei (In den Biofilmprozessen wird dieser Effekt durch die Diffusion abgemindert). In Bild 46 ist beispielhaft ein typischer N₂O-Konzentrationsverlauf über zwei Belüftungszyklen im SBR-Reaktor dargestellt.

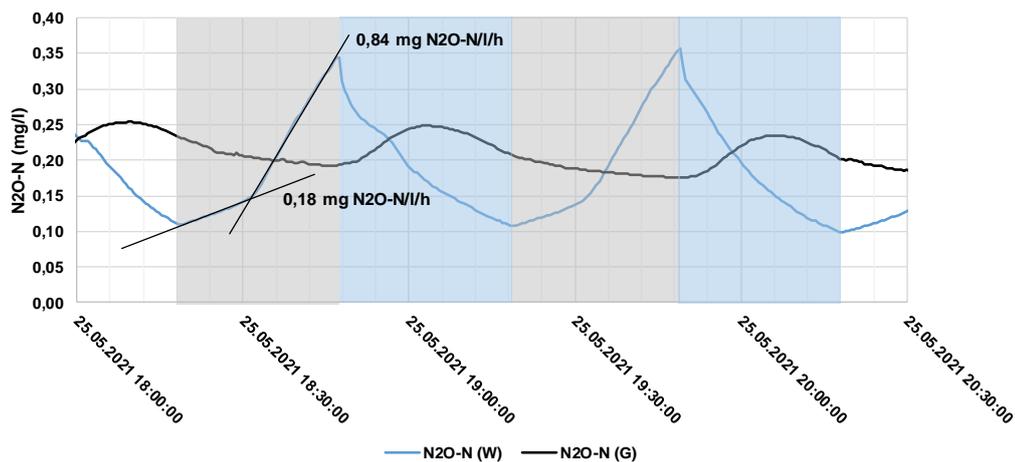


Bild 46: Typischer N₂O-Konzentrationsverlauf über zwei Belüftungszyklen im SBR-Reaktor

Nach Erreichen eines anoxischen Milieus wurden für den SBR-Reaktor die für alle Reaktoren höchsten N₂O-Akkumulationsraten gemessen (0,72 – 2,2 mg N₂O-N/l/h). Dies bestätigt eben-

falls den Einfluss der Denitrifikation als N_2O -Quelle bei ungünstigen Bedingungen. Im als (partielle) Nitritation betriebenen SBR-Reaktor fiel die HNO_2 -Konzentration aufgrund hoher Nitritkonzentrationen und geringer pH-Werte niemals unter $0,001 \text{ mg } HNO_2\text{-N/l}$. Entsprechend wurden auch hier korrelierende Zusammenhänge zwischen N_2O -Akkumulationsrate und pH-Wert sowie prozentuaalem SK-Umsatz ermittelt. Im Hinblick auf die Bildungsmechanismen unterscheiden sich die Ergebnisse im SBR-Reaktor wie erwartet nicht von jenen in den Biofilmsystemen.

Insgesamt ist aber über den Vergleich der beiden Reaktorsysteme gut zu erkennen, welchen Einfluss die Denitrifikation auf die Nettobildung und damit das Emissionspotential hat. Während die Denitrifikation in den Biofilmsystemen als Senke in den tieferen Schichten etabliert werden kann, ist dies im Flockensystem des SBR nicht möglich, sondern wird über die Belüftungsphasen bzw. den Sauerstoffeintrag dominiert.

Bild 47 zeigt den N_2O -Konzentrationsgradienten über die Reaktorhöhe in der unbelüfteten Phase. Insgesamt ist hier die Denitrifikation die Hauptquelle für N_2O . Durch den Eintrag von Sauerstoff in die obersten Wasserschichten (vermutlich durch das Rührwerk zugeführt) kommt es hier jedoch zu einer N_2O -Bildung durch AOB; die autotrophe N_2O -Bildungsrate ist dabei geringer als die heterotrophe Bildungsrate. So akkumuliert nahe der Oberfläche weniger N_2O ; ggf. kommt es zusätzlich zu einem N_2O -Austrag in die Atmosphäre. Da eine Messung in Reaktormitte nur bei ausgeschaltetem Rührwerk möglich ist, wurde der N_2O -Sensor bei den übrigen Messungen nahe der Wasseroberfläche platziert; aufgrund der Durchmischungswirkung des Rührwerks wird jedoch davon ausgegangen, dass die Konzentrationsunterschiede im regulären Betrieb geringer ausfallen.

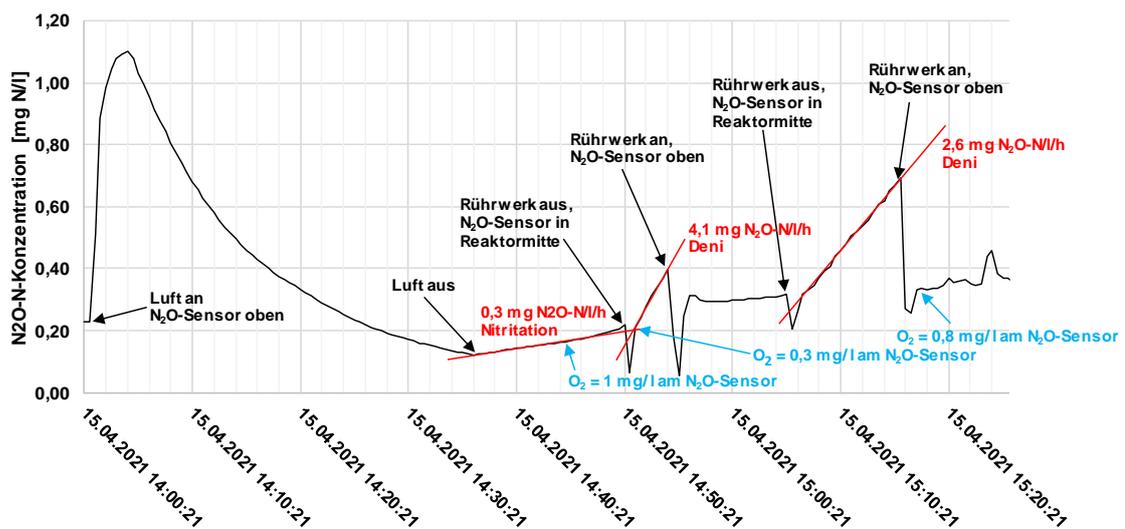


Bild 47: N_2O -Konzentrationsmessungen in verschiedenen Tiefen im Reaktor R3/Deam_SBR

6.5.2 N₂O-Emissionen

Die N₂O-N-Emission in kg/d wurde über Multiplikation der für ein Zeitintervall gemessenen N₂O-N-Konzentration in der Wasser- und Gasphase mit dem Wasser- bzw. Gasvolumenstrom für dieses Zeitintervall berechnet. Da die Ermittlung des Gasvolumenstroms mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist (Luftgeschwindigkeitsmessungen schwanken zwischen den Messtagen trotz gleicher Belüftereinstellung), wurde bei der Emissionsberechnung ein mittlerer Gasvolumenstrom angesetzt. Bild 48 zeigt die berechneten Emissionsfrachten sowie die auf den NH₄-N-Umsatz bezogenen Emissionsfaktoren (g N₂O-N/g NH₄-N_{Umsatz AOB} bzw. %) für alle durchgeführten Langzeitmessungen. Dabei wurde nicht der gemessene NH₄-N-Gesamtumsatz als Bezugsgröße gewählt, der auch den Anammox-Umsatz enthält, sondern der über die Abnahme der Säurekapazität berechnete NH₄-N-Umsatz; es wird angenommen, dass dieser der durch AOB umgesetzten Ammoniumfracht entspricht. Da beim Ammoniumumsatz durch den Anammox-Prozess nach aktuellem Erkenntnisstand kein N₂O gebildet wird, ist diese Zuordnung zum AOB-Umsatz notwendig, um eine bessere Vergleichbarkeit der Emissionsfaktoren bei verschiedenen Betriebssituationen (Nitritation, vollständige/ partielle einstufige Deammonifikation...) zu erreichen.

In allen Messungen werden mehr als 95 % der emittierten N₂O-Fracht über die Gasphase freigesetzt. Dies hängt auch mit dem im Vergleich zum Wasservolumenstrom hohen Gasvolumenstrom (im Mittel 16,5 m³ Luft/d und 50 – 200 l Wasser/d) zusammen; der Austrag über die Wasserphase kann damit vernachlässigt werden. Auch das in einer anoxischen Phase akkumulierte N₂O wird nach Einschalten der Belüftung größtenteils über die Gasphase ausgetragen. Im Vergleich zu den in Kapitel 2.1.3 zusammengestellten Emissionsfaktoren aus der Literatur liegen die hier ermittelten Emissionsfaktoren im oberen Bereich. Bei der im Rahmen des Projekts betriebenen Anlage handelt es sich jedoch um eine halbtechnische Anlage mit einem nicht auf die Großtechnik übertragbaren Gasaustauschvolumen. In diesem Maßstab wurden auch in anderen Untersuchungen insbesondere bei hochbelasteten Systemen hohe N₂O-Emissionen beobachtet (z. B. PENG ET AL., 2017).

Die Verfahrenserprobung der blasenfreien Belüftung, die genau diesen Austragsweg begrenzen sollte, konnte wie in Kapitel 5 beschrieben in der Versuchstechnik nicht mit den für den hohen N-Umsatz notwendigen Sauerstoffeinträgen implementiert werden, sodass ein Großteil der Versuche mit einer direkten Belüftung durchgeführt wurde. Es liegen jedoch einige Konzentrationsmessungen zum Betrieb mit indirekter Belüftung vor (Kapitel 6.5.4); außerdem wurden die Potentiale einer Gasaustragsminimierung modelltechnisch untersucht (Kapitel 7.2.5).

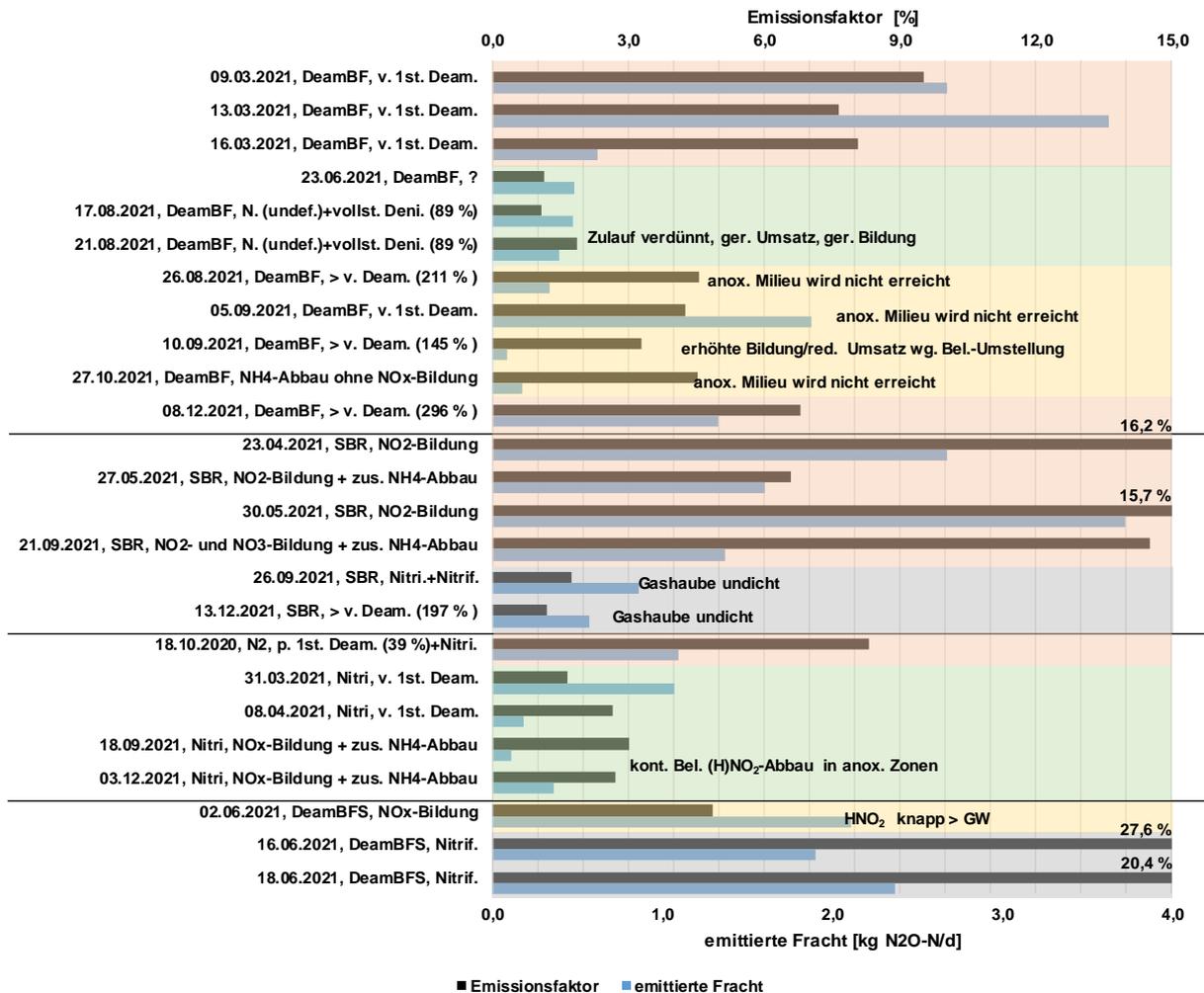


Bild 48: emittierte N₂O-N-Frachten und zugehörige auf den N-Umsatz durch AOB bezogene Emissionsfaktoren (Prozesszustand über Hintergrundfarben: rot: N₂O-Abbau durch Denitrifikation; grün: N₂O-Bildung durch Denitrifikation; gelb: kein Einfluss der N₂O-Denitrifikation auf die N₂O-Akkumulation; grau: Messfehler)

Emissionsraten SBR-Reaktor

Die höchsten Emissionsfaktoren wurden für den SBR-Reaktor (Belebtschlamm, Nitrifikation, hohe NO₂-N-Konz.) ermittelt. Dies wird auf eine nahezu vollständige HNO₂-Hemmung der N₂O-Denitrifikation zurückgeführt (HNO₂-Konzentration = 0,22 – 28,4 mg HNO₂-N/l). Da die Reduktion von Nitrit oder Nitrat zu N₂O durch die erhöhten HNO₂-Konzentrationen nicht beeinträchtigt wird, stellt dieser Prozess hier eine signifikante N₂O-Quelle dar. Mehr als 60 % des emittierten N₂O akkumulierte in der unbelüfteten Phase (Frachtdelta Phasenende – Phasenbeginn). Zusätzlich muss beachtet werden, dass es anders als bei kontinuierlich betriebenen Reaktoren eine Sedimentations- und Abzugsphase gibt; während dieser Zeit liegen ebenfalls anoxische Milieubedingungen vor; das gebildete N₂O wird bei Wiedereinschalten der Belüftung gestrippt.

Eine grobe prozentuale Zuordnung der gemessenen Emissionen zu den Prozessen der Nitrifikation und Denitrifikation kann über einen Vergleich der aus dem Verlauf der N_2O -Konzentration in der flüssigen Phase abgeleiteten N_2O -Akkumulationsraten (vgl. Bild 46) für den aeroben und für den anoxischen Teil der unbelüfteten Phase vorgenommen werden. Im SBR-Reaktor sind demnach im Mittel 85 – 95 % des in der unbelüfteten Phase akkumulierten N_2O auf die Aktivität von Denitrifikanten zurückzuführen (insgesamt 50 – 55 %). Folglich ist die Einstellung einer niedrigen NO_2 -Konzentration z. B. über eine kleinvolumige Zulauftaktung für die Reduzierung der N_2O -Emission dieses Reaktortyps maßgebend.

Nur in den Messungen am 27.05.2021 sowie ab dem 22.09.2021 konnte ein rechnerischer Emissionsfaktor $< 10\%$ erreicht werden. Während der Messung am 27.05.2021 wurden keine Auffälligkeiten im Betrieb beobachtet. Allerdings ist die Messkampagne vom 25.05.2021 bis 01.06.2021 die einzige, bei der im SBR-Reaktor eine Belüftereinstellung von 30/30 [min] gewählt wurde (sonst 15/30 bzw. 10/40), sodass die geringere Emissionsfracht auf eine reduzierte Aktivität der Denitrifikanten aufgrund kürzerer anoxischer Phasen zurückgeführt werden kann. Da Sauerstoff anders als HNO_2 nicht nur die N_2O -Reduktion, sondern alle Teilprozesse hemmt, reduziert sich bei längeren Belüftungszeiten der Beitrag der Denitrifikanten zur gesamten N_2O -Bildung. Der Ammoniumumsatz ist nicht durch die eingebrachte Sauerstoffmenge, sondern durch die Säurekapazität begrenzt, sodass eine Verlängerung der aeroben Phase nicht zu einer Erhöhung des Ammoniumumsatzes und einer Zunahme der N_2O -Bildung während der Nitrifikation führt. Folglich kann für diesen Reaktortyp mit einer an die AOB- und AMX-Aktivität angepassten adaptiven Belüftungsregelung eine Reduzierung der N_2O -Emission erreicht werden (vgl. auch BEIER UND SANDER, 2018).

Emissionsraten Biofilmreaktoren

In Biofilmsystemen muss als zusätzliche Einflussgröße die Diffusion in den bzw. aus dem Biofilm betrachtet werden. Akkumulationsraten können nicht direkt mit Nettobildungsraten gleichgesetzt werden. Zu einer Konzentrationsänderung in der Flüssigphase kommt es nur, wenn ein Konzentrationsgradient zwischen Wasserphase und Biofilm vorliegt (vgl. Kapitel 7.2).

Auch in den als Biofilmsystem betriebenen Reaktoren entscheidet das Stattfinden einer (N_2O -) Denitrifikation über die Höhe der emittierten N_2O -Fracht. Dabei kann zwischen drei Fällen unterschieden werden:

Fall 1: Die Umsatzgeschwindigkeit der N_2O -Reduktion ist aufgrund einer Hemmung durch hohe HNO_2 -N-Konzentrationen geringer als die Umsatzgeschwindigkeit der NO_2 -Reduktion, sodass die Denitrifikation als N_2O -Quelle zu betrachten ist. Folglich wird N_2O nicht nur durch AOB, sondern auch durch heterotrophe Bakterien gebildet. Fall 1 ist mit den höchsten gemessenen N_2O -Konzentrationen in der flüssigen Phase bzw. N_2O -Emissionen verbunden.

Fall 2: Durch AOB gebildetes N_2O wird durch die Denitrifikanten zu gasförmigem Stickstoff umgesetzt. Die N_2O -Reduktion ist der Teilprozess mit der höchsten Umsatzgeschwindigkeit. Durch die Reduzierung des akkumulierten N_2O werden in Fall 2 die geringsten N_2O -Emissionen gemessen.

Fall 3: Die Denitrifikation ist als Gesamtprozess zumindest in der äußeren Biofilmschicht gehemmt (z.B. durch hohe O_2 -Konzentrationen) oder es steht kein N_2O als Substrat zur Verfügung (z. B. aufgrund vollständiger Stripptung). Die Denitrifikation ist weder Quelle noch Senke für N_2O . N_2O wird folglich nur durch AOB gebildet; dies resultiert in mittleren Emissionsfrachten (ggf. kann es zu einer (Teil-)Denitrifikation des in tiefere Biofilmschichten diffundierten N_2O kommen)

Alle Fälle konnten in verschiedenen Messungen beobachtet werden (vgl. Bild 48). Für alle drei Fälle ist in Bild 49 ein beispielhafter Konzentrationsverlauf dargestellt.

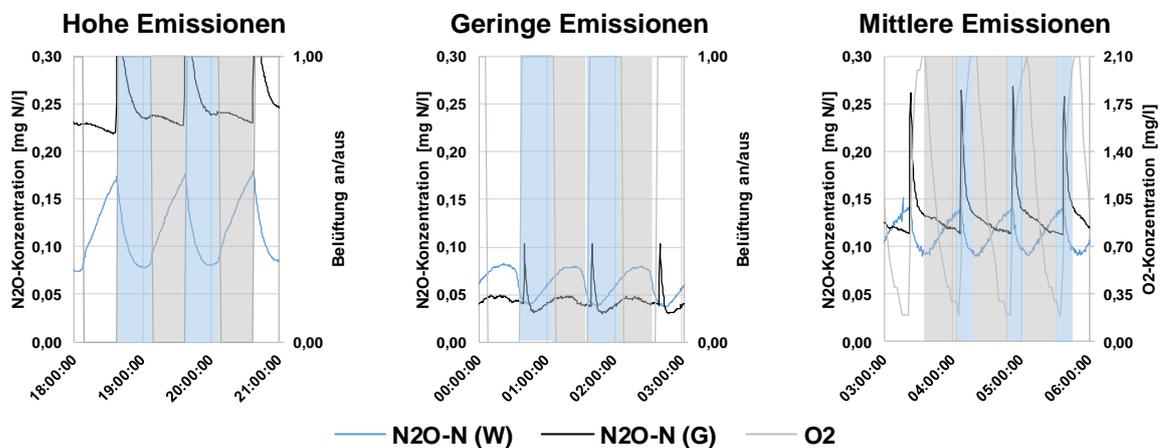


Bild 49: beispielhafte Konzentrationsverläufe der N_2O -Konzentration in Flüssig- und Gasphase (links: hohe Emissionen; Mitte: geringe Emissionen; rechts: mittlere Emissionen)

Hohe Emissionen sind mit einer starken N_2O -Akkumulation in der unbelüfteten Phase verbunden. Der Übergang vom aeroben zum anoxischen Milieu wird durch ein Abknicken der N_2O -Konzentration in der flüssigen Phase markiert (zunächst N_2O -Bildung durch AOB, dann durch heterotrophe Bakterien). Nach dem Einschalten der Belüftung wird das gebildete N_2O zu großen Teilen gestrippt.

In Bild 49 rechts (mittlere Emissionen) wurde während der unbelüfteten Phase kein anoxisches Milieu erreicht, sodass von einer Beeinträchtigung der Denitrifikation als Gesamtprozess auszugehen ist. Folglich wird der Anstieg der N_2O -Konzentration in der flüssigen Phase auf die Aktivität der AOB zurückgeführt. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass es in den tieferen Biofilmschichten zu einer Denitrifikation des dorthin diffundierten N_2O kommt. Auch hier wird das in die Wasserphase transferierte N_2O nach dem Einschalten der Belüftung gestrippt. Es gibt Korrelationen zwischen dem N_2O -Emissionsfaktor und dem pH-Wert (negativ) bzw. der

Nitritkonzentration (positiv). Beide Parameter beeinflussen die HNO_2 -Konzentration. Sonst gibt es keine ausgeprägten Korrelationen. Auch dies bestätigt noch einmal die wichtige Rolle der Denitrifikation.

Beim Betrieb mit kontinuierlicher Belüftung (O_2 -Konzentration = 0,3 – 0,4 mg/l in der Flüssigphase) wurden ebenfalls sehr geringe N_2O -Emissionen aufgenommen. Während der ersten Messung (18.09.2021) wurde der Reaktor infolge einer zunehmenden NOB-Aktivität als partielle Deammonifikation/Nitrifikation betrieben; während der zweiten Messung (03.12.2021) als vollständige Nitrifikation. Zwar überschritten in der Flüssigphase die HNO_2 -Konzentration in beiden Messungen trotz sehr geringer Nitritkonzentrationen ($< 1,2$ mg N/l) den Grenzwert für eine N_2O -Akkumulation während der Denitrifikation, was eigentlich zu einer N_2O -Akkumulation hätte führen müssen. Aufgrund der geringen O_2 -Konzentrationen ist jedoch davon auszugehen, dass sich innerhalb des Biofilms ausgeprägte anoxische Zonen ausbilden, in denen das NO_2 weitgehend weiter reduziert wird und damit die Netto-Emission aus dem Biofilm gegen Null geht. Die geringen N_2O -Emissionen während des Betriebes mit kontinuierlicher Belüftung sind dann auf eine parallele N_2O -Denitrifikation zurückzuführen. Geringere Sauerstoffkonzentrationen in der Flüssigphase eines Biofilmsystems sind damit im Hinblick auf die N_2O -Emissionen günstig zu bewerten, da eine ggf. erhöhte N_2O -Bildung durch eine vergrößerte Denitrifikationskapazität ausgeglichen werden kann.

6.5.3 Einzelversuche (Halbtechnik) zum Einfluss der HNO_2 -Konzentration

Zur Bewertung des Einflusses der HNO_2 -Konzentrationen wurden ergänzend zu den Laborversuchen (siehe Kapitel 4) sechs Einzelversuche in den halbtechnischen Reaktoren R1/Deam_BF, HRT $<$ (5 x) und R3/Deam_SBR (1 x) durchgeführt. Dabei wurden die Belüftung ausgeschaltet und die Reaktoren gasdicht abgedichtet. Durch Nitritzugabe wurden verschiedene HNO_2 -Konzentrationen eingestellt. Der Zulauf wurde nicht abgestellt (kontinuierliche C-Zugabe), da diese Randbedingungen bei diesen Versuchen möglichst nahe an den Bedingungen während der belüfteten Phase im Regelbetrieb liegen sollten. N_2O wurde in der Flüssigphase und im Gasraum des Reaktors gemessen. Da das Volumen im Gasraum jedoch im Vergleich zum mit Wasser gefüllten Volumen gering ist, kann die in der Gasphase akkumulierte Fracht im Allgemeinen vernachlässigt werden.

Die ermittelten N_2O -Akkumulationsraten sind in Bild 50 in Abhängigkeit der HNO_2 -Konzentration dargestellt. Bild 51 zeigt je ein Beispiel für einen Versuch mit N_2O -Akkumulation (links) und N_2O -Re-Diffusion (rechts).

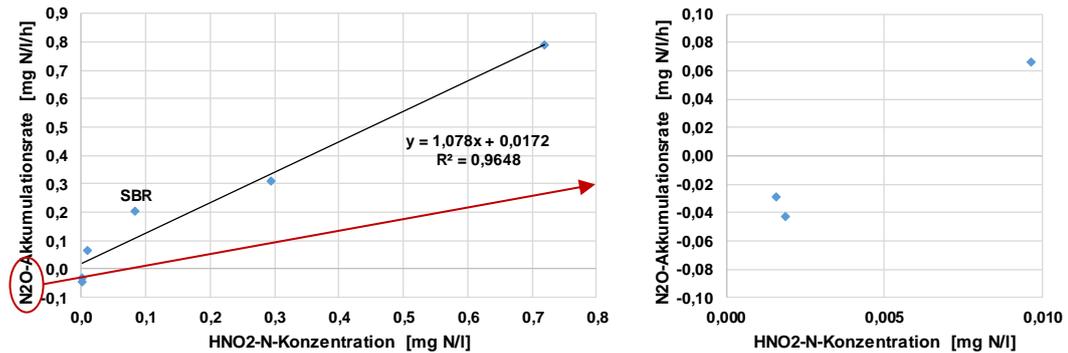


Bild 50: N₂O-Akkumulationsraten in Abhängigkeit der HNO₂-Konzentration (HT-Einzelversuche),

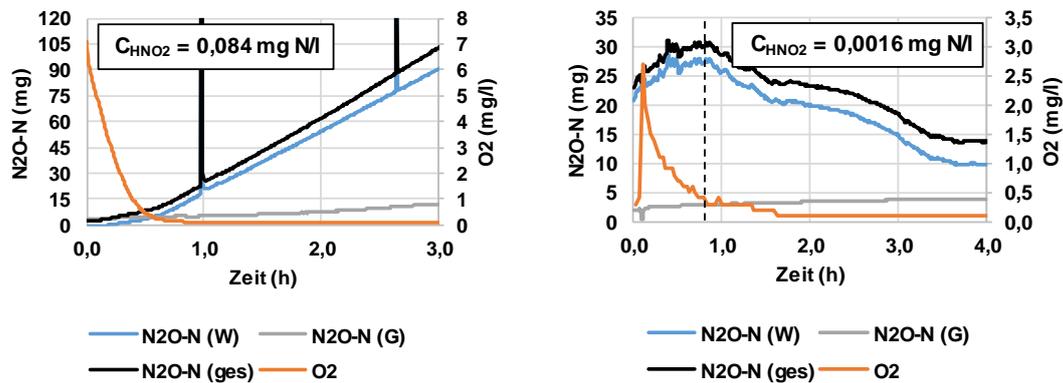


Bild 51: Beispielhafte Versuchsverläufe für die HT-Einzelversuche (Bezug: Masse in Flüssig-/ Gasphase in mg)

Die Ergebnisse bestätigen die Ergebnisse aus den Langzeitmessungen. Die Denitrifikation kann in Abhängigkeit der HNO₂-Konzentration sowohl eine Quelle (positive Akkumulationsraten) als auch eine Senke (negative Akkumulationsraten) darstellen. Dabei ist zu beachten, dass in den beiden Versuchen, in denen eine N₂O-Re-Diffusion beobachtet wurde, die HNO₂-N-Konzentrationen in der Flüssigphase oberhalb der von VOGEL (2018), BEIER ET AL. (2017) und ZHOU ET AL. (2008) angegebenen sowie der im Rahmen dieses Forschungsprojekts ermittelten Grenzwerte für eine N₂O-Akkumulation lagen. Es wird vermutet, dass in der Halbtechnik im Biofilm ein Abbau des NO₂ stattfand und sich hier somit geringere HNO₂-N-Konzentrationen einstellen als die berechneten.

6.5.4 Betrieb mit indirekter Belüftung

Auch während des Betriebes mit der in Kapitel 3.1.3 erläuterten indirekten, blasenfreien Belüftung (System Belüftersäule) wurden N₂O-Messungen durchgeführt. Idee des MiNzE-Systems ist, dass der Reaktor, in dem der biologische Umsatz stattfindet, von dem Belüftungsreaktor getrennt wird, sodass evtl. während der Nitrifikationsphase entstehendes N₂O den Reaktor nicht als Gasemission verlässt, sondern in der Wasserphase verbleibt und somit entweder

direkt im Reaktor während der nächsten anoxischen Phase oder in einer nachfolgenden Verfahrensstufe denitrifiziert werden kann. Ein weiterer Vorteil der indirekten Belüftung liegt darin, dass der Reaktor selbst gasdicht verschlossen werden kann, da kein zusätzliches Gasvolumen eingebracht wird. So können sich in der Flüssigphase höhere Sättigungskonzentrationen einstellen. Die im Versuchsbetrieb auftretende Problematik der notwendigen hohen Kreislauf-raten führte dazu, dass keine vollständige Trennung des Begasungsschrittes von der biologischen Reaktion vorlag.

Die N_2O -Konzentration in der Flüssigphase wurde in diesen Untersuchungen am unteren Ende des Sättigers (vgl. Bild 20) gemessen; der Strippungseffekt im Sättiger ist in diesen Messungen folglich bereits berücksichtigt.

Wie Bild 52 verdeutlicht, wurden bei Betrieb mit (kontinuierlicher) indirekter Belüftung trotz der hohen Kreislauf-raten deutlich höhere N_2O -Konzentrationen in der Flüssigphase erreicht (ca. 0,8 mg N_2O -N/l). Kurz nach dem Ausschalten der externen Belüftung wurde eine Konzentration von ca. 0,9 mg N_2O -N/l gemessen. Diese Konzentration entspricht der N_2O -Konzentration im Reaktor; folglich kommt es im Sättiger nur zu einer geringfügigen Konzentrationsabnahme. Nach der Umstellung auf interne Belüftung sank die Konzentration nach 30 min auf 0,22 mg N_2O -N/l ab. Zusammenfassend wurde also mit dem Einsatz der (kontinuierlichen) externen Belüftung in der Straße 2 eine um ca. 0,7 mg N_2O -N/l höhere N_2O -N-Konzentrationen in der flüssigen Phase und folglich eine deutliche Reduzierung der Emissionen durch Strippung erreicht.

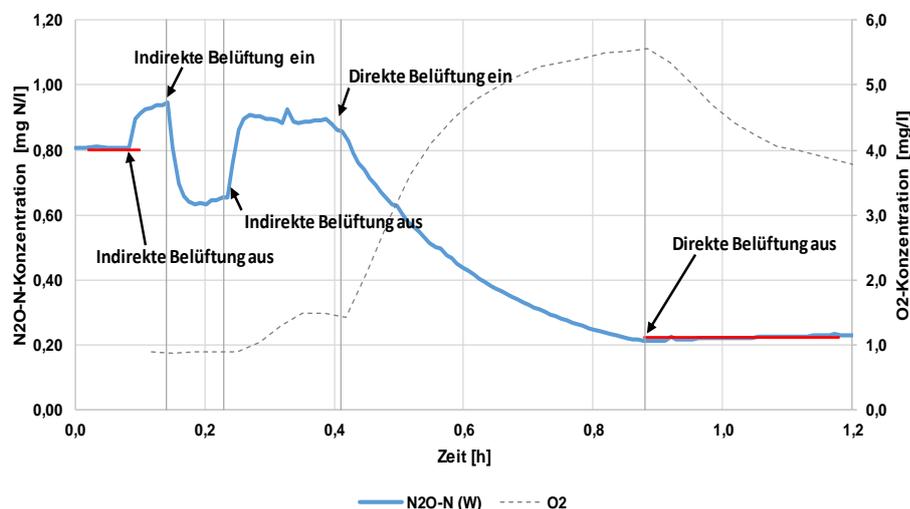


Bild 52: N_2O -Konzentrationsverlauf bei Betrieb mit direkter und indirekter Belüftung

6.5.5 Zusammenfassung

Für ein angepasstes Regelungskonzept steht eine Maximierung der Denitrifikationskapazität durch den Betrieb mit geringen Sauerstoffkonzentrationen in der Flüssigphase im Fokus, um so eine simultane Denitrifikation auch im äußeren Biofilmbereich zu ermöglichen. So soll durch

AOB gebildetes N₂O direkt an der Quelle abgebaut werden können. Dabei wird aufgrund der geringen Sauerstoffkonzentrationen ggf. zusätzlich entstandenes N₂O über die leistungsfähigere Denitrifikation ausgeglichen, sodass die Nettobildung verringert wird. Als Nebeneffekt kann es aufgrund reduzierter Strippung nach Ausschalten der Belüftung ggf. auch zu einem Re-Transfer des N₂O in den Biofilm kommen. Darüber hinaus muss die HNO₂-Konzentration im Biofilm minimiert werden. Dazu kann zum einen auf einen vollständigen Verbrauch der Säurekapazität verzichtet werden, um so ein Abfallen des pH-Wertes zu verhindern. Außerdem kann eine angepasste Beschickungs- und Belüftungsstrategie mit dem Ziel entwickelt werden, die maximal auftretende Nitritkonzentration zu begrenzen (Umsatz durch AMX in der anoxischen Phase).

7 Modelltechnische Untersuchung zur N₂O-Bildung (ISAH)

7.1 Modellbeschreibung

Für eine weitergehende Untersuchung der Dynamik von N₂O-Bildung, -Umsatz und -Emission wurde ein digitales Modell der Versuchsanlage erstellt. Das verwendete Modell basiert auf dem am ISAH im Rahmen des ReNEMo-Projekts (FKZ 01RS1203A und B) entwickelten ASM-Modell (BEIER ET AL., 2017; BEIER ET AL., 2021). In dieses Modell flossen Arbeiten von SANDER (2013) und VOGEL (2018) ein. Als Grundlage diente ein ASM3-Modell; es wurden jedoch auch entsprechend den Ansätzen des AiF-Projektes zur adaptiven Regelung einer Deammonifikation im Teilstrom Komponenten aus dem ASM1 (Umwandlung abgestorbener Biomasse in CSB) übernommen, da dies für die Teilstrombehandlung ein wichtiger Prozess ist, der bei der hohen Bedeutung der Denitrifikation für die N₂O-Emission nicht vernachlässigt werden darf.

Im Gegensatz zu konventionellen ASM-Modellen (ASM1 und ASM3) wird die Nitrifikation nicht in einem Prozessschritt zusammengefasst; stattdessen werden Nitritation und Nitratation als einzelne Prozesse abgebildet. Entsprechend werden auch die Fraktionen SNO und XA in zwei Fraktionen SNO₂ und SNO₃ bzw. XAOB und XNOB aufgeteilt. Die De- und Reaktivierung der Aktivität von AOB und NOB bei intermittierender Belüftung wird als Verschiebung der autotrophen Biomasse zwischen den Fraktionen XAOB und XAOBI bzw. XNOB und XNOBI in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration mithilfe vordefinierter De- und Reaktivierungsfunktionen abgebildet. Außerdem wurde der hemmende Einfluss von NH₃ und HNO₂ auf den autotrophen Metabolismus berücksichtigt; dazu werden beide Konzentrationen dynamisch berechnet. Die N₂O-Bildung durch autotrophe Mikroorganismen wird über für jeden Simulationsschritt neu berechnete N₂O-Bildungsfaktoren in Abhängigkeit der NH₄-Umsatzrate sowie den Konzentrationen an O₂ und NO₂ als Anteil des durch die AOB oxidierten NH₄ berechnet. Im Sinne der

praktischen Anwendbarkeit wurde auf eine biologische Beschreibung der N₂O-Bildung verzichtet, da diese eine Einbindung von messtechnisch schwer bestimmbar und folglich schlecht kalibrierbaren Parametern (z. B. NH₂OH) erfordern würde.

Die Funktionen, die zur Berechnung der N₂O-Bildungsfaktoren verwendet werden, sind in Bild 53 dargestellt. Im Modell werden die einzelnen Bildungsfaktoren addiert; der summierte Bildungsfaktor wird mit der NH₄-N-Umsatzrate multipliziert.

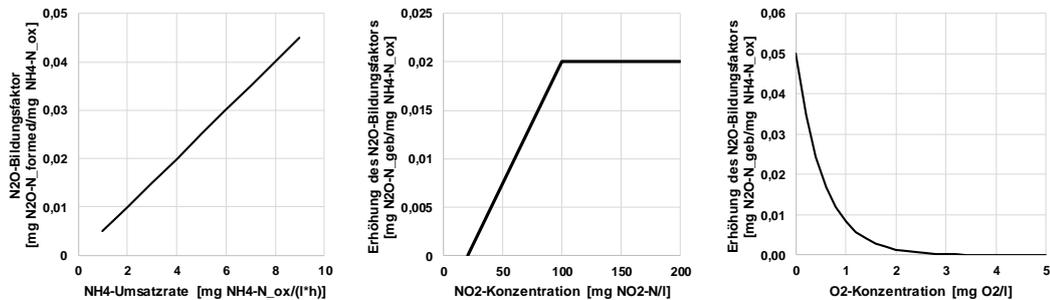


Bild 53: N₂O-Bildungsfaktoren (BEIER ET AL., 2021)

Die Denitrifikation wird als dreistufiger Prozess (NO₃ → NO₂ → N₂O → N₂) abgebildet; das schwer zu messende Zwischenprodukt NO wird aufgrund seiner hohen Reaktivität nicht mit betrachtet (Es wird angenommen, dass NO₂ direkt zu N₂O umgesetzt wird). Das Modell berücksichtigt eine Sauerstoffhemmung aller Teilprozesse sowie eine HNO₂-Hemmung der N₂O-Reduktion.

Als weiterer Prozess wurde die anaerobe Ammoniumoxidation sowie die Fraktion XAAOB in das Modell integriert; dabei wurde eine Hemmwirkung durch Nitrit berücksichtigt.

Der Übergang des gebildeten N₂O in die Gasphase wird mithilfe einer Gastransferrate dargestellt; diese beschreibt eine Verschiebung des N₂O von der ebenfalls neu eingeführten SN₂O-Fraktion in die SN₂O_gas-Fraktion. Die Gastransferrate wird in Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten k_L, des Verhältnisses von Phasengrenzfläche und Reaktorvolumen sowie der Differenz aus realer N₂O-Konzentration und Sättigungskonzentration berechnet. Die Sättigungskonzentration wird für offene Reaktoren fest angesetzt (0,0003 mg N₂O-N/l) und für geschlossene Reaktoren über die ideale Gasgleichung und das Gesetz nach Henry ermittelt. Für belüftete Reaktoren wird die Phasengrenzfläche pauschal um den Faktor 100 vergrößert, um die erhöhte Diffusion abzubilden.

Für die Modellierung des Biofilmsystems wurde das Simba#-Fixed-Bed-Biofilmmodul verwendet. Dabei wird das Reaktorvolumen in ein inertes Volumen (Biofilmträger), ein Bulkvolumen (Flüssigphase) und ein Biofilmvolumen aufgeteilt; letzteres ergibt sich durch Multiplikation der Biofilmträgeroberfläche mit der Biofilmdicke, welche ausgehend von einem vorgegebenen Startwert in Abhängigkeit des Biomassewachstums sowie von Anlagerungs- und Ablösungsprozessen dynamisch für jeden Simulationsschritt berechnet wird. Dabei führt ein höherer

Startwert für die Biofilmdicke auch zu einer höheren Biofilmdicke im stationären Zustand, was wiederum mit einer größeren anoxischen Zone und einem stärkeren Wachstum von Anammox und Denitrifikanten verbunden ist. Im hier untersuchten System werden die Umsatzraten von AOB und NOB jedoch durch andere Randbedingungen wie Diffusionsraten und Säurekapazität begrenzt, sodass die Biofilmdicke hier nur einen geringen Einfluss hat.

Beim in dieser Untersuchung gewählten eindimensionalen Ansatz wird der Biofilm selbst in mehrere vollständig durchmischte Schichten unterteilt (Dicke einer Schicht = Biofilmdicke geteilt durch die gewählte Anzahl der Schichten). Jede dieser Schichten hat Grenzflächen zu anderen Biofilmelementen und/oder der Flüssigphase. Der Transfer von gelösten Substraten und Reaktionsprodukten zwischen den verschiedenen Schichten und der Flüssigphase erfolgt durch Diffusion; dabei wird die Diffusionsgeschwindigkeit für jeden ASM-Parameter über Diffusionskoeffizienten definiert. In den beiden Biofilmschichten und der Flüssigphase werden die biologischen Umsatzprozesse unabhängig mit dem gewählten ASM-Modell berechnet.

Für die Modellierung der Pilotanlage wurde eine Unterteilung in zwei Biofilmschichten zur Abbildung des Einflusses der Diffusionslimitierung und paralleler Denitrifikationsprozesse sowie zur Ableitung von Regel- und Betriebskonzepten als ausreichend angesehen. Mit zwei Biofilmschichten können sowohl aerobe als auch anoxische Zonen im Biofilm abgebildet werden

Wie in Kapitel 6 dargelegt, wurde in beiden ursprünglich als Nitrifikation geplanten Reaktoren ein Anwachsen von Anammox-Mikroorganismen beobachtet. Im Modell wurde dieser Effekt abgebildet, indem eine geringe Anammox-Startkonzentration gewählt wurde. So konnte eine schnelle Entwicklung der Nitrifikation kurz nach Beginn des Betriebs sowie die langsamere Etablierung einer einstufigen Deammonifikation im Modell gut nachgebildet werden. Ein Schema des verwendeten Biofilmmodells ist Bild 54 dargestellt.

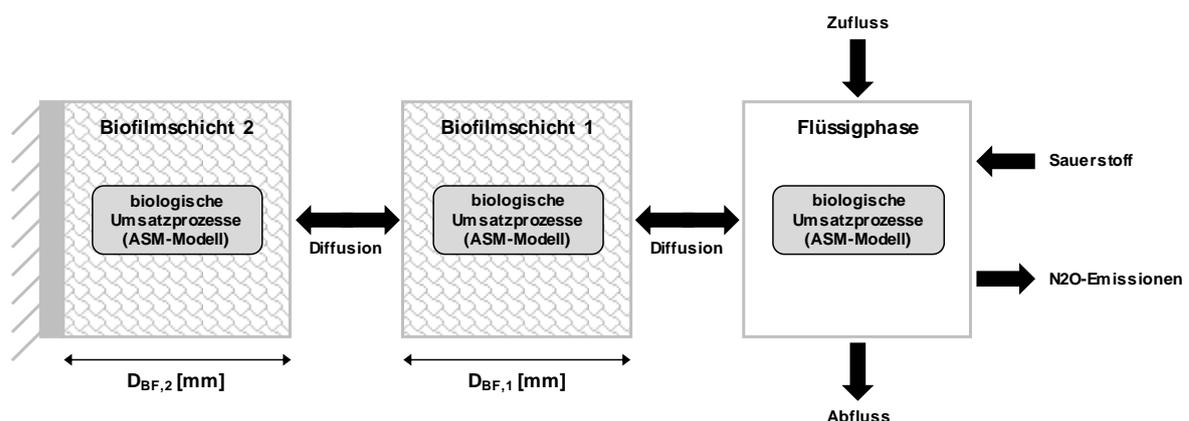


Bild 54: Schema des verwendeten Biofilmmodells

Das verwendete ASM-Modell wurde ohne eine weitere Anpassung der kinetischen Größen oder der Funktionen zur Berechnung der Emissionsfaktoren übernommen, da das Modell nach BEIER ET AL. (2021) als validiert betrachtet wird. Zur Validierung des Gesamtsystems Biofilm/

ASM-Modell wurden zwei unabhängige Betriebszustände (Nitrifikation und einstufige Deammonifikation) modelliert und mit den Betriebsdaten verglichen. Eine dynamische Abbildung von wechselnden Betriebszuständen wurde nicht validiert, da der Fokus des Modelleinsatzes hier auf der Strategieentwicklung ausgehend von einem festen Betriebszustand liegt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Validierung beispielhaft für den Betriebszustand „Nitrifikation“ vorgestellt. Dazu sind die gemessenen und simulierten N₂O-N-Emissionen sowie die auf den NH₄-Umsatz bezogenen N₂O-Emissionsraten in Bild 55 dargestellt.

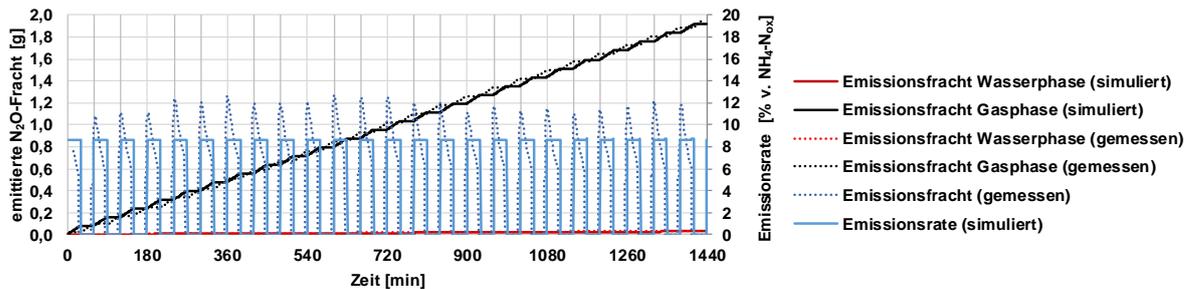


Bild 55: gemessene und simulierte N₂O-N-Emissionsfrachten und -raten

- Über die Messdaten wurden Emissionen von 1,95 g N₂O-N/d über die Gasphase und 0,03 g N₂O-N/d über die Wasserphase ermittelt, resultierend in einem mittleren Emissionsfaktor von 8,8 % des durch AOB oxidierten Ammoniums. Mit dem Modell werden ähnliche Emissionsfrachten (Gasphase: 1,91 g N₂O-N/d; Wasserphase 0,03 g N₂O-N/d) berechnet. Der stufenförmige Verlauf der Kurve in Bild 55 ist auf die intermittierende Belüftung zurückzuführen (sehr geringe Emissionen in der unbelüfteten Phase).
- In Bezug auf die Emissionsfaktoren können Abweichungen zwischen Simulation und Messung festgestellt werden. Der gemessene Emissionsfaktor erreicht zu Beginn der belüfteten Phase einen Maximalwert, was auf das schnelle Strippen des in der unbelüfteten Phase akkumulierten N₂O zurückzuführen ist. Anschließend wird ein Abfall des Emissionsfaktors beobachtet. Der simulierte N₂O-Emissionsfaktor variierte weniger über die Dauer der belüfteten Phase und entspricht in etwa dem Mittelwert der gemessenen Emissionsfaktoren. Folglich sind die Gesamtemissionen in beiden Fällen identisch. Für eine präzisere Abbildung der Dynamik wäre eine Erhöhung der Strippungsrate (des Stoffübergangskoeffizienten) erforderlich; da das Modell jedoch vor allem zur Emissionsbilanzierung eingesetzt wurde, wird der implementierte Ansatz als ausreichend genau betrachtet.

Für den zweiten Validierungsdatensatz (einstufige Deammonifikation) wurden ähnliche Ergebnisse erzielt (Daten nicht dargestellt). Die Ergebnisse bestätigen somit, dass der gewählte Modellierungsansatz geeignet ist, N₂O-Emissionen für einzelne Betriebssituationen vorherzusagen. Das Konzept der funktionsbasierten N₂O-Bildungsfaktoren kann auf Biofilmsysteme

angewendet werden. Darüber hinaus ist das zweischichtige Biofilmmodell geeignet, die spezifischen Eigenschaften (insbesondere die Zusammensetzung der Biomasse) des untersuchten Biofilms zu simulieren.

7.2 Modellanwendung zur Untersuchung der Mechanismen von N₂O-Bildung und -Emission im Biofilm

7.2.1 Nitritation (Ausgangsszenario)

Das entwickelte und validierte Modell wurde eingesetzt, um die Dynamik der N₂O-Bildung, des N₂O-Umsatzes und der N₂O-Diffusion in den einzelnen Biofilmschichten gezielt zu untersuchen. Basierend auf der Auswertung der Messdaten (vgl. Kapitel 6.5) wurde dabei ein besonderer Fokus auf die Denitrifikation gelegt; insbesondere sollte untersucht werden, unter welchen Randbedingungen eine HNO₂-Hemmung vermieden werden kann und wie sich anoxische Zonen im Biofilm in Abhängigkeit der Belüftung etablieren. Die Nitritation wird hier als Bezugsszenario für die Bewertung der weiteren Simulationsszenarien herangezogen.

Als Basis für die Modellierung wurde eine Betriebswoche (Zulauf: C_{NH₄-N} = 812,5 mg NH₄-N/l, SK = 28,5 mmol/l, CSB/N = 0.35, Q = 116,8 l/d) ausgewählt, in der sowohl der Stickstoffumsatz, als auch die N₂O-Emissionen bestimmt wurden und in der es keine besonderen Vorkommnisse gab. Die Anlage wurde in dieser Zeit intermittierend (an/aus = 30 min/30 min) belüftet, der pH-Wert lag bei 5,8 und die Temperatur bei 27,2 °C.

Die Modellergebnisse für die Nitritation sind in Bild 56 dargestellt. Für beide Biofilmschichten und die Flüssigphase werden hier die Konzentrationen von O₂, HNO₂ und N₂O (Diagramme) gezeigt sowie die Rolle von AOB und heterotrophen Bakterien in Bezug auf N₂O sowohl in der aeroben als auch in der anoxischen Phase (graue Kästen) angegeben. Außerdem zeigen die schwarzen Pfeile die Richtung der N₂O-Diffusion an.

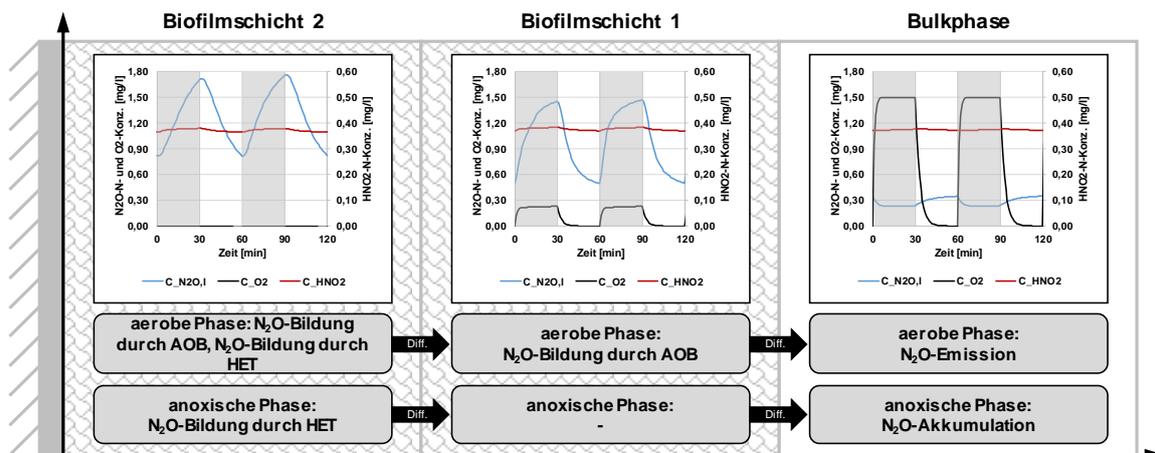


Bild 56: Bildung, Umsatz und Emission von N₂O bei der Nitritation in der aeroben und anoxischen Phase sowie Konzentrationen von N₂O-N, O₂ und HNO₂-N in den Biofilmschichten und der Flüssigphase (schwarze Pfeile: Richtung der N₂O-Diffusion)

AOB-Aktivität: Den Simulationsergebnissen zufolge sind AOB hauptsächlich in der äußeren Biofilmschicht aktiv (93 % des oxidierten Ammoniums). Während der belüfteten Phase wird in dieser Schicht eine O₂-Konzentration zwischen 0,2 und 0,25 mg/l erreicht. Der berechnete N₂O-Bildungsfaktor beträgt 8,0 % (NH₄-N-umsatzbezogener Bildungsfaktor = 2,7 %; NO₂-N-konzentrationsbezogener Bildungsfaktor = 2,0 %; O₂-konzentrationsbezogener Bildungsfaktor = 3,3 %).

N₂O-Akkumulation (aerobe Phase): Das in der äußeren Biofilmschicht gebildete N₂O diffundiert in die Flüssigphase (hoher Konzentrationsgradient), wo ein starker Rückgang der N₂O-Konzentration während der Belüftungsperiode zu beobachten ist. Dies zeigt, dass die N₂O-Emissionsrate durch die Geschwindigkeit des N₂O-Transfers vom Biofilm in die Flüssigphase begrenzt ist (das diffundierte N₂O wird sofort gestrippt). Die N₂O-Konzentration in der Flüssigphase fällt jedoch nicht unter 0,23 mg N₂O-N/l (Messung und Simulation). Während der belüfteten Phase akkumuliert N₂O, das von AOB, aber auch von heterotrophen Bakterien (O₂-Konzentration < 0,0003 mg/l) produziert wurde, auch in der inneren Biofilmschicht; die N₂O-Akkumulationsrate ist hier jedoch um das 10-fache niedriger als in der äußeren Biofilmschicht. Die Ergebnisse bestätigen die Rolle der Denitrifikation als N₂O-Quelle; die N₂O-N-Reduktionsraten sind hier etwa 50 Mal niedriger als die NO₂-N-Reduktionsraten (= N₂O-Bildungsraten). Die niedrige N₂O-N-Umsatzrate lässt sich auf hohe HNO₂-N-Konzentrationen (> 0,37 mg HNO₂-N/l) zurückführen, die den Schwellenwert für die N₂O-Akkumulation (0,001 mg HNO₂-N/l im Modell) deutlich überschreiten, sodass die N₂O-Denitrifikation fast vollständig gehemmt ist.

N₂O-Akkumulation (anoxische Phase): In der anoxischen Phase ist die AOB-Aktivität aufgrund des Sauerstoffmangels sehr gering. N₂O diffundiert von der inneren Biofilmschicht nach außen in die Flüssigphase, so dass die Konzentrationen in beiden Biofilmschichten abnehmen und die Konzentration in der Flüssigphase zunimmt; allerdings herrschen im Biofilm immer noch wesentlich höhere Konzentrationen vor als in der Flüssigphase. Dies zeigt, dass der Biofilm gebildetes N₂O bis zu einem gewissen Grad zurückhalten und vor dem Ausstripfen bei Wiedereinschalten der Belüftung schützen kann. Die Abnahme der N₂O-Konzentration im Biofilm kann aufgrund der gehemmten N₂O-Reduktion (HNO₂) nicht auf die Aktivität der heterotrophen Bakterien zurückgeführt werden. Im Gegenteil produzieren diese in der inneren Biofilmschicht weiterhin N₂O.

Denitrifikation: Der Einfluss der Denitrifikation auf die gesamten N₂O-Emissionen wurde untersucht, indem die Aktivität der heterotrophen Bakterien in Bezug auf N₂O-Bildung und -Reduktion auf null gesetzt wurde. So ergab sich eine geringfügig (um 0,19 g N₂O-N/d oder 10 %) verringerte N₂O-Emission.

Zusammenfassend ist die N₂O-Bildung beim Betrieb als Nitritation hauptsächlich auf die Aktivität der AOB in der äußeren Biofilmschicht während der aeroben Phase zurückzuführen. Die Denitrifikation spielt eine untergeordnete Rolle als N₂O-Quelle, kann aber aufgrund der Hemmung der N₂O-Reduktion nicht als N₂O-Senke wirken. Das gebildete N₂O diffundiert aus der inneren Biofilmschicht in die Flüssigphase. Die N₂O-Emissionsrate wird durch die Gasübertragungsrates aus dem Biofilm begrenzt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der Versuchsdatenauswertung, in der die HNO₂-Hemmung ebenfalls als Kerneinflussfaktor identifiziert wurde.

7.2.2 Einstufige Deammonifikation

Die Ergebnisse für die einstufige Deammonifikation sind in Bild 57 zusammengestellt. Betrieblich liegt der Hauptunterschied im Vergleich zur Nitritation in den deutlich reduzierten Nitritkonzentrationen.

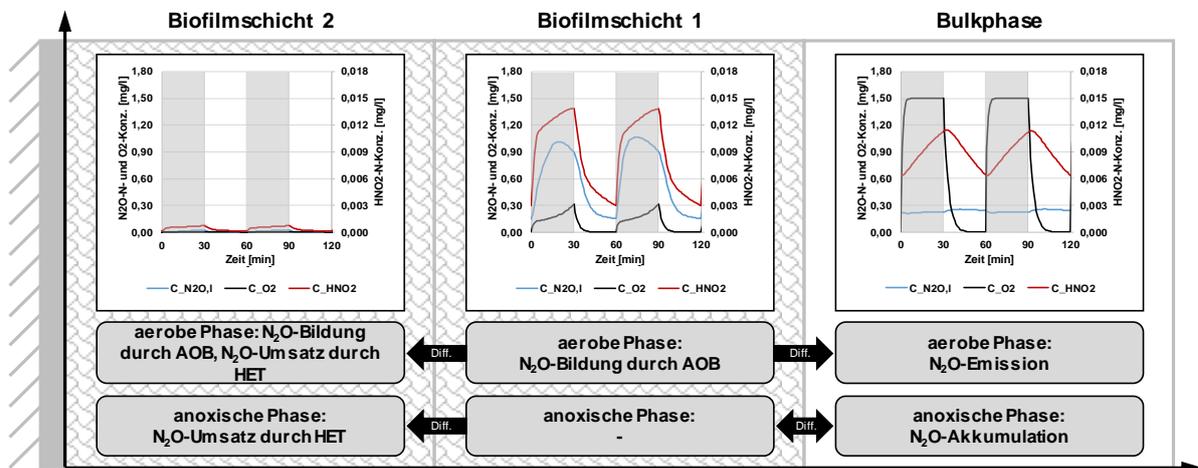


Bild 57: Bildung, Umsatz und Emission von N₂O bei der einstufigen Deammonifikation in der aeroben und anoxischen Phase sowie Konzentrationen von N₂O-N, O₂ und HNO₂-N in den Biofilmschichten und der Flüssigphase (schwarze Pfeile: Richtung der N₂O-Diffusion)

Auch beim Betrieb als einstufige Deammonifikation wird N₂O hauptsächlich durch AOB in der äußeren Biofilmschicht während der aeroben Phase gebildet. Im Vergleich zum Basisszenario sank der vom Modell berechnete N₂O-Bildungsfaktor aufgrund der deutlich niedrigeren Nitritkonzentrationen absolut um 2,8 % (Gesamtbildungsfaktor = 5,2 %). So konnte die N₂O-Bildung bereits um 35 % reduziert werden.

Darüber hinaus kann aus den Simulationsergebnissen abgeleitet werden, dass heterotrophe Bakterien nicht mehr zur N₂O-Bildung beitragen. Im Gegenteil zeigen die hohen N₂O-Umsatzraten (sowohl in der aeroben, als auch in der anoxischen Phase) in der inneren Biofilmschicht, dass die Denitrifikation als N₂O-Senke fungiert; eine HNO₂-Hemmung kann nicht mehr beobachtet werden. Dabei wird nicht nur das in der inneren Biofilmschicht gebildete N₂O umgesetzt; bedingt durch die geringen N₂O-Konzentrationen in der inneren Biofilmschicht diffundiert

das durch AOB in der äußeren Biofilmschicht gebildete N₂O nicht mehr nur in die Flüssigphase, sondern auch in die innere Biofilmschicht, wo es direkt umgewandelt wird (keine Akkumulation). Dies zeigt, dass die Denitrifikationsleistung unter den gegebenen Bedingungen durch die Diffusionsrate begrenzt ist. Die HNO₂-N-Konzentrationen in der äußeren Biofilmschicht und der Flüssigphase übersteigen immer noch den Schwellenwert für die Hemmung der N₂O-Denitrifikation, so dass das N₂O nicht direkt am Ort seiner Entstehung umgesetzt werden kann.

Am Ende der anoxischen Periode kann zudem ein Re-Transfer von N₂O aus der Flüssigphase in den Biofilm beobachtet werden, da die N₂O-Konzentration in der äußeren Biofilmschicht unter die Konzentration in der Wasserphase fällt. So ist zum Ende der anoxischen Phase weniger N₂O im Wasser gelöst, sodass die Emissionen noch einmal reduziert werden.

Insgesamt wird im Vergleich zur Nitrifikation eine Reduktion der Emissionen um 63 % erreicht (Emissionsfaktor = 3,3 %). Dies bestätigt das hohe Potenzial der Kombination von einstufiger Deammonifikation und Denitrifikation in Biofilmsystemen im Hinblick auf eine Reduzierung der N₂O-Emissionen. Durch die Ermöglichung der N₂O-Denitrifikation in der inneren Biofilmschicht sinkt die in die Wasserphase diffundierte N₂O-Menge erheblich.

Die N₂O-Reduktionsrate wird jedoch durch die Diffusionsrate bzw. die N₂O-Verfügbarkeit begrenzt, sodass das Potential der Denitrifikation noch nicht vollends ausgeschöpft wird. Eine weitere Absenkung der HNO₂-Konzentration könnte auch eine Denitrifikation in der äußeren Biofilmschicht ermöglichen, sodass das durch AOB gebildete N₂O zumindest in der anoxischen Phase auch dort umgesetzt werden kann. Dies wurde nachfolgend (vgl. Bild 58) untersucht, in dem der pH-Wert auf 7,0 erhöht wurde (der pH-Wert beeinflusst im Modell nur die NH₃- und HNO₂-Konzentration). Auch beim Betrieb der halbtechnischen Versuchsanlage wurden höhere pH-Werte nach der Etablierung der einstufigen Deammonifikation beobachtet.

7.2.3 Einfluss des pH-Wertes

Die Simulationsergebnisse bestätigen, dass bei einem pH-Wert von 7 die HNO₂-N-Konzentration, ab der N₂O akkumuliert, nirgendwo im Reaktor überschritten wird, sodass die N₂O-Reduktion in allen Biofilmschichten stattfinden kann. In der aeroben Phase wird die N₂O-Reduktion in der äußeren Biofilmschicht allerdings durch eine O₂-Hemmung aller Teilprozesse der Denitrifikation verhindert. Insgesamt wird das in der äußeren Biofilmschicht während der aeroben Phase akkumulierte N₂O in der anoxischen Phase fast vollständig denitrifiziert. Dabei ist in der anoxischen Phase auch ein Re-Transfer von N₂O in den Biofilm zu beobachten. Zusätzlich wird das N₂O, das in die innere Biofilmschicht diffundiert, stets sofort umgesetzt, so dass die N₂O-Konzentration dort unter 0,004 mg N₂O-N/l bleibt. Die emittierte N₂O-Fracht besteht folglich zum größten Teil aus N₂O, das während der belüfteten Phase in die Flüssigphase diffundiert und anschließend sofort gestrippt wird.

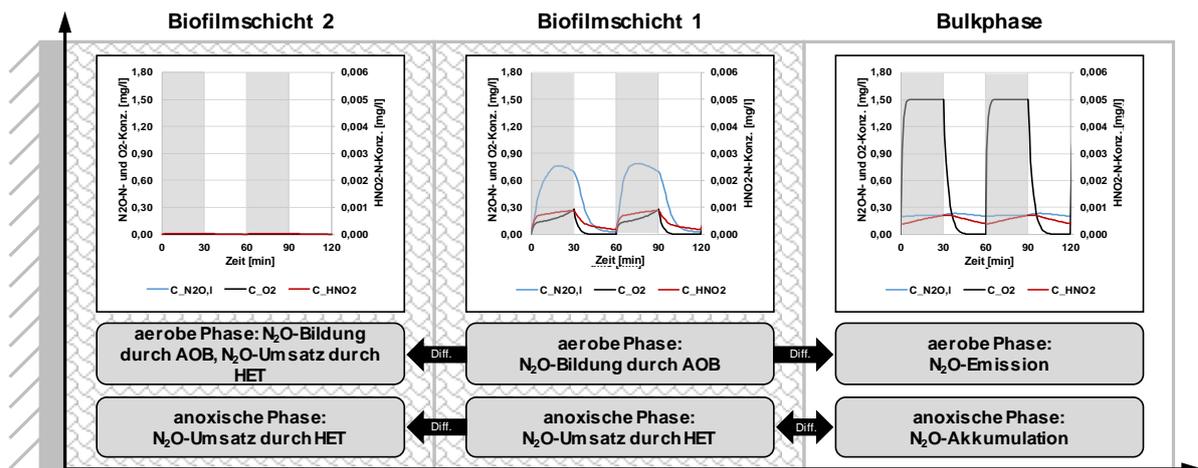


Bild 58: Bildung, Umsatz und Emission von N₂O bei der einstufigen Deammonifikation (erhöhter pH-Wert) in der aeroben und anoxischen Phase sowie Konzentrationen von N₂O-N, O₂ und HNO₂-N in den Biofilmschichten und der Flüssigphase (schwarze Pfeile: Richtung der N₂O-Diffusion)

Zusammenfassend wird bei einem pH-Wert von 7 ein Emissionsfaktor von 2,5 % bzw. eine Reduzierung der Emissionen um 70 % gegenüber der Nitrifikation und 26 % gegenüber der einstufigen Deammonifikation ohne pH-Wert-Erhöhung erreicht. Eine stärkere Verringerung der N₂O-Emissionen kann an dieser Stelle nur noch durch Begrenzung der Diffusion in die Flüssigphase bzw. der Emission oder durch eine weitere Verringerung der N₂O-Bildung realisiert werden.

Für weitere Modelluntersuchungen ergeben sich daraus zwei Fragestellungen:

- Kann durch eine Erhöhung O₂-Konzentration der eine Reduzierung der N₂O-Bildung erreicht werden?
- Kann durch eine Reduzierung der Strippung die Denitrifikationsleistung erhöht werden (höhere N₂O-Verfügbarkeit für die Denitrifikation)?

7.2.4 Einfluss der O₂-Konzentration in der Flüssigphase

Eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration führte zu einem höheren Transfer von Sauerstoff in den Biofilm und somit zu einer Ausbildung aerober Milieubedingungen in beiden Biofilmschichten (innen: 0,25 mg/l; außen: 2,1 mg/l) während der belüfteten Phase. Folglich wurde auch in beiden Schichten eine hohe AOB-Aktivität und somit eine N₂O-Bildung festgestellt (insgesamt bleibt die AOB-Aktivität aber durch die Säurekapazität begrenzt und ändert sich nicht). Während der N₂O-Bildungsfaktor jedoch in der äußeren Biofilmschicht im Vergleich aufgrund höherer O₂-Konzentrationen um 40 % abnahm (die N₂O-Bildungsfaktoren in Bezug auf die NO₂-Konzentration und die NH₄-Konversion blieben konstant), wurde in der inneren Biofilmschicht ein erhöhter N₂O-Bildungsfaktor (> 8 %) beobachtet. Folglich nahm die N₂O-Bildung durch AOB in der äußeren Biofilmschicht ab und in der inneren Biofilmschicht zu; insgesamt wurde lediglich eine Reduzierung der Emissionen um 6 % erreicht.

Zusammenfassend kann im betrachteten Biofilmsystem mit höheren O₂-Konzentrationen allein keine signifikante Reduzierung der N₂O-Bildung erreicht werden, da es immer eine Zone mit niedrigen Sauerstoffkonzentrationen geben wird, in der es zu einer erhöhten N₂O-Bildung kommt. Die Höhe der Sauerstoffkonzentration beeinflusst lediglich, wie weit diese Zone im Inneren des Biofilms liegt.

7.2.5 Einfluss der Gasaustauschrate

Zur Reduzierung der Gasaustauschrate und damit der N₂O-Emission wurde im Modell eine indirekte Belüftung implementiert (vgl. Kapitel 5). Die Betriebsergebnisse bestätigten, dass deutlich höhere N₂O-Konzentrationen in der Flüssigphase gemessen werden, wenn der Gasaustausch im biologischen Reaktor durch eine indirekte Belüftung reduziert wird (MiNzE-Konzept, vgl. Kapitel 6.5.4). Mit dem Modell wurde untersucht, welche Auswirkungen dies auf die Emissionen hat. Als Nebeneffekt werden aufgrund eines reduzierten O₂-Eintrags auch geringere O₂-Konzentrationen erwartet. Dies kann sowohl zu einer erhöhten N₂O-Bildung, als auch einer verbesserten Denitrifikationsleistung führen.

Auch im Modell werden beim Betrieb als Nitritation sowohl in der Flüssigphase als auch im Biofilm wesentlich höhere Konzentrationen erreicht, was auf eine Verringerung der N₂O-Stripung zurückgeführt werden kann. Die N₂O-Emissionen werden jedoch nur geringfügig reduziert, da das akkumulierte N₂O aufgrund der parallel auftretenden HNO₂-Hemmung der N₂O-Reduktion nicht abgebaut werden kann. Darüber hinaus führen die niedrigen Sauerstoffkonzentrationen in beiden Biofilmschichten zu einem Anstieg der N₂O-Bildungsfaktoren. Somit bietet die indirekte Belüftung allein keinen Vorteil, da die erhöhte N₂O-Bildung nicht durch eine N₂O-Denitrifikation kompensiert werden kann. Eine Lösungsmöglichkeit liegt auch hier in der Reduzierung der HNO₂-Konzentration durch Erhöhung des pH-Wertes.

Die Simulationsergebnisse bestätigen, dass durch die so verbesserten Bedingungen für eine N₂O-Denitrifikation (aufgrund der konstant niedrigen O₂-Konzentration kann auch in der äußeren Biofilmschicht eine simultane Denitrifikation stattfinden) die Emissionen insgesamt um 75 % gesenkt werden können (Emissionsfaktor = 2,3 %).

Weitere Simulationsrechnungen zeigen, dass das System durch eine Anpassung der Rezirkulationsrate optimiert werden kann. Eine höhere Rezirkulationsrate ist mit einem höheren O₂-Eintrag verbunden, solange eine Mindestverweildauer des Wassers in der Sättigungskolonie eingehalten wird (vgl. Kapitel 5). Jedoch führen höhere Rezirkulationsraten aufgrund erhöhter Stripung auch zu höheren Emissionen. Es muss ein Gleichgewicht zwischen der Maximierung der Anlagenleistung und der Minimierung der N₂O-Emissionen gefunden werden.

7.2.6 Zusammenfassende Betrachtung

Die berechneten N₂O-Emissionen und -Emissionsfaktoren sind abschließend für alle Modellrechnungen in Bild 59 zusammengefasst.

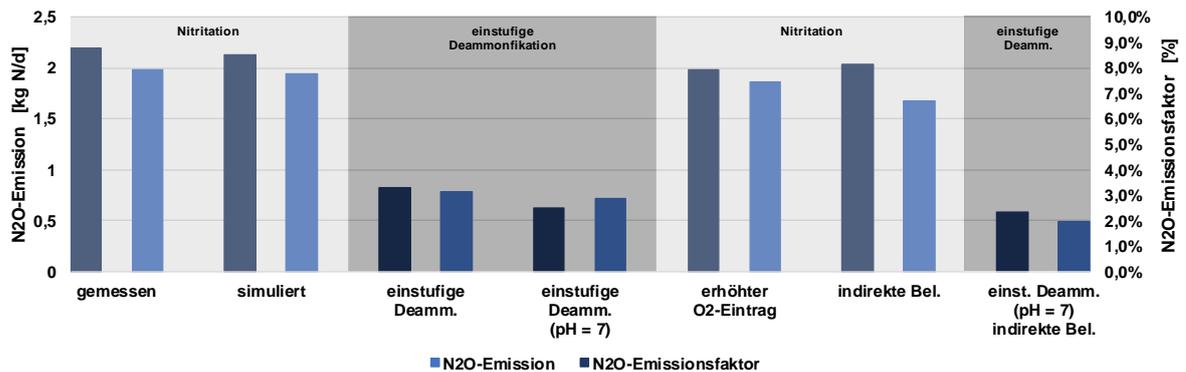


Bild 59: Zusammenfassung Simulationsergebnisse

7.3 Zusammenfassende Empfehlung

Der vorhandene Ansatz zur N₂O-Bildung und Emissionsabschätzung konnte auf eindimensionale Biofilmmodele übertragen werden. Damit konnte das Projektziel, durch modellbasierte Szenarienanalyse die Verfahrenstechnik (und Regelung) weiterzuentwickeln, erreicht werden. Die Projektergebnisse bestätigen, dass der gewählte Ansatz aus kombinierter Messung und Modellierung geeignet ist, die Ursachen hoher N₂O-Emissionen zu identifizieren und angepasste Maßnahmen zu entwickeln. Im Hinblick auf eine Minimierung der N₂O-Emissionen wird der Projektansatz bestätigt. Grundsätzlich wurden die höchsten N₂O-Emissionen im mit suspendierter Biomasse betriebenen SBR-Reaktor gemessen (bei vergleichbaren Randbedingungen). Die Ergebnisse aus Versuchsbetrieb und Modellierung bestätigen zudem, dass eine N₂O-Bildung unter den gegebenen Randbedingungen (hohe Umsatzraten, geringe O₂-Konzentrationen im Biofilm, ggf. hohe NO₂-Konzentrationen) nicht vermeidbar ist. Deswegen ist die Bereitstellung ausreichender Denitrifikationskapazitäten essentiell für einen N₂O-emissionsarmen Betrieb. In diesem Zusammenhang zeigt das Biofilmsystem Vorteile gegenüber dem konventionellen System. Zum einen limitiert der Diffusionsprozess das Ausgasen des gebildeten N₂O (nur das in der Flüssigphase gelöste N₂O kann emittiert werden), sodass während der belüfteten Phase mehr N₂O im System gehalten und schließlich abgebaut werden kann; der Biofilm kann hierbei gewissermaßen als Speicher betrachtet.

Besonders relevant ist die durch den Biofilm mögliche Einrichtung einer gezielten (simultanen) N₂O-Denitrifikation. Anders als in Systemen mit suspendierter Biomasse können sich in Biofilmsystemen auch bei eingeschalteter Belüftung anoxische Denitrifikationszonen ausbilden. Diese Zonen können nicht nur in den inneren, sondern bei entsprechender Einstellung der Belüftung auch in den äußeren Biofilmschichten, also direkt am Ort der N₂O-Bildung, etabliert werden. So erwiesen sich für das hier untersuchte System geringe Sauerstoffkonzentrationen als vorteilhafter; eine ggf. höhere N₂O-Bildung wird durch eine erhöhte Denitrifikationskapazität ausgeglichen. Das Optimum liegt hier in einer gerade ausreichenden Sauerstoffversorgung

zur Aufrechterhaltung der Deammonifikationsleistung. Mit zunehmender Biofilmdicke (Betriebsdauer) wird die Einstellung der O₂-Konzentration jedoch an Bedeutung verlieren.

Darüber hinaus wurde die HNO₂-Konzentration als ein Schlüsselparameter identifiziert. Für einen N₂O-emissionsarmen Betrieb ist sicherzustellen, dass die HNO₂-Konzentration im Biofilm (mindestens im inneren, ständig anoxischen Bereich) unterhalb des Grenzwertes für eine N₂O-Akkumulation liegt. In diesem Zusammenhang sind der pH-Wert sowie die Nitritkonzentration durch geeignete Betriebsstrategien zu regeln; hier ist insbesondere ein Betrieb als einstufige Deammonifikation vorteilhaft. Zudem kann der Nitritabbau in den anoxischen Zonen des Biofilms zu einer Verringerung der HNO₂-Konzentration im Vergleich zur Flüssigphase führen.

Zusammenfassend müssen der Vorteil reduzierter direkter Emissionen und der Nachteil einer ggf. geringeren Raumumsatzleistung aufgrund limitierter O₂-Einträge gegeneinander abgewogen werden. Als wichtige Kontrollparameter für den Betrieb wurden die Sauerstoffkonzentration und die HNO₂-Konzentration (bzw. der pH-Wert und die Nitritkonzentration) identifiziert. Der Fokus einer angepassten Betriebsstrategie muss auf der Bereitstellung ausreichender Denitrifikationskapazitäten liegen. Die durchgeführten Modellrechnungen zeigen, dass mit diesen Maßnahmen eine Reduktion der Emissionen um bis zu 75 % erreicht werden kann. Auch in der Halbtechnik konnte bei einer ausreichenden Denitrifikationskapazität ein Emissionsfaktor von im Mittel 2 % erreicht werden (bei gehemmter Denitrifikation im Mittel 8,2 %). Im optimierten System wird lediglich die während der belüfteten Phase an die Flüssigphase abgegebene und direkt gestrippte N₂O-Fracht emittiert.

Es ergeben sich die folgenden Ansätze für eine Regelungsstrategie:

- Durch einen Betrieb mit geringen Sauerstoffkonzentrationen in der Flüssigphase wird die Denitrifikationskapazität maximiert. Ziel ist eine simultane Denitrifikation auch im äußeren Biofilmbereich. So kann durch AOB gebildetes N₂O direkt an der Quelle abgebaut werden. Dabei wird aufgrund der geringen Sauerstoffkonzentrationen ggf. zusätzlich entstandenes N₂O über die leistungsfähigere Denitrifikation ausgeglichen, so dass die Nettobildung verringert wird. Als Nebeneffekt kann es aufgrund einer reduzierten Strippung nach Ausschalten der Belüftung ggf. auch zu einem Re-Transfer des N₂O in den Biofilm kommen.
- Durch einen Betrieb mit hohen Sauerstoffkonzentrationen wird die Reaktorleistung maximiert; dabei muss jedoch eine verringerte N₂O-Denitrifikationskapazität akzeptiert werden. Die N₂O-Bildung kann durch höhere Sauerstoffkonzentrationen geringfügig reduziert werden; jedoch sind in Biofilmsystemen im Allgemeinen immer Übergangsbereiche mit geringen Sauerstoffkonzentrationen und einer höheren N₂O-Bildung durch

AOB zu erwarten. Es ist außerdem sicherzustellen, dass zumindest in der unbelüfteten Phase anoxische Milieubedingungen erreicht werden.

- In beiden Fällen muss die HNO₂-Konzentration im Biofilm minimiert (mind. < 0,5 µg HNO₂-N/l) werden. Dazu kann zum einen auf einen vollständigen Verbrauch der Säurekapazität verzichtet werden, um so ein Abfallen des pH-Wertes zu verhindern. Außerdem kann eine angepasste Beschickungs- und Belüftungsstrategie mit dem Ziel entwickelt werden, die maximal auftretende Nitritkonzentration zu begrenzen (Umsatz durch AMX in der anoxischen Phase).

8 Konzeptkonsolidierung (DiMeR)

8.1 Technische Ausführung

Die Ergebnisse der Verfahrenserprobung bestätigen, dass mit dem erprobten Konzept eine signifikante Reduktion der N₂O-Emissionen möglich ist. Das optimierte Betriebskonzept wird in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: optimiertes Betriebskonzept

Ausführung der Deammonifikation	einstufiges Verfahren (Nitritation und anaerobe Ammonium-oxidation im gleichen Biofilm)
Biomasse als Biofilm	<p>Das Biofilmsystem hat einen positiven Einfluss auf den CO₂e-Footprint (im Wesentlichen aufgrund einer simultanen Reduzierung des gebildeten N₂O durch Denitrifikanten)</p> <p><u>Option 1 "Festbett"</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Halbtechnisch erprobt • ausreichende Turbulenz für Biomasseaustrag sicherstellen • Eine Reaktorgeometrie mit großem Höhe:Breite-Verhältnis ist günstig (Zulaufverteilung) <p><u>Option 2: „Moving-Bed“</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Es liegen großtechnische Erfahrungen vor • Zusätzlich Rührwerk (Energieverbrauch) und Rückhalt der Aufwuchsträger notwendig • Kann als Alternative zum Festbett eingesetzt werden
O₂-Eintrag	<p><u>Externe Belüftung</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Durch die externe Belüftung kann ein blasenfreier O₂-Eintrag realisiert werden • Die Ausführung kann in einem getrennten Reaktor erfolgen • Für die technische Ausführung als Speece-Cone ist weitere Entwicklungsarbeit notwendig • Für die Auslegung des Begasungsreaktors (feinblasige Druckbelüftung) ist eine HRT > 1,6 min bei einer O₂-Konzentration von 7 mg/l anzustreben
Reaktorgeometrie	Es ist ein Höhe:Breite-Verhältnis von > 2 vorgesehen
Zulauf	Die Zulaufverteilung erfolgt möglichst gleichmäßig über den Reaktorboden

8.2 Angepasste Steuerungsgrößen

Für die Regelung von Anlagen zur Stickstoffelimination mit Nitrit als verfahrenssensitivem Parameter (Hemmung) steht auf dem Markt verschiedene Messtechnik als Grundlage für ein Steuerungskonzept zur Verfügung. Dabei haben großtechnische Erfahrungen gezeigt, dass vor allem für den Parameter Nitrit eine Onlinemessung häufig nicht gewünschte Genauigkeit erreicht. Beim Parameter Ammonium können insgesamt bessere Ergebnisse erzielt werden, allerdings sind auch hier große Driften in den Messwerten zu erkennen.

Für den Regelbetrieb der Deammonifikation hat sich das bereits erprobte Konzept der intermittierenden Belüftung bewährt. Hierbei wird wechselweise mit und ohne Belüftung gefahren. Mit zunehmender Betriebszeit der Anlage können die unbelüfteten Phasen verkürzt werden, da durch den wachsenden Biofilm die anoxischen Bereiche im Biofilm zunehmen.

Die Regelung der O_2 -Konzentration im Reaktor erfolgt durch das Einstellen der O_2 -Konzentration im Rezirkulationsstrom. Die Messung der O_2 -Konzentration kann mit handelsüblichen Sonden erfolgen.

Eine Regelung auf Basis der N_2O -Konzentration in der Wasser- oder Gasphase ist derzeit nicht empfehlenswert. Die auf dem Markt verfügbare Messtechnik ist derzeit nicht ausreichend robust und weist relativ kurze Lebenszeiten auf.

Die Ausführung als robuster Biofilm schränkt die Regelmöglichkeiten zwar ein (Transfer von Zwischenproduktion und Substrat innerhalb des Biofilms und nicht gezielt zwischen Reaktoren), dafür handelt es sich um ein robustes System, welches weniger sensibel auf Frachtspitzen reagiert. Bei Überlastung der Anlage besteht daher eher die Gefahr eines reduzierten Wirkungsgrads, als die einer Hemmung durch z.B. Nitrit (Zwischenprodukt). Da Nitrit ein hochsensitiver Parameter ist, ist hierfür dennoch eine Überwachung vorzusehen.

Die Beschickung der Anlage soll daher über den Ammoniumablaufwert gesteuert werden. Dies kann automatisiert über Sonden erfolgen. Aufgrund der oben beschriebenen Einschränkungen in Hinblick auf die Genauigkeit der NH_4 -Sonden ist aber immer eine nasschemische Regelanalytik vorzusehen.

Die Erkenntnisse zur N_2O -Bildung und Emission führen zu folgenden Ergänzungen des Regelkonzeptes zur Reduzierung der Emissionen in Biofilmanlagen:

pH-Wert: Der für eine erfolgreiche N_2O -Denitrifikation relevante pH-Wert wird als Regelgröße eingeführt. Ein starker Abfall des pH-Wertes kann durch eine Erhöhung der Beschickung (ggf. auch Beschickung nur in anoxischer Phase) verhindert werden, da mehr Säurekapazität zugeführt wird, welche bei gleichbleibendem Umsatz zur Pufferung des pH-Werts führt. Ist ohnehin eine Stützung der SK zur Steigerung des Wirkungsgrads notwendig, kann mehr Betriebsmittel dosiert werden.

O₂-Konzentrationen: Es werden geringe O₂-Konzentrationen im Reaktor angestrebt. Um dies zu erreichen, muss die O₂-Konzentration im Rezirkulationsstrom reduziert werden. Um weiterhin eine ausreichende O₂-Fracht zur Verfügung zu stellen, muss die Rezirkulationsrate erhöht werden.

8.3 Steuerungsgrößen und MSR-Konzept

Das MSR-Konzept basiert auf einer Regelung auf Basis von online-Sensorik, welche durch Laboranalysen unterstützt werden. Die Regelparameter sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12: Regelgrößen des MSR-Konzeptes

Regelgröße	Ziel	Wertebereich	Einheit	Stellglied
pH	Reduzierung der N ₂ O-Emission	7 - 7,3 bzw. PW-Spezifisch	-	Zulaufpumpe oder Beschickung SK
O ₂ -Konzentration	Sollkonzentration für Umsatz	0,2 - 0,8	mg/l	Gebälseleistung
NH ₄ -N	Vermeidung von Überlast	PW-Spezifisch	mg/l	1. Rezirkulationspumpe 2. Zulaufpumpe
Ergänzende Größen				
NH ₄ -N (nasschemisch)	Messtechnik Detaillierte Bilanzierung	PW-Spezifisch	mg/l	(1. Rezirkulationspumpe 2. Zulaufpumpe)
NO ₂ -N (Teststäbchen, Nasschemisch)	Prozessüberwachung zur Vermeidung von hemmenden NO ₂ -N Konzentrationen	Anlagenspezifisch, im Betrieb zu ermitteln	mg/l	(Zulaufpumpe)

Die Umsetzung erfolgt in einer SPS, wobei die Analyseparameter anhand eines manuellen Eingriffs in die Regelung auf Basis einer in der Inbetriebnahme anlagenspezifisch ermittelten Vorgehensweise.

8.4 Bewertung großtechnische Umsetzung

8.4.1 Wirtschaftlichkeit

In den im Rahmen dieses Forschungsvorhaben durchgeführten Versuchen lag der Schwerpunkt auf der Ermittlung von Potenzialen eines Biofilmsystems in Hinblick auf eine Minimierung des CO₂-Footprints durch das erprobte Konzept. Die Leistungsfähigkeit von Biofilmen in Bezug auf den Stickstoffumsatz konnte bisher sowohl in Versuchen, wie auch in großtechnischen Umsetzungen von Deammonifikationsanlagen nachgewiesen werden (z.B. Prozesswasserbehandlung auf der KA Hattingen, ROSENWINKEL ET AL., 2004). Dabei können stabile Betriebszustände mit konkurrenzfähigen Raumbelastungen erreicht werden. Die möglichen Raumbelastungen hängen dabei erheblich von den eingesetzten Aufwuchsträgern und den damit möglichen Füllgraden ab.

Die Bewertung der Wirtschaftlichkeit des erprobten Konzeptes erfolgt anhand der Mehrkosten für Investitionen und Betrieb. Eine Übersicht zeigt Tabelle 13. Für das konventionelle System

mit suspendierter Biomasse und die Biofilmsysteme wurde die gleiche Raumbelastung von 1 kg N/m³/d angesetzt.

Für das zusätzliche Reaktorvolumen für die externe Belüftung sowie deren Stromverbrauch wurden die Ergebnisse aus den Versuchen zur externen Belüftung angesetzt:

$$V_{\text{Belüftungsreaktor}} / V_{\text{Bioreaktor}} = 0,24 \text{ [-]}$$

$$\text{HRT}_{\text{Belüftungsreaktor}} = 1,6 \text{ min}$$

$$\text{O}_2\text{-Sollkonzentration im Ablauf des Belüftungsreaktors} = 7 \text{ mg/l}$$

Tabelle 13: Mehrkosten (Beispielanwendung 100 kg N/d in Prozesswasser)

	Einheit	Konventionell (suspendiert)	Interne Belüftung Biofilm	Externe Belüftung Biofilm
Beispiel Zulauf	m ³ /d	100		
Beispiel cNH ₄ -N	mg/L	1000		
Beispielfracht	kg N/d	100		
BR	kg N/m ³ /d	1	1	1
V Bioreaktor	m³	100	90	90
Berechnung Belüftungsreaktor				
HRT	[min]		1,6	1,6
Rezirate	[-]		222	222
Q Rezistrom	[m ³ /d]		22200	22200
Q Rezistrom	[m ³ /min]		15,4	15,4
V Belüftungsreaktor	[m³]		24,7	24,7
Verhältnis Bioreaktor/Belüftungsreaktor	[-]		0,3	0,3
Strombedarf				
Strom Spez.	kWh/kg N	2	2	6,1
E Strom	kWh/d	200	200	612
Investitionskosten				
Spez. Kosten Reaktor	€/m³	300	300	300
Kosten Reaktor	€	30.000	34.400	34.400
Mehrkosten externe Begasung (Technische Ausrüstung)	€	0		45.000
Kosten Aufwuchsträger	€	0	60.000	60.000
Mehrkosten im Vergleich zu "Konventionell"	€	0	64.400	109.400
Betriebskosten				
Spez. Stromkosten	€/kWh	0,2	0,2	0,2
Stromkosten	€/a	14.600	14.600	44.644
Mehrkosten im Vergleich zu "Konventionell"	€/a	0	0	30.044

Für das erprobte Konzept mit externer Belüftung können bei einer Beispielanwendung von 100 kg N/d im Prozesswasser Investitionsmehrkosten von ca. 110.000 € veranschlagt werden. Die Energiekosten liegen bei einem Strompreis von 20 ct/kWh um ca. 30.000 €/a höher.

Die Einordnung der Mehrkosten erfolgt im folgenden Abschnitt im Zusammenhang mit der möglichen Reduktion des CO₂-Footprints.

8.4.2 Umweltauswirkungen

Grundvoraussetzung für eine effiziente Vermeidung der N₂O-Emissionen ist die Vermeidung des N₂O-Austrags über die Belüftung. So kann die Senke durch eine Denitrifikation mit N₂O-Reduzierung wirken.

Basierend auf den Ergebnissen zu den N₂O-Emissionen und der Berechnung des Strombedarfs für die Belüftung wurde die CO₂e-Bilanz entsprechend Tabelle 14 erstellt.

Tabelle 14: CO₂e-Bilanz

	Interne Belüftung (mit "herkömmlicher" N ₂ O-Emission)	Interne Belüftung (mit "herkömmlicher" N ₂ O-Emission)	Externe Belüftung (mit reduzierter N ₂ O-Emission)	Einheit
	Herkömmlich/suspendiert	Biofilm	Biofilm	
N₂O-Emission	4%	3%	2%	% von N-Zulauf
N₂O-Emission	0,04	0,03	0,02	kgN ₂ O-N/kg N Zulauf
GWP	298	298	298	kg/kg
CO₂-e	11,92	8,94	5,96	kgCO ₂ -e/kg N Zulauf
	Interne Belüftung (mit "herkömmlicher" N ₂ O-Emission)	Interne Belüftung (mit "herkömmlicher" N ₂ O-Emission)	Externe Belüftung (mit reduzierter N ₂ O-Emission)	
	Herkömmlich/suspendiert	Biofilm	Biofilm	
	kg CO ₂ -äq / kg N Zulauf			
Strom	0,54	0,54	1,73	
N₂O	11,92	8,94	5,96	
Gesamt	12,46	9,48	7,69	
CO₂-e Reduktion	-	24%	38%	
CO ₂ -Faktor Strommix: 0,36 kg CO ₂ /kWh				

Die Ergebnisse zeigen, dass die CO₂e-Emissionen aus dem Betrieb durch das erprobte Konzept um ca. 40% gesenkt werden können.

Tabelle 15: Kosten der CO₂-Reduktion

	Einheit	Kommentar	Wert
Differenz Gesamt CO₂			4,77
CO ₂ -e Einsparung	kg CO ₂ -e/d	Beispiel 100 kg/d	477
CO ₂ -e Einsparung	t CO ₂ -e/a		174
Investitionskosten	€/ t CO ₂ -e eingespart/a		629
Betriebskosten	€/ t CO ₂ -e eingespart/a		173

Tabelle 15 zeigt, dass jede durch die Anwendung des Konzeptes pro Jahr eingesparte Tonne CO₂e ca. 200 €/a² kostet und damit mit Einführung einer CO₂-Bepreisung durchaus wirtschaftlich umsetzbar ist.

9 Zusammenfassung und abschließendes Fazit

Im Rahmen des Forschungsvorhabens MiNzE (Förderkennzeichen 02WQ1482, gefördert im Rahmen der Bekanntmachung BMBFinnovativ) wurde das am ISAH entwickelte MiNzE-Konzept (ROSENWINKEL ET AL., 2013) auf die Biofilmtechnik „Festbett“ übertragen und in einem halbtechnischen Biofilmsystem zur Behandlung hochbelasteter Teilströme erprobt. Neben der Frage der Leistungsfähigkeit eines Festbettsystems zur Deammonifikation stand vor allem die Frage der potentiellen N₂O-Emissionsreduzierung und die sich hieraus ergebenden Betriebs- und Regelkonzepte im Hinblick auf die technische Umsetzung sowie die Erprobung eines externen Belüftungsreaktors im Fokus der Untersuchung.

Im Rahmen der zweijährigen Verfahrenserprobung konnten wesentliche Erkenntnisse, die für eine Implementierung von Maßnahmen zur Minimierung der N₂O-Emissionen deammonifizierender Biofilme erforderlich sind, gewonnen werden. N₂O ist ein relevantes Treibhausgas – durch die Entwicklung emissionsarmer Verfahren kann der CO₂-Footprint der hier betrachteten Teilstrombehandlung weiter reduziert werden. Mit Blick auf die spezifischen Förderziele der Maßnahme BMBFinnovativ (Verfahrensentwicklung) konnten dem Industriepartner Dimer GmbH mit der Identifizierung relevanter Kennwerte sowie der anlagenspezifischen Anpassung der ASM-Modelle relevante Informationen zur Verfahrensbewertung übergeben werden. Damit ist ein wichtiger Schritt zur großtechnischen Umsetzung N₂O-emissionsreduzierender Maßnahmen erfolgt.

Die wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse sind:

Deammonifikationsleistung Biofilm: Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Raumumsatzrate auch bei kontinuierlicher Belüftung (max. O₂-Eintrag) und einer Stützung der

² bei einer Nutzungsdauer von 25 a: 629 €/25 a + 173 €/a ≈ 200 €/a

Säurekapazität auf maximal 0,4 kg N/m³/d begrenzt ist. Dieser Raumumsatz ist niedriger als in anderen Systemen (üblich sind bis zu 1 kg N/m³/d). Eine weitere Steigerung durch zusätzliche Biofilmaufwuchsträger ist mit dem System (Festbett) nicht zu erreichen, da die Umsatzleistung durch den Sauerstoffaustausch begrenzt ist und eine dichtere Packung nur zu einer Reduzierung der effektiven Oberfläche führen würde.

N₂O-Emission: In den Biofilmsystemen wurden grundsätzlich geringere N₂O-Emissionen (1,1 – 9,5 %) als im mit suspendierter Biomasse betriebenen Vergleichssystem (6,6 – 16,2 %) gemessen. Da eine N₂O-Bildung bei den untersuchten Hochlastsystemen nicht zu vermeiden ist (erneut bestätigt), zeigen die Projektergebnisse die Relevanz der Denitrifikation als N₂O-Senke auf. Durch den im Biofilm entstehenden Sauerstoffgradienten bildet sich bei O₂-Konzentrationen bis 3 mg/l in der Flüssigphase im Biofilmmitteln eine Denitrifikationszone aus, die als Senke wirken kann. Dem Entgegen steht eine ggf. durch Hemmung oder Störung der Denitrifikation induzierte N₂O-Bildung. Für die Bewertung bzw. Betriebsempfehlung ist damit immer die Netto-Bildungsrate zu betrachten. Dabei ist eine Kontrolle der HNO₂-Konzentration (bzw. der Nitritkonzentration und des pH-Wertes) essentiell. So konnte beim Betrieb der halotechnischen Versuchsanlage nur dann eine reduzierte Emission durch die parallel zur Nitrifikation etablierten Denitrifikation erreicht werden, wenn es nicht zu einer HNO₂-Hemmung der N₂O-Reduktase kam. Damit ist auch die Nitritreduktion im Biofilm ein wichtiger Prozess bei der Emissionsreduzierung, da während der Belüftung ein Abbau von Nitrit in den anoxischen Biofilmschichten stattfinden kann, der mit einer Reduzierung der HNO₂-Konzentration einhergeht und so erst eine N₂O-Denitrifikation ermöglicht wird. Unterstützt wird die Denitrifikation durch niedrige O₂-Konzentrationen, da sich so größere anoxische Denitrifikationszonen ausbilden. Im Vergleich ergaben sich bei gehemmter Denitrifikation Emissionsraten von bis zu 8% (N₂O-N/NH₄-N_{ox}) während bei optimiertem Betrieb Emissionsraten < 2% (N₂O-N/NH₄-N_{ox}) erreicht werden konnten (Reduktion 75%). Weitere Reduzierungen durch ein weiter angepasstes O₂-Regime sind möglich.

Denitrifikation als N₂O-Senke: Die N₂O-Messungen zeigen, dass eine N₂O-Bildung unter den gegebenen Betriebsbedingungen (hohe Umsatzraten, geringe O₂-Konzentrationen im Biofilm, ggf. hohe NO₂-Konzentrationen) nicht vermeidbar ist, sodass geringe Emissionen nur mit einer N₂O-Denitrifikation erreicht werden können. Aufgrund der im Vergleich geringen Frachten ist dafür bereits der beim Zerfall der abgestorbenen Biomasse freigesetzte Kohlenstoff ausreichend. Unterstützt wird die Denitrifikation durch niedrige O₂-Konzentrationen, da sich so größere anoxische Denitrifikationszonen ausbildeten; eine ggf. erhöhte N₂O-Bildung wird durch die ebenfalls erhöhte Denitrifikationskapazität

ausgeglichen. Infolge einer Hemmung der N_2O -Reduktion durch HNO_2 trug die Denitrifikation jedoch auch zur N_2O -Bildung bei. Folglich ist die HNO_2 -Konzentration mit Blick auf die Emissionsreduzierung ein Schlüsselparameter, der durch die Kontrolle der Nitritkonzentration und des pH-Wertes reguliert werden kann; hier ist insbesondere auch der Betrieb als einstufige Deammonifikation vorteilhaft. Zudem kann der Nitritabbau in den anoxischen Zonen des Biofilms zu einer Verringerung der HNO_2 -Konzentration führen. Ein Vorteil des Biofilmsystems liegt dabei in der Etablierung einer simultanen Denitrifikation in direkter Nähe zum Ort der N_2O -Bildung. So konnte das gebildete N_2O umgesetzt werden, bevor es an die Wasserphase abgegeben und gestrippt wurde. Darüber hinaus limitiert der Diffusionsprozess das Ausstrippen des gebildeten N_2O (nur das in der Flüssigphase gelöste N_2O kann emittiert werden), sodass während der belüfteten Phase mehr N_2O im System gehalten und schließlich abgebaut werden kann. Mit dem optimierten System wurde ein Emissionsfaktor von 2 % bei unveränderter NH_4 -Umsatzleistung erreicht. Dies entspricht einer Reduzierung der Emissionen um bis zu 75 % gegenüber dem Betriebszustand mit gehemmter N_2O -Denitrifikation.

Aufgrund der hohen Bedeutung der N_2O -Denitrifikation wurden zur Bestimmung der kinetischen Größen der N_2O -Bildung und des Abbaus während der Denitrifikation umfangreiche Batchversuche durchgeführt. So wurde insbesondere der starke Einfluss geringer Sauerstoffkonzentrationen in Kombination mit erhöhten HNO_2 -Konzentrationen festgestellt; beim Vorhandensein geringer O_2 -Konzentrationen sank die HNO_2 -Konzentration, die eine N_2O -Akkumulation verursachte, um bis zu 50%.

Blasenfreie Belüftung: Das Konzept der externen Belüftung in einer Säule mit Membranbelüftern und Rückführung des gesättigten Wassers ist als blasenfreie Belüftung einsetzbar. Für die beiden untersuchten technischen Möglichkeiten eines blasenfreien O_2 -Eintrags durch Rezirkulation (Speece-Cone und Belüftersäule) wurden im Projekt die maximalen Sauerstoff-Eintragsfrachten in Abhängigkeit der Rezirkulationsrate berechnet. Die Effizienz des O_2 -Eintragungssystems ist dabei im Wesentlichen abhängig von der erreichten O_2 -Konzentration im Ablauf der externen Begasungseinheit, welche beim Speece-Cone etwa 6 % oberhalb der Begasungssäule liegt. Da sich die notwendige Pumpenenergie über die betrachteten O_2 -Konzentrationen allerdings nur geringfügig ändert, hat die hydraulische Aufenthaltszeit den Haupteinfluss auf den Gesamtenergieverbrauch. Hierbei wirkt sich eine lange Aufenthaltszeit positiv aus. Die erstellte CO_2e -Bilanz zeigt, dass die höheren CO_2e -Emissionen aus dem erhöhten Stromverbrauch für die Rezirkulation durch die eingesparten CO_2e -Emissionen durch den reduzierten Lachgasaustrag überkompensiert werden.

Insgesamt können die CO₂e-Emissionen durch die Anwendung des in diesem Projekt entwickelten und erprobten Betriebskonzepts um 40 % gesenkt werden. Dabei kostet eine eingesparte Tonne CO₂e ca. 200 €.

Ausblick: Mit dem zunehmenden Fokus der Verfahrensbewertungen im Hinblick auch auf die direkten Treibhausgase zeigt sich, dass die alleinige Energieeinsparung durch Deammonifikation nicht mehr alleine als Umsetzungsargument ausreicht. Die durch die zusätzlichen Kosten des Biofilmträgermaterials in den letzten Jahren bei der Verfahrenswahl in den Hintergrund geratenen Biofilmverfahren zeigen hier einen im Projekt nachgewiesenen Emissionsvorteil. Mit einer weiteren Reduzierung der Emissionen durch eine angepasste O₂-Steuerung und ggf. kombinierte smarte Kontrollstrategie (Echtzeitmodellberechnung der Denitrifikationskapazität als Regelparameter-Eingang) könnte sich das System noch weiter gegenüber Konkurrenzlösungen absetzen. Der nächste Schritt liegt in einer großtechnischen Umsetzung und Erprobung des MiNzE-Verfahrens bzw. der entwickelten Regelungsstrategien. Dabei müssen die Prozesse der mess- und modellgestützten Ursachenidentifikation, der modellgestützten Maßnahmenplanung, der großtechnischen Implementierung und der Erfolgskontrolle miteinander verknüpft werden. Ein weiterer Innovationsschritt wäre damit eine kombinierte smarte Kontrollstrategie (Echtzeitmodellberechnung der Denitrifikationskapazität als Regelparameter-Eingang) woran aktuell am ISAH gearbeitet wird.

Hannover im August 2022

ISAH: Dr. Maike Beier, Arne Freyschmidt, M.Sc.

DiMeR: Dr. Niklas Trautmann, Dr. Benjamin Vogel

10 Literaturverzeichnis

- Ahn, Joon Ho; Kim, Sungpyo; Park, Hongkeun; Rahm, Brian; Pagilla, Krishna; Chandran, Kartik (2010): N₂O emissions from activated sludge processes, 2008-2009: results of a national monitoring survey in the United States. In: *Environmental science & technology* 44 (12), S. 4505–4511. DOI: 10.1021/es903845y.
- Alpkvist, Erik; Picioreanu, Cristian; van Loosdrecht, Mark C. M.; Heyden, Anders (2006): Three-dimensional biofilm model with individual cells and continuum EPS matrix. In: *Biotechnol. Bioeng.* 94 (5), S. 961–979. DOI: 10.1002/bit.20917.
- Anthonisen, A. C.; Loehr, R. C.; Prakasam, T. B. S.; Srinath, E. G. (1976): Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid. Anthonisen, A. C.; Loehr, R. C.; Prakasam, T. B. S.; Srinath, E. G. In: *Water Pollution Control Federation*) 48 (5), S. 835–852.
- Ashley, K. I.; Mavinic, D. S.; Hall, K. J. (2008): Oxygenation performance of a laboratory-scale Speece Cone hypolimnetic aerator: preliminary assessment. In: *Can. J. Civ. Eng.* 35 (7), S. 663–675. DOI: 10.1139/L08-011.
- Beier, M.; Feldkämper, I.; Freyschmidt, A. (2021): Model assisted identification of N₂O mitigation strategies for full-scale reject water treatment plants. In: *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 39 (6), S. 1832. DOI: 10.2166/wst.2021.141.
- Beier, M.; Sander, M. (2018): Abschlussbericht des Forschungsprojektes “Modellbasierte Entwicklung von Belüftungsstrategien zur gezielten Organismenselektion”. Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover. Hannover.
- Beier, M.; Schneider, Y.; Vogel, B. (2017): Abschlussbericht des Forschungsprojektes Re-NeMo (Reduzierung der N₂O-Emissionen bei der Stickstoffelimination aus hoch- und schwachbelasteten Abwässern). Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover.
- Beier, M.; Seyfried, C.-F. (1994): Abschlussbericht des Forschungsprojekts N₂O in Kläranlagen. Teilprojekt 3 (N₂O-Bildung bei der Nitrifikation und Denitrifikation in Kläranlagen unter besonderer Berücksichtigung hochkonzentrierter Industrieabwässer und der anaeroben Vorbehandlung). Leibniz Universität Hannover, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik.
- DWA-M 349, 2019: Biologische Stickstoffelimination von Schlammwässern der anaeroben Schlammstabilisierung.
- Blum, Jan-Michael; Jensen, Marlene Mark; Smets, Barth F. (2018): Nitrous oxide production in intermittently aerated Partial Nitritation-Anammox reactor: oxic N₂O production dominates

- and relates with ammonia removal rate. In: *Chemical Engineering Journal* 335, S. 458–466. DOI: 10.1016/j.cej.2017.10.146.
- Bock, Eberhard; Schmidt, Ingo; Stven, Ralf; Zart, Dirk (1995): Nitrogen loss caused by denitrifying *Nitrosomonas* cells using ammonium or hydrogen as electron donors and nitrite as electron acceptor. In: *Arch. Microbiol.* 163 (1), S. 16–20. DOI: 10.1007/BF00262198.
- Boltz, J. P.; Morgenroth, E.; Sen, D. (2010): Mathematical modelling of biofilms and biofilm reactors for engineering design. In: *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 62 (8), S. 1821–1836. DOI: 10.2166/wst.2010.076.
- Bullister, J. L. (2017): Atmospheric Histories (1765-2015) for CFC-11, CFC-12, CFC-113, CCl₄, SF₆ and N₂O (NCEI Accession 0164584).
- Chandran, Kartik; Stein, Lisa Y.; Klotz, Martin G.; van Loosdrecht, Mark C. M. (2011): Nitrous oxide production by lithotrophic ammonia-oxidizing bacteria and implications for engineered nitrogen-removal systems. In: *Biochemical Society transactions* 39 (6), S. 1832–1837. DOI: 10.1042/BST20110717.
- Daelman, Matthijs R. J.; van Voorthuizen, Ellen M.; van Dongen, Udo G. J. M.; Volcke, Eveline I. P.; van Loosdrecht, Mark C. M. (2015): Seasonal and diurnal variability of N₂O emissions from a full-scale municipal wastewater treatment plant. In: *The Science of the total environment* 536, S. 1–11. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.06.122.
- Duan, Haoran; van den Akker, Ben; Thwaites, Benjamin J.; Peng, Lai; Herman, Caroline; Pan, Yuting et al. (2020): Mitigating nitrous oxide emissions at a full-scale wastewater treatment plant. In: *Water research* 185, S. 116196. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116196.
- Foley, Jeffrey; Haas, David de; Yuan, Zhiguo; Lant, Paul (2010): Nitrous oxide generation in full-scale biological nutrient removal wastewater treatment plants. In: *Water research* 44 (3), S. 831–844. DOI: 10.1016/j.watres.2009.10.033.
- Fuchs, Georg (Hg.) (2007): *Allgemeine Mikrobiologie*. 8. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
- Gruber, Wenzel; Känel, Luzia von; Vogt, Liliane; Luck, Manuel; Biolley, Lucien; Feller, Kilian et al. (2021): Estimation of countrywide N₂O emissions from wastewater treatment in Switzerland using long-term monitoring data. In: *Water research X* 13, S. 100122. DOI: 10.1016/j.wroa.2021.100122.
- Hiatt, William C.; Grady, C. P. Leslie (2008): An updated process model for carbon oxidation, nitrification, and denitrification. In: *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation* 80 (11), S. 2145–2156. DOI: 10.2175/106143008X304776.

- Hochstein, L. I.; Betlach, M.; Kritikos, G. (1984): The effect of oxygen on denitrification during steady-state growth of *Paracoccus halodenitrificans*. In: *Archives of microbiology* 137 (1), S. 74–78. DOI: 10.1007/BF00425811.
- Horn, Harald; Lackner, Susanne (2014): Modeling of biofilm systems: a review. In: *Advances in biochemical engineering/biotechnology* 146, S. 53–76. DOI: 10.1007/10_2014_275.
- Houweling, Dwight; Wunderlin, Pascal; Dold, Peter; Bye, Chris; Joss, Adriano; Siegrist, Hansruedi (2011): N₂O emissions: modeling the effect of process configuration and diurnal loading patterns. In: *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation* 83 (12), S. 2131–2139. DOI: 10.2175/106143011X13176499923775.
- IPCC (2013): IPCC 5th Assessment Report. The Physical Science Basis. Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, UK and New York, NY, USA.
- Joss, Adriano; Salzgeber, David; Eugster, Jack; König, Roger; Rottermann, Karin; Burger, Sabine et al. (2009): Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and anammox in one SBR. In: *Environmental science & technology* 43 (14), S. 5301–5306. DOI: 10.1021/es900107w.
- Kaelin, David; Manser, Reto; Rieger, Leiv; Eugster, Jack; Rottermann, Karin; Siegrist, Hansruedi (2009): Extension of ASM3 for two-step nitrification and denitrification and its calibration and validation with batch tests and pilot scale data. In: *Water research* 43 (6), S. 1680–1692. DOI: 10.1016/j.watres.2008.12.039.
- Kampschreur, M. J.; Poldermans, R.; Kleerebezem, R.; van der Star, W. R. L.; Haarhuis, R.; Abma, W. R. et al. (2009): Emission of nitrous oxide and nitric oxide from a full-scale single-stage nitrification-anammox reactor. In: *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 60 (12), S. 3211–3217. DOI: 10.2166/wst.2009.608.
- Kampschreur, Marlies J.; Tan, Nico C. G.; Kleerebezem, Robbert; Picioreanu, Cristian; Jetten, Mike S. M.; van Loosdrecht, Mark C. M. (2008): Effect of dynamic process conditions on nitrogen oxides emission from a nitrifying culture. In: *Environmental science & technology* 42 (2), S. 429–435. DOI: 10.1021/es071667p.
- Kraume, Matthias (2020): Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Kuokkanen, A.; Blomberg, K.; Mikola, A.; Heinonen, M. (2021): Unwanted mainstream nitrification-denitrification causing massive N₂O emissions in a continuous activated sludge process. In: *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 83 (9), S. 2207–2217. DOI: 10.2166/wst.2021.127.

- Law, Yingyu; Lant, Paul; Yuan, Zhiguo (2013): The confounding effect of nitrite on N₂O production by an enriched ammonia-oxidizing culture. In: *Environmental science & technology* 47 (13), S. 7186–7194. DOI: 10.1021/es4009689.
- Law, Yingyu; Ni, Bing-Jie; Lant, Paul; Yuan, Zhiguo (2012a): N₂O production rate of an enriched ammonia-oxidizing bacteria culture exponentially correlates to its ammonia oxidation rate. In: *Water research* 46 (10), S. 3409–3419. DOI: 10.1016/j.watres.2012.03.043.
- Law, Yingyu; Ye, Liu; Pan, Yuting; Yuan, Zhiguo (2012b): Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes. In: *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences* 367 (1593), S. 1265–1277. DOI: 10.1098/rstb.2011.0317.
- Liang, Weihao; Yu, Chao; Ren, Hongqiang; Geng, Jinju; Ding, Lili; Xu, Ke (2015): Minimization of nitrous oxide emission from CASS process treating low carbon source domestic wastewater: Effect of feeding strategy and aeration rate. In: *Bioresource technology* 198, S. 172–180. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.075.
- Lide, David R. (Hg.) (2009): CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data. Chemical Rubber Company. 90. ed., 2009 - 2010. Boca Raton, FL.: CRC Press.
- Liu, Tang; Liu, Shufeng; He, Shishi; Tian, Zhichao; Zheng, Maosheng (2021): Minimization of N₂O Emission through Intermittent Aeration in a Sequencing Batch Reactor (SBR): Main Behavior and Mechanism. In: *Water* 13 (2), S. 210. DOI: 10.3390/w13020210.
- Mattei, M. R.; Frunzo, L.; D'Acunto, B.; Esposito, G.; Pirozzi, F. (2015): Modelling microbial population dynamics in multispecies biofilms including Anammox bacteria. In: *Ecological Modelling* 304 (4), S. 44–58. DOI: 10.1016/j.ecolmodel.2015.02.007.
- Metcalf & Eddy Inc. (2014): Wastewater Engineering. Treatment and Resource Recovery. Unter Mitarbeit von George Tchobanoglous, David Stensel, Ryujiro Tsuchihashi, Franklin Burton, Mohammad Abu-Orf, Gregory Bowden und William Pfrang. 5. Aufl.: McGraw-Hill-Education.
- Ni, Bing-Jie; Peng, Lai; Law, Yingyu; Guo, Jianhua; Yuan, Zhiguo (2014): Modeling of nitrous oxide production by autotrophic ammonia-oxidizing bacteria with multiple production pathways. In: *Environmental science & technology* 48 (7), S. 3916–3924. DOI: 10.1021/es405592h.
- Ni, Bing-Jie; Rusalleda, Maël; Pellicer-Nàcher, Carles; Smets, Barth F. (2011): Modeling nitrous oxide production during biological nitrogen removal via nitrification and denitrification: extensions to the general ASM models. In: *Environmental science & technology* 45 (18), S. 7768–7776. DOI: 10.1021/es201489n.

- Pan, Yuting; Ni, Bing-Jie; Bond, Philip L.; Ye, Liu; Yuan, Zhiguo (2013): Electron competition among nitrogen oxides reduction during methanol-utilizing denitrification in wastewater treatment. In: *Water research* 47 (10), S. 3273–3281. DOI: 10.1016/j.watres.2013.02.054.
- Pan, Yuting; Ye, Liu; Ni, Bing-Jie; Yuan, Zhiguo (2012): Effect of pH on N₂O reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers. In: *Water research* 46 (15), S. 4832–4840. DOI: 10.1016/j.watres.2012.06.003.
- Parravicini, Vanessa; Valkova, Tanya; Haslinger, Julia; Saracevic, Ernis; Winkelbauer, Andreas; Tauber, Joseph et al. (2015): Abschlussbericht des Forschungsprojektes ReLaKO (Reduktionspotential bei den Lachgasemissionen aus Kläranlagen durch Optimierung des Betriebes). Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien.
- Pellicer-Nàcher, Carles; Domingo-Félez, Carlos; Lackner, Susanne; Smets, Barth F. (2013): Microbial activity catalyzes oxygen transfer in membrane-aerated nitrifying biofilm reactors. In: *Journal of Membrane Science* 446 (1–2), S. 465–471. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.06.063.
- Peng, Lai; Carvajal-Arroyo, José M.; Seuntjens, Dries; Prat, Delphine; Colica, Giovanni; Pintucci, Cristina; Vlaeminck, Siegfried E. (2017): Smart operation of nitrification/denitrification virtually abolishes nitrous oxide emission during treatment of co-digested pig slurry centrate. In: *Water research* 127, S. 1–10. DOI: 10.1016/j.watres.2017.09.049.
- Pérez, Julio; Picioreanu, Cristian; van Loosdrecht, Mark (2005): Modeling biofilm and floc diffusion processes based on analytical solution of reaction-diffusion equations. In: *Water research* 39 (7), S. 1311–1323. DOI: 10.1016/j.watres.2004.12.020.
- Poughon, Laurent; Dussap, Claude-Gilles; Gros, Jean-Bernard (2001): Energy model and metabolic flux analysis for autotrophic nitrifiers. In: *Biotechnol. Bioeng.* 72 (4), S. 416–433. DOI: 10.1002/1097-0290(20000220)72:4<416::AID-BIT1004>3.0.CO;2-D.
- Ribera-Guardia, Anna; Kassotaki, Elissavet; Gutierrez, Oriol; Pijuan, Maite (2014): Effect of carbon source and competition for electrons on nitrous oxide reduction in a mixed denitrifying microbial community. In: *Process Biochemistry* 49 (12), S. 2228–2234. DOI: 10.1016/j.procbio.2014.09.020.
- Ritchie, G. A.; Nicholas, D. J. (1972): Identification of the sources of nitrous oxide produced by oxidative and reductive processes in *Nitrosomonas europaea*. In: *The Biochemical journal* 126 (5), S. 1181–1191. DOI: 10.1042/bj1261181.

Rittmann, Bruce E.; Boltz, Joshua P.; Brockmann, Doris; Daigger, Glen T.; Morgenroth, Eberhard; Sørensen, Kim Hellestøj et al. (2018): A framework for good biofilm reactor modeling practice (GBRMP). In: *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 77 (5-6), S. 1149–1164. DOI: 10.2166/wst.2018.021.

Rosenwinkel, K.-H.; Beier, M.; Cornelius, A.; Thöle, D. (2004): Abschlussbericht des Forschungsvorhabens "Großtechnisches Untersuchungsvorhaben zur Deammonifikation von Stickstoff in hochbelasteten Teilströmen mit Hilfe eines Schwebebettverfahrens". Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover; Ruhrverband. Hannover/ Essen.

Rosenwinkel, K.-H.; Beier, M.; Schneider, Y. (2016): Abschlussbericht des Forschungsprojektes DFG Lach (Untersuchungen zur Bildung und Emission von Lachgas als Nebenprodukt verschiedener Verfahren zur Deammonifikation). DFG Geschäftszeichen RO 1221/13-2. Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover. Hannover.

Rosenwinkel, K.-H.; Beier, M.; Schneider, Y.; Vogel, B. (2013): A technology for minimization of nitrous oxide emissions from biological treatment of ammonium-rich wastewater (MiNzE process). WEF/IWA Nutrient Removal and Recovery Conference. Vancouver, Canada, 2013.

Sabba, Fabrizio; Picioreanu, Cristian; Nerenberg, Robert (2017): Mechanisms of nitrous oxide (N₂O) formation and reduction in denitrifying biofilms. In: *Biotechnology and bioengineering* 114 (12), S. 2753–2761. DOI: 10.1002/bit.26399.

Sabba, Fabrizio; Terada, Akihiko; Wells, George; Smets, Barth F.; Nerenberg, Robert (2018): Nitrous oxide emissions from biofilm processes for wastewater treatment. In: *Applied microbiology and biotechnology* 102 (22), S. 9815–9829. DOI: 10.1007/s00253-018-9332-7.

Sander, M. (2013): Dynamische Modellierung der einstufigen Deammonifikation. Modellerweiterung und -anwendung. Dissertation. Leibniz Universität Hannover, Hannover. Institut für Siedlungswirtschaft und Abfalltechnik.

Sander, R. (2015): Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. In: *Atmos. Chem. Phys.* 15 (8), S. 4399–4981. DOI: 10.5194/acp-15-4399-2015.

Schneider, Y.; Beier, M.; Rosenwinkel, K-H (2014): Influence of operating conditions on nitrous oxide formation during nitritation and nitrification. In: *Environmental science and pollution research international* 21 (20), S. 12099–12108. DOI: 10.1007/s11356-014-3148-5.

- Schneider, Yvonne; Beier, Maïke; Rosenwinkel, Karl-Heinz (2013): Nitrous oxide formation during nitritation and nitrification of high-strength wastewater. In: *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 67 (11), S. 2494–2502. DOI: 10.2166/wst.2013.144.
- Schulthess, R.v.; Kühni, M.; Gujer, W. (1995): Release of nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge. In: *Water research* 29 (1), S. 215–226. DOI: 10.1016/0043-1354(94)E0108-I.
- Shi, Shuai; Xu, Guoren (2018): Novel performance prediction model of a biofilm system treating domestic wastewater based on stacked denoising auto-encoders deep learning network. In: *Chemical Engineering Journal* 347 (2), S. 280–290. DOI: 10.1016/j.cej.2018.04.087.
- Soler-Jofra, Aina; Stevens, Berber; Hoekstra, Maaïke; Picioreanu, Cristian; Sorokin, Dmitry; van Loosdrecht, Mark C.M.; Pérez, Julio (2016): Importance of abiotic hydroxylamine conversion on nitrous oxide emissions during nitritation of reject water. In: *Chemical Engineering Journal* 287 (169), S. 720–726. DOI: 10.1016/j.cej.2015.11.073.
- Su, Qingxian; Domingo-Félez, Carlos; Jensen, Marlene Mark; Smets, Barth F. (2019a): Abiotic Nitrous Oxide (N₂O) Production Is Strongly pH Dependent, but Contributes Little to Overall N₂O Emissions in Biological Nitrogen Removal Systems. In: *Environmental science & technology* 53 (7), S. 3508–3516. DOI: 10.1021/acs.est.8b06193.
- Su, Qingxian; Domingo-Félez, Carlos; Zhang, Zhen; Blum, Jan-Michael; Jensen, Marlene Mark; Smets, Barth F. (2019b): The effect of pH on N₂O production in intermittently-fed nitritation reactors. In: *Water research* 156, S. 223–231. DOI: 10.1016/j.watres.2019.03.015.
- DWA-M 229-1, 2013: Systeme zur Belüftung und Durchmischung von Belebungsanlagen.
- Terada, A.; Yamamoto, T.; Igarashi, R.; Tsuneda, S.; Hirata, A. (2006): Feasibility of a membrane-aerated biofilm reactor to achieve controllable nitrification. In: *Biochemical Engineering Journal* 28 (2), S. 123–130. DOI: 10.1016/j.bej.2005.10.001.
- Todt, D.; Dörsch, P. (2015): Nitrous oxide emissions in a biofilm loaded with different mixtures of concentrated household wastewater. In: *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (11), S. 3405–3416. DOI: 10.1007/s13762-015-0778-1.
- Valkova, Tanya; Parravicini, Vanessa; Saracevic, Ernis; Tauber, Joseph; Svoldal, Karl; Krampe, Jörg (2021): A method to estimate the direct nitrous oxide emissions of municipal wastewater treatment plants based on the degree of nitrogen removal. In: *Journal of environmental management* 279, S. 111563. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111563.

- Vogel, B. (2018): Denitrifikation als Senke von N₂O-Emissionen bei der Teilstrombehandlung. Modellerweiterung und -anwendung. Dissertation. Leibniz Universität Hannover, Hannover. Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik.
- Wang, Grace Tein-Ya; Bryers, James D. (1997): A dynamic model for receptor-mediated specific adhesion of bacteria under uniform shear flow. In: *Biofouling* 11 (3), S. 227–252. DOI: 10.1080/08927019709378333.
- Wanner, O.; Reichert, P. (1996): Mathematical Modeling of Mixed-Culture Biofilms. In: *Biotechnology and bioengineering* 49, S. 172–184.
- Weiss, R. F.; Price, B. A. (1980): Nitrous oxide solubility in water and seawater. In: *Marine Chemistry* 8 (4), S. 347–359. DOI: 10.1016/0304-4203(80)90024-9.
- Wicht, H.; Kayser, R. (1994): Abschlussbericht des Forschungsprojekts N₂O in Kläranlagen. Teilprojekt 2 (Quantifizierung des N₂O-Austrages auf Anlagen mit verschiedener Verfahrenstechnik und unterschiedlicher Auslastung). Technische Universität Braunschweig, Institut für Siedlungswasserwirtschaft.
- Wunderlin, Pascal; Mohn, Joachim; Joss, Adriano; Emmenegger, Lukas; Siegrist, Hansruedi (2012): Mechanisms of N₂O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions. In: *Water research* 46 (4), S. 1027–1037. DOI: 10.1016/j.watres.2011.11.080.
- Yang, Jingjing; Trela, Jozef; Plaza, Elzbieta (2016): Nitrous oxide emissions from one-step partial nitrification/anammox processes. In: *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 74 (12), S. 2870–2878. DOI: 10.2166/wst.2016.454.
- Yang, Jingjing; Trela, Jozef; Plaza, Elzbieta; Tjus, Kåre (2013): N₂O emissions from a one stage partial nitrification/anammox process in moving bed biofilm reactors. In: *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 68 (1), S. 144–152. DOI: 10.2166/wst.2013.232.
- Yu, Ran; Chandran, Kartik (2010): Strategies of *Nitrosomonas europaea* 19718 to counter low dissolved oxygen and high nitrite concentrations. In: *BMC microbiology* 10, S. 70. DOI: 10.1186/1471-2180-10-70.
- Yu, Ran; Kampschreur, Marlies J.; van Loosdrecht, Mark C. M.; Chandran, Kartik (2010): Mechanisms and specific directionality of autotrophic nitrous oxide and nitric oxide generation during transient anoxia. In: *Environmental science & technology* 44 (4), S. 1313–1319. DOI: 10.1021/es902794a.

Zhou, Yan; Pijuan, Maite; Zeng, Raymond J.; Yuan, Zhiguo (2008): Free nitrous acid inhibition on nitrous oxide reduction by a denitrifying-enhanced biological phosphorus removal sludge. In: *Environmental science & technology* 42 (22), S. 8260–8265. DOI: 10.1021/es800650j.

Anhang A: Versuchsbeschreibung Denitrifikationsbatchversuche

Die Batchversuche wurden in einem doppelwandigen Reaktor (Gesamtvolumen: 3,6 l) mit Probenahmeventil durchgeführt. Zur Einstellung der Temperatur wurde ein Kryostat und zur Durchmischung ein Magnetrührer verwendet. In den Versuchen zur Sauerstoffhemmung wurde zudem eine Blasenbelüftung (Einstellung eines konstanten Luftvolumenstroms) installiert. In allen Versuchsreihen wurde ein strikt anoxisches Milieu eingehalten (Ausnahme: Versuche zur Sauerstoffhemmung); außerdem wurde über eine manuelle Dosierung von Natriumhydroxid (NaOH) und Salzsäure (HCl) ein pH-Wert von 8 eingestellt. In einigen Versuchen wurde zudem ATH (Allylthioharnstoff) zur Hemmung der AOB dosiert (vgl. Tabelle 16).

Die Aufstockung der CSB-Konzentrationen erfolgte mithilfe einer Natriumacetatlösung (47,7 g/l), während für die Dosierung des Stickstoffsubstrats gelöstes Natriumnitrat (20 g/l), Natriumnitrit (15 g/l) und N₂O (ca. 2 g/l) verwendet wurden.

Die O₂- und N₂O-Konzentrationen sowie der pH-Wert wurden mithilfe von elektronischen Sensoren aufgenommen. Zur Bestimmung der Stickstoff- und CSB-Konzentrationen wurden in definierten Abständen Proben über das Probenahmeventil genommen; diese wurden filtriert (Filterpapier MN 615 ¼, Rückhaltebereich <4µm) und mit Küvettentests (Hach, Düsseldorf) analysiert.

Die Batchversuche wurden mit Belebtschlamm aus dem Belebungsbecken einer kommunalen Kläranlage ohne zusätzliche Anreicherung durchgeführt. Vor Versuchsbeginn wurde der Schlamm für mehrere Stunden belüftet, um eventuell vorhandenen abbaubaren Kohlenstoff abzubauen. 3 l des belüfteten Schlammes wurden nun in den Laborreaktor eingefüllt. Anschließend wurde ein anoxisches Milieu durch eine Sauerstoffstrippung mit Argon eingestellt, bevor der Reaktor gasdicht verschlossen wurde (Ausnahme: Versuche zur Sauerstoffhemmung - hier wurde der Reaktor nicht verschlossen, damit die eingebrachte Luft entweichen kann und sich kein Überdruck aufbaut).

Zu Beginn des Versuches wurden die jeweiligen Stickstoffsubstrate dosiert. Da jedoch durch die vorherige Belüftung kein abbaubarer Kohlenstoff als Elektronendonator vorhanden ist, kann das dosierte Stickstoffsubstrat nur durch die Oxidation hydrolysiertes Zellsubstanz reduziert werden (endogene Atmung). Nach ca. einer Stunde markiert die Zugabe des Natriumacetats als C-Quelle den eigentlichen Versuchsbeginn. Nach vollständigem Umsatz des dosierten Stickstoffsubstrats sowie der ggf. akkumulierten Zwischenprodukte wurde der Versuch beendet und eine Probe zur Ermittlung der organischen Trockensubstanz des Belebtschlammes entnommen.

Alle durchgeführten Versuche sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Übersicht Laborversuche zur Denitrifikation

Vers.- Art.	Dosierung				O ₂ [mg/l]	T [°C]	pH [-]	CSB/N [-]
	ATH	NO ₃ -N	NO ₂ -N	N ₂ O-N				
opt. RB, NO ₃		x			0,00	29,0	8,0	5,8
			x		0,00	29,0	8,0	14,1
			x		0,00	29,0	8,0	20,2
			x		0,00	22,0	8,0	19,6
			x		0,00	22,0	8,0	10,0
			x		0,00	22,0	8,0	6,5
			x		0,00	21,0	8,0	10,6
			x		0,00	20,5	8,0	12,7
			x		0,00	21,0	8,0	5,9
			x		0,00	21,0	8,0	10,8
		x	x		0,00	21,0	8,0	12,4
		x	x		0,00	21,0	8,0	11,3
	x	x		0,00	21,0	8,0	12,8	
opt. RB, NO ₂			x		0,00	21,0	8,0	8,0
	x		x		0,00	21,0	8,0	18,6
	x		x		0,00	21,0	8,0	19,7
			x		0,00	21,0	8,0	13,1
	x		x		0,00	21,0	8,0	14,9
	x		x		0,00	21,0	8,0	12,7
	x		x		0,00	21,0	8,0	14,5
opt. RB, N ₂ O	x			x	0,00	21,0	8,0	26,0
	x			x	0,00	21,0	8,0	29,7
	x			x	0,00	21,0	8,0	13,0
				x	0,00	21,0	8,0	41,4
				x	0,00	21,0	8,0	42,2
				x	0,00	21,0	8,0	53,2
	x			x	0,00	21,0	8,0	53,6
	x			x	0,00	21,0	8,0	54,2
	x			x	0,00	21,0	8,0	57,9
	x			x	0,00	21,0	8,0	8,0
	x			x	0,00	21,0	8,0	11,5
x			x	0,00	21,0	8,0	11,9	
2 N- Substr.	x	x		x	0,00	21,0	8,0	17,9
	x	x		x	0,00	21,0	8,0	18,6
	x		x	x	0,00	21,0	8,0	15,6
	x		x	x	0,00	21,0	8,0	13,0
C-Man- gel	x			x	0,00	21,0	8,0	14,4
	x			x	0,00	21,0	8,0	39,8
	x			x	0,00	21,0	8,0	16,9
	x	x		x	0,00	21,0	8,0	8,8
	x	x	x		0,00	21,0	8,0	17,9
O ₂	x		x		0,37	23,0	8,1	22,7
	x		x		0,45	23,5	8,2	16,1
	x		x		0,48	22,5	8,1	28,2
	x		x		0,44	23,4	8,1	38,3
	x		x		0,43	23,0	8,0	22,3
	x		x		0,03	22,4	8,1	28,0
	x		x		0,09	21,6	8,2	31,1
	x	x			0,00	21,7	8,1	20,6