

Betriebserfahrungen mit dem DEMON-Verfahren zur Deammonifikation von Prozesswasser

B. Wett und M. Hell (Innsbruck)

Zusammenfassung

Deammonifikation steht für einen „abgekürzten“ Reaktionsweg bei der N-Elimination und umfasst zwei Teilschritte: Zuerst wird ca. die Hälfte des Ammoniums zu Nitrit oxidiert und dann die andere Hälfte mit dem gebildeten Nitrit anaerob zu N_2 oxidiert. Mit der Implementierung des pH-gesteuerten DEMON®-Verfahrens zur Deammonifikation von Prozesswasser an der ARA Strass ist ein wesentlicher Beitrag zur Energieautarkie der Kläranlage gelungen (mittlerer Überschuss in der Energiebilanz von 107 %). Inwieweit ist dieser ressourcenschonende Entstickungsprozess eine **ausgereifte und praktikable** Technologie? Während in Strass für die Anreicherung der Biomasse und die Inbetriebnahme der DEMON-Anlage noch 2.5 Jahre benötigt wurden, konnte durch den Transfer großer Impfschlammengen die Inbetriebnahmephase auf der ARA Glarnerland (CH) auf 50 Tage reduziert werden.

Schlagworte: Abwasserreinigung, Stickstoffrückbelastung, Schlammwasser, Deammonifikation, Anammox

Abstract

Deammonification represents a short-cut in the N-metabolism pathway and comprises 2 steps: About half the amount of ammonia is oxidised to nitrite and then residual ammonia and nitrite is anaerobically transformed to N_2 . Implementation of the pH-controlled DEMON® process for deammonification of reject water at the WWTP Strass contributed essentially to energy self-sufficiency of the plant (mean surplus in electrical energy balance 107 %). Has this resource saving technology already approached state of the art? Biomass enrichment and DEMON-start-up in Strass took a period of 2.5 years whereas start-up period at the WWTP Glarnerland (CH) was reduced to 50 days due to transfer of substantial amounts of seed sludge.

Key words: wastewater treatment, nitrogen return load, sludge liquor, deammonifikation, anammox

1. Einleitung

1.1. „Abgekürzter“ Reaktionsweg der Stickstoffelimination

Seit einigen Jahren ist die separate biologische Prozesswasserbehandlung, insbesondere die anaerobe **Ammonium-Oxidation**, ein forziertes Forschungsthema in Europa. Ziel dieser Bemühungen ist es, den aufwendigen Reaktionsweg der Stickstoffelimination bei der Abwasserreinigung zu „verkürzen“. D. h. der vorhandene Ammonium-Stickstoff soll nicht unter Einsatz großer Sauerstoffmengen zum Nitrat hochoxidiert werden, um anschließend mittels leicht abbaubarer Kohlenstoffverbindungen zum elementaren Stickstoff reduziert zu werden. Alternativ dazu ist es im Bereich der Behandlung von Prozesswässern aus der Faulschlammwässerung gelungen, den zweiten Oxidationsschritt vom Nitrit zum Nitrat nachhaltig zu unterdrücken. Dadurch konnten substantielle Ressourceneinsparungen erzielt werden – und zwar 25 % an Belüftungsenergie und 40 % an **externem** Kohlenstoff

(Abbildung 1, links). In Deutschland, Österreich und der Schweiz wurden vor allem SBR-Verfahren für diese Prozessführung entwickelt und umgesetzt [1,2].

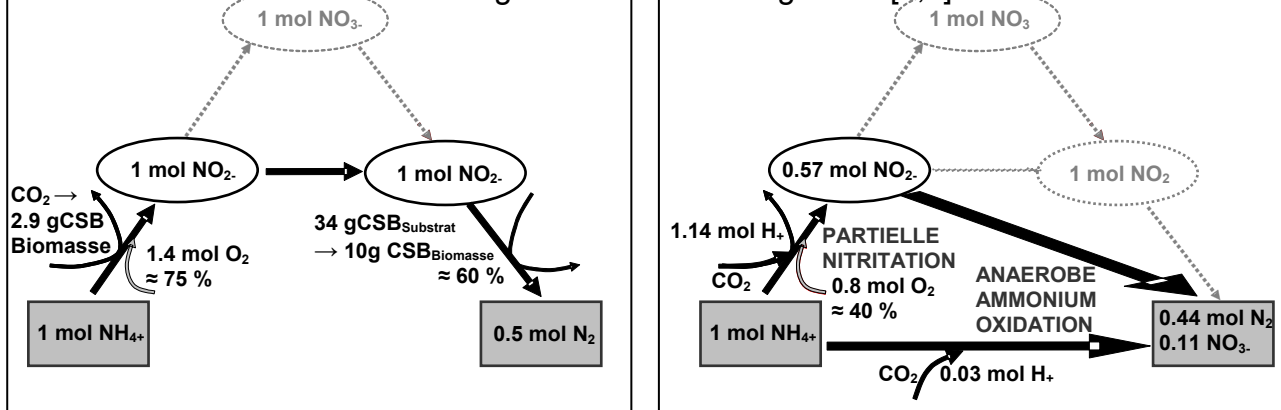


Abbildung 1: Verkürzte Reaktionspfade der Stickstoffelimination entweder über Nitritation/Denitrifikation (links) oder durch Deammonifikation (rechts) und deren Ressourcenbedarf.

Die Deammonifikation verspricht eine weitere Ressourceneinsparung, und zwar von insgesamt 60 % des Sauerstoffbedarfs, da nur etwas mehr als die Hälfte des Ammoniums zum Nitrit oxidiert wird und dann mit dem produzierten Nitrit **der** Restammonium anaerob oxidiert wird. Um der manchmal unpräzisen Verwendung der Verfahrensterminologie entgegenzutreten, soll hier die Begriffsdefinition wiederholt werden: Deammonifikation umfasst beide autotrophen Teilprozesse, zuerst die partielle Nitritation (aerob) und anschließend die anaerobe Ammoniumoxidation. Beide Prozessschritte können entweder räumlich getrennt in zwei verschiedenen Schlammsystemen (**SHARON-ANAMMOX, Hattingen??**) katalysiert werden oder beide zusammen in einem Schlammsystem (DEMON, CANON). Bei der Deammonifikation kann auf einen Beitrag heterotropher Organismen zur Denitrifikation und damit auf die Zudosierung von organischem Kohlenstoff (z.B. Methanol) vollkommen verzichtet werden.

Bereits in den 70er Jahren hat **Broda (ein Wiener Chemiker)** [3] auf der Basis von thermodynamischen Berechnungen und evolutionstheoretischen Überlegungen postuliert, dass es einen Organismus geben muss, der Ammonium mittels Nitrit oxidieren kann („missing lithotroph ... might have existed or still exists“). Erst 20 Jahre später konnte das tatsächliche Auftreten dieses Prozesses nachgewiesen werden und 1999 wurden von einer niederländischen Forschergruppe die verantwortlichen Mikroorganismen molekularbiologisch als Planktomyceten identifiziert [4]. Heute wird man sich zunehmend der Bedeutung dieses Umwandlungsprozesses für den globalen Stickstoffhaushalt bewusst.

1.2. Skalierungsprobleme bei der Deammonifikation

Die Herausforderung für die Verfahrenstechnik bestand darin, durch optimale Prozessbedingungen hohe Ammonium-Abbauraten bzw. hohe Wachstumsraten der deammonifizierenden Organismen zu erreichen. Um dieses Arbeitsziel im gewünschten Maßstab umzusetzen, mussten folgende 3 Hauptschwierigkeiten bewältigt werden:

- Langsames Wachstum: Anaerob Ammonium oxidierende Bakterien wachsen extrem langsam (Verdoppelungszeiten von mindestens 11 Tagen) im Konsortium mit anderen Organismen, die potentiell höhere Wachstumsraten aufweisen.
- Hochsensible Organismen: Das Zwischenprodukt Nitrit ist einerseits das erforderliche Substrat und andererseits wirkt es bereits in geringen

Konzentrationen irreversibel toxisch. Die unterschiedlichen Angaben von letalen Toxizitätsgrenzen in der Literatur weisen darauf hin, dass die Dauer der Exposition einen wesentlichen Einfluss hat. Weitere toxische Wirkungen sind von Methanol und von Schwefelverbindungen bekannt. Sauerstoff hingegen bewirkt **nur eine nur** reversible Inhibition der Anaerobier.

- Anpassen der maschinellen Einrichtung an die jeweilige Anlagenkapazität: Während der Inbetriebnahme mussten sowohl die Belüfterleistung als auch die Zu- und Ablaufmengen an die sich nur langsam steigernden Stoffumsätze angepasst werden, d.h. es war eine Leistungsvariation von 2 Größenordnungen erforderlich.

An der Kläranlage Strass im Zillertal (Belastung ca. 200000 EW) wird bereits seit 1997 ein SBR-Verfahren mit Nitrifikation/Denitrifikation zur Prozesswasserreinigung betrieben. Trotz großer Zufriedenheit seitens der Betreiber mit dem ausgeführten Verfahren wurde 2003 beschlossen, mit der Deammonifikation einen weiteren Innovationssprung zu versuchen. Beginnend mit einer Schlammprobe aus einer Versuchsanlage der EAWAG in Zürich wurde über einen Zeitraum von 2 Jahren die Biomasse angereichert. Die Schlammprobe diente als Inoculum für einen Rührreaktor mit einem Volumen von 0.3 m³, der kontinuierlich mit dem Ablauf aus dem bestehenden SBR zur Nitrifikation/Denitrifikation des Prozesswassers beschickt wurde (enthielt sowohl Nitrit als auch Ammonium). Bei Erreichen der Kapazitätsgrenze wurde mit dem angereicherten Schlamm die nächste Reaktorgröße mit einem Volumen von 2.4 m³ in Betrieb genommen [5]. Der im Verhältnis von fast 1:10 verdünnte Schlamm musste wiederum während einer langwierigen Anreicherungsphase aufgebaut werden.

1.3. pH-gesteuerte intermittierende Belüftung

- Im großtechnischen Maßstab wurde zuvor ein einstufiges Verfahren noch nicht versucht, da in einem Einschlammssystem die Nitritkonzentration schwerer beherrschbar erschien und die Nitrittoxizität für die Planktomyzeten und damit für das Gesamtsystem eine ständige Bedrohung darstellt [6]. Die Entwicklung einer Steuerungsstrategie in Strass setzte auf den pH-Wert als Schlüsselparameter, weil damit drei wesentliche Steuerungsziele verfolgt werden konnten (Abbildung 2):

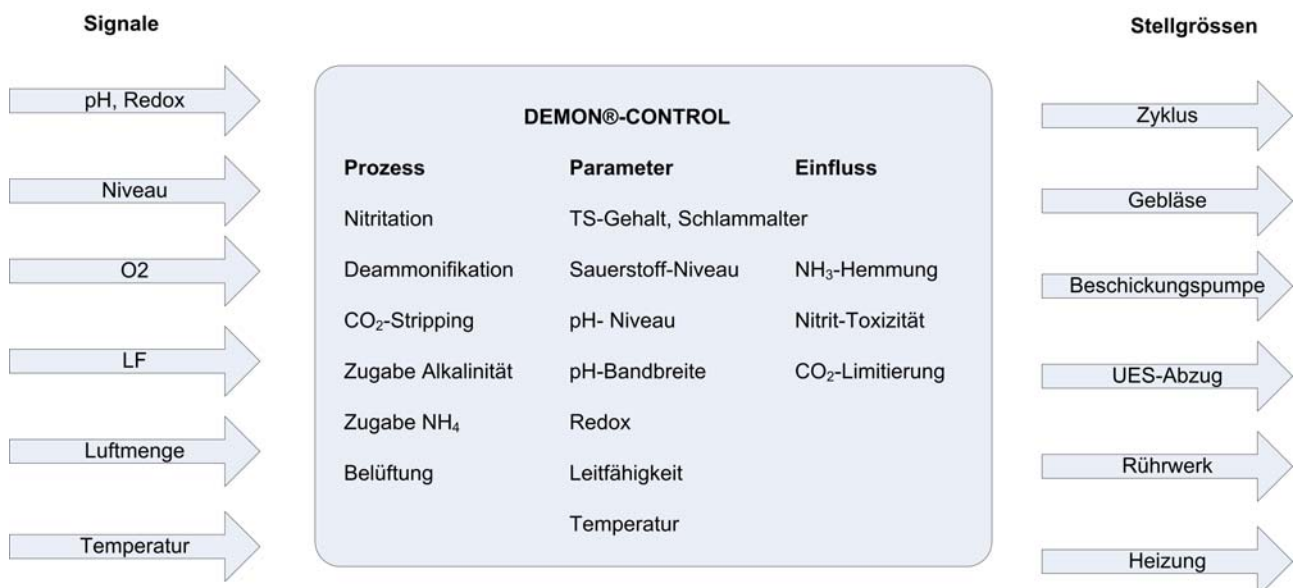


Abbildung 2: Steuerungsschema des DEMON-Verfahrens, wobei die Wahl der Parameter auf eine Prozessoptimierung hinsichtlich Nitrit-Toxizität, anorganische C-Limitierung und Repression der Nitritoxidierer abzielt.

- Kontrolle der Nitritkonzentration im Reaktor, da ein pH-Anstieg die Produktion an H^+ Ionen und damit korrespondierend die Nitritproduktion signalisiert.
- Repression der Nitritoxidierer, indem die Belüftung nach dem ersten Oxidationsschritt abgebrochen wird (Weiteroxidation des Nitrits zum Nitrat bewirkt keine pH-Verschiebung). **NH₃-Hemmung der Nitratanten ergänzen?**
- Kontrolle des CO₂-Strippens, da durch das pH-Niveau im Reaktor die Dissoziation von Kohlensäure zum Bikarbonat festgelegt und damit die C-Versorgung der autotrophen Bakterien sichergestellt wird.

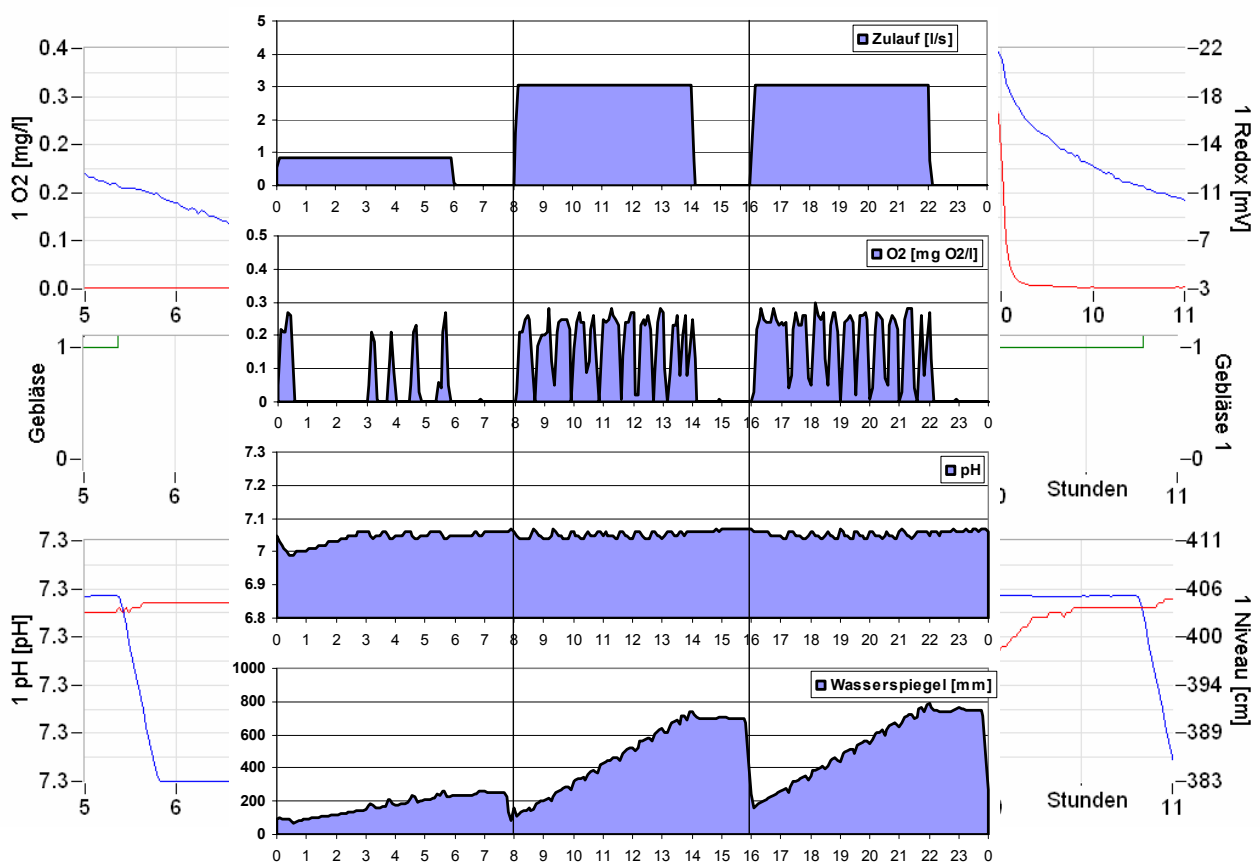


Abbildung 3: Tagesverlauf wesentlicher Prozessvariablen (Zulaufmenge, Sauerstoff, pH und Wasserspiegel) bei Start der Schlammmentwässerung zu Wochenbeginn

Die Steuerung der Deammonifikation im SBR erfolgt in drei hierarchischen Ebenen: Mit der Zeitsteuerung werden die einzelnen Prozessphasen eines Betriebszyklus festgelegt (vergleiche Abbildung 3: Füll- und Reaktionsphase mit intermittierender Belüftung, Schlammabsetzphase, Abzugsphase). Die pH-Steuerung begrenzt die Dauer der einzelnen Belüftungsintervalle. Während der Belüftung dominiert die Nitritation, die solange erfolgt, bis der untere pH-Schwellenwert erreicht wird. Innerhalb der typischerweise sehr eng gesetzten pH-Bandbreite von 0.01 bis zum oberen Schwellenwert wird die Alkalinität durch die Prozesswasserzugabe und die anaerobe Ammoniumoxidation wieder zurück gewonnen. Die Sauerstoffsteuerung regelt innerhalb der einzelnen Belüftungsintervalle mit einem sehr niedrigen Sollwert von ca. 0.3 mg/l das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen den beiden Teilprozessen der aeroben und

anaeroben Ammoniumoxidation. In Anbetracht der Ansprüche an die Sensortechnik, insbesondere der niedrige Bereich der Sauerstoffmessung, erhöhen die zusätzlichen Messvariablen Redox-Potential und elektrische Leitfähigkeit die Betriebssicherheit.

2. Betriebsergebnisse

2.1. Prozessstabilität

Im Juli 2004 wurde der SBR zur Prozesswasserbehandlung (500 m³) angeimpft und die Steuerung von Nitritation/Denitritation auf Deammonifikationsbetrieb umgestellt. Die täglich eliminierte Ammoniumfracht dargestellt in Abbildung 4 zeigt den signifikanten Abfall auf kaum mehr messbare Stoffumsätze an. Bis Jahresende konnte die Eliminationsleistung auf das erforderliche Wochenmittel von über 250 kg NH₄-N pro Tag gesteigert werden unter entsprechender Anpassung von Gebläse- und Pumpleistung.

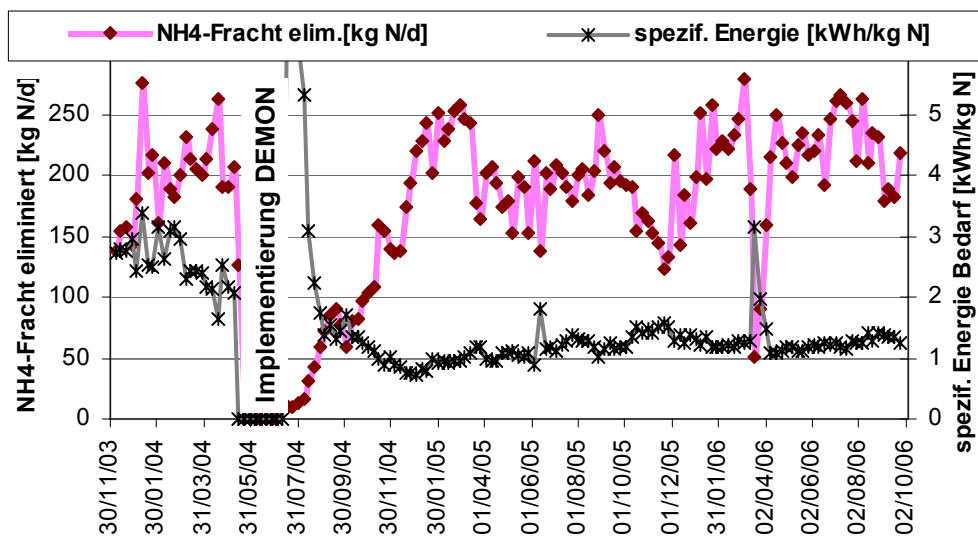


Abbildung 4: Ganglinien der Wochenmittelwerte der eliminierten Ammonium-Tagesfracht und des spezifischen Energieverbrauches (Belüftung, Rührer, Pumpe) vor und nach der Umstellung auf Deammonifikation

Die Umstellung auf das DEMON-Verfahren wirkt sich besonders auffällig auf den Energieverbrauch der Anlage aus. Bezogen auf die abgebaute Ammoniumfracht sinkt der spezifische Energiebedarf von im Mittel 2.9 kWh/kg N auf 1.1 kWh/kg N ab. Die stöchiometrisch bedingte Einsparung wird damit deutlich übertroffen. Die verbesserte Sauerstoffeintragseffizienz (α -Wert) bei geringerem TS-Gehalt und die stark verminderte heterotrophe Sauerstoffzehrung liefern entsprechende Beiträge.

Seit Erreichen des Vollbetriebes liegen nun Betriebserfahrungen von über 2 Jahren vor. Der Eliminationsgrad für Ammonium zeigt kaum Schwankungen (Abbildung 5) und beträgt im Jahresmittel über 90 %. Die einzige relevante Störungssituation mit markantem Einbruch in Eliminationsleistung und –wirkungsgrad ergab sich im März 2006: Nach Versagen des Ablaufventils (am Samstagabend) trieb ca. ein Viertel der Biomasse ab. Unverminderte Beschickung bei reduzierter Nitritationsleistung führte zu einer durchgehenden Belüftung mit kontinuierlichem Nitritanstieg auf ca. 30 mg/l. Die Nitrittoxizität führte zu einem weiteren Verlust an aktiver Biomasse, die im Folgemonat

wieder aufgebaut wurde. Inzwischen wurden zusätzliche Sicherheitsroutinen zur Störungsprävention in die Steuerung implementiert.

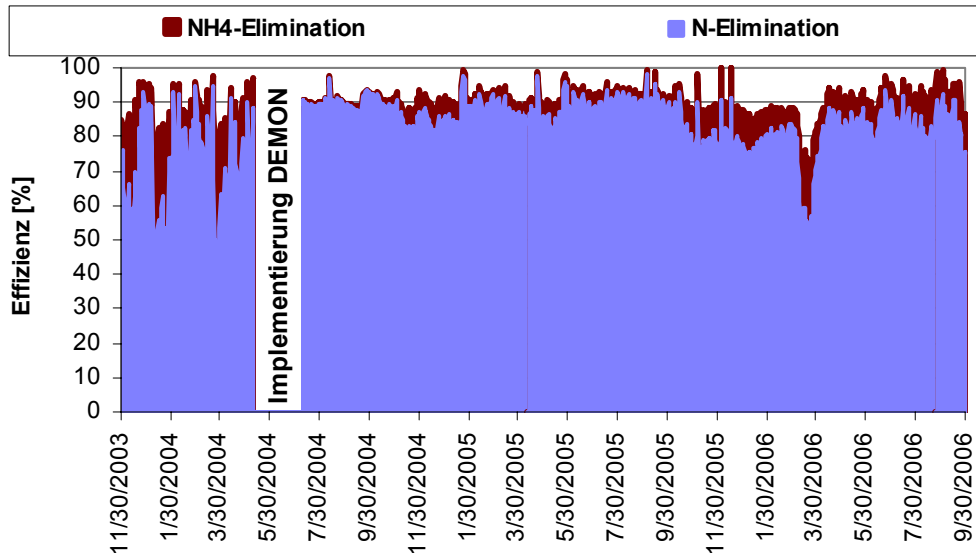


Abbildung 5: Ganglinien des Wirkungsgrades der Prozesswasserbehandlung hinsichtlich Ammonium und Nges vor und nach Umstellung auf Deammonifikation

Grundsätzlich fallen bei der Deammonifikation neben 89 % elementarem Stickstoff noch 11 % Nitrat-N an. Je nach Verfügbarkeit von abbaubarem CSB im Prozesswasser kann das produzierte Nitrat denitrifiziert werden. Das extreme N/C Verhältnis von größer als 2 an der ARA Strass (35 Tage Mindestaufenthaltszeit im Faulturm) bedingt Restfrachten an Nitrat im Ablauf der Prozesswasserbehandlung.

2.2 Beschleunigte Inbetriebnahme

Die Prozesswasserbehandlung auf der ARA Glarnerland (CH) weist mit einer maximalen Ammoniumfracht von täglich 250 kg und einem SBR-Beckenvolumen von 400 m³ ähnliche Verhältnisse auf wie in Strass [7]. Ebenso wurde auch in Glarnerland seit mehreren Jahren erfolgreich eine Separatbehandlung über Nitritation/Denitritation betrieben. Die Anlage schien für eine Umstellung auf das DEMON-Verfahren geeignet, doch sollte die Inbetriebnahme durch eine grosse Impfschlammmenge von der ARA Strass beschleunigt werden. Mit einer Sondergenehmigung der österreichischen und schweizerischen Behörden wurden in einem Tankwagen ca. 500 kg deammonifizierende Biomasse bzw. 20 t Nassschlamm von Österreich über die EU-Außengrenze in die Schweiz transportiert. Die sofort durchgeführten Aktivitätsmessungen zeigten, dass die transferierte Schlammmenge für die Deammonifikation von 60 kg N/d ausreichte, also ca. 1/3 der Soll-Kapazität der Anlage aufwies. Untermittelbar nach Einfüllen des Schlammes in das vorhandene SBR-System konnte daher mit dem regulären Betrieb begonnen werden. Innerhalb von 50 Tagen konnte die gewünschte Eliminationsleistung erreicht werden und die Ablaufwerte für Ammonium und Nitrat konnten unter 50 mg N/l gehalten werden (Abbildung 6).

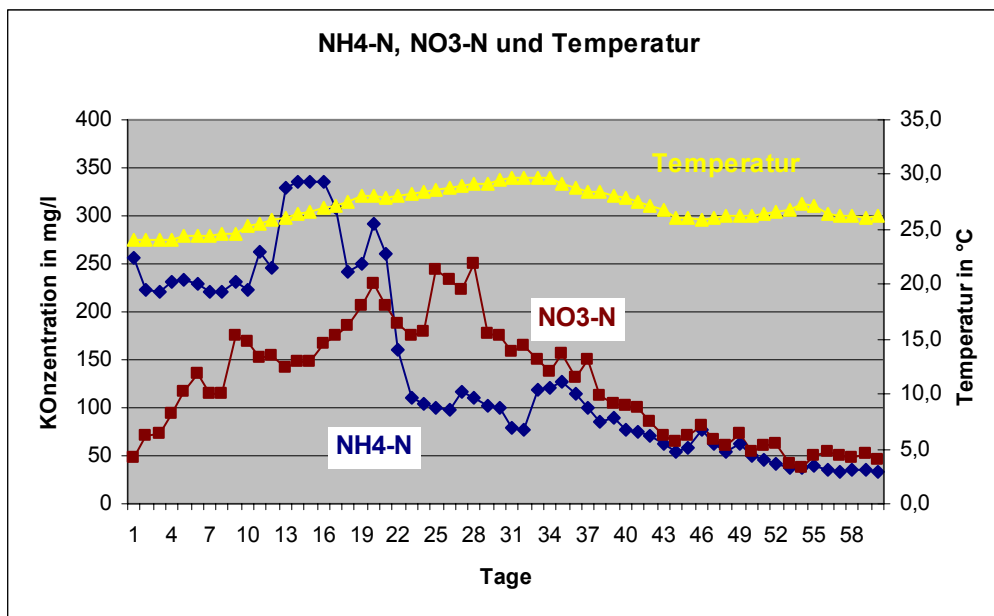


Abbildung 6: Schnelle Inbetriebnahme auf der ARA Glarnerland mittels großer Impfschlammengen mit Erreichen der angestrebten N-Ablaufwerte innerhalb von 50 Tagen.

2.3. Kostenaufstellung

Betriebskosten für das Jahr 2005

- Ammoniumelimination: 90,3 %
- eliminierte Tagesfracht: 195 kg NH₄-N/d
- Energieaufwand: 215 kWh/d entspricht 1,1 kWh/kgN mit 0,12 €/kWh
- Analytik: 1 Probenahme täglich (Ammonium, Nitrit, Nitrat)
- Wartungsaufwand: tägliche Laborroutine mit ca. 0,5 h/d; 2-monatiges Wartungsintervall für Säuern der Beschickungsleitung, Reinigung des Speichers und Eichung der Sonden, ca. weitere 0,5 h/d

Betriebskostenzusammenstellung		
	Jahreskosten [€/a]	N-spezifische Kosten [€/kg N]
Personal	10.950	0,15
Energie	9.410	0,13
Laborbedarf	2.070	0,03
externe Kohlenstoffquelle	0	0,00
Summe	30.920	0,32

Tabelle 1: Zusammenstellung der effektiven Jahreskosten und N-spezifischen Kosten (bezogen auf eliminierte NH₄-N Fracht) für den Betrieb der Prozesswasserbehandlung gemäß interner Kostenrechnung der ARA Strass

Investitionskosten

Sowohl auf der ARA Glarnerland als auch auf der ARA Strass erfolgte die Umstellung auf Deammonifikation in Bestandsbecken – es stehen daher keine repräsentativen Investitionskosten zur Verfügung. In Strass ergibt die Summe aus Investitions- und

Betriebskosten (Tabelle 1) Jahreskosten in der Höhe von 37.100 Euro. Bezogen auf die eliminierte Ammoniumfracht ergeben sich N-spezifische Kosten von 0.52 €/kg N.

Bei einer kompletten Neuerrichtung der Anlage im Freien mit spezifischen Baukosten von ca. 700 €/m³ (Reaktorvolumen von 500 m³ und Speichervolumen von 160 m³) und 15-jähriger Abschreibung wäre mit stickstoffspezifischen Kosten von insgesamt mindestens 0.75 €/kg N zu rechnen gewesen.

2.4. Auswirkungen auf die Energiebilanz der Gesamtanlage

Wie aus Abbildung 7 ersichtlich, korrespondiert mit der Umstellung auf das DEMON-Verfahren sowohl eine Reduktion des Energieverbrauches als auch eine Steigerung der Energieeigenproduktion. Für den ursprünglichen Betrieb der Nitritation/Denitritation an der ARA Strass wurde Primärschlamm als Kohlenstoffquelle zudosiert. Nach der Umstellung auf Deammonifikation konnte auf diese Kohlenstoffdosierung völlig verzichtet werden und der gesamte Schlamm den Faultürmen zugeführt werden. Ohne Kohlenstoffdosierung entfällt nicht nur der Sauerstoffverbrauch für die teilweise aerobe Stabilisierung, sondern es erhöht sich zudem das Biogaspotential beim anaeroben Abbau im Faulturm (plus ca. 7%).

Wie im Abschnitt 2.1 aufgezeigt, wurde der spezifische Energieverbrauch von im Mittel 2.9 kWh/kg N auf 1.1 kWh/kg N (minus ca. 62 %) abgesenkt bezogen auf die eliminierte Ammoniumfracht. Die Gesamtbilanz verbesserte sich durch die Summe aus geringeren Belüftungsbedarf und erhöhter Gasausbeute um insgesamt ca. 12 % des elektrischen Gesamtenergieverbrauches der Kläranlage.

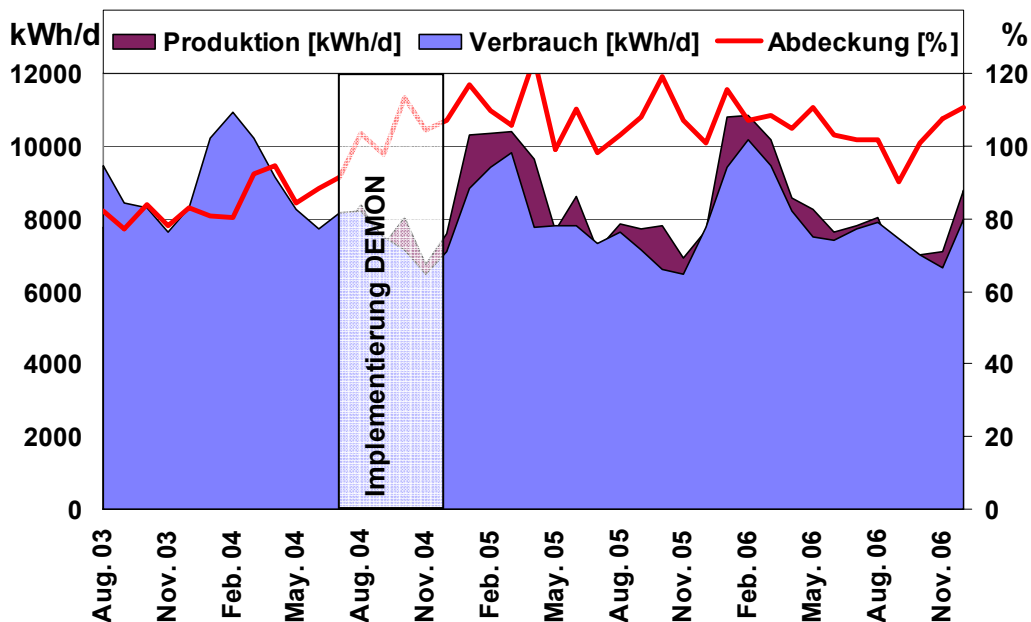


Abbildung 7: Verlauf von Gesamtenergieverbrauch und –produktion an der ARA Strass vor und nach der Umstellung auf Deammonifikation des Prozesswassers

In der Abbildung 7 werden Gesamtenergiebedarf der Kläranlage Strass der Eigenproduktion an elektrischer Energie aus den Blockheizkraftwerken der Anlage gegenübergestellt. Daraus ist ersichtlich, dass seit Implementierung des DEMON-Verfahrens eine Energieautarkie erreicht worden ist. Es ist offensichtlich, dass neben der

effizienten Prozesswasserbehandlung auch weitere Optimierungsmaßnahmen erforderlich waren, um mittlere Energieüberschüsse von 107 % in den vergangenen 2 Jahren an der Kläranlage zu produzieren, die ins öffentliche Energieversorgungsnetz eingespeist werden konnten.

3. Schlussfolgerungen und Ausblick

In den letzten beiden Jahren seit der Umstellung auf das DEMON-Verfahren konnte an der ARA Strass eine mittlere Überdeckung des Energiebedarfs von 107 % erreicht und in das öffentliche Stromversorgungsnetz eingespeist werden. Interessant ist der Vergleich der spezifischen Verbrauchswerte für die Belüftungsenergie: Für Nitrifikation/Denitrifikation im ARA-Hauptstrom werden 6.5 kWh pro kg eliminierten NH₄-N gemessen, für Nitritation/Denitritation in der Schlammwasserbehandlung (mit C-Dosierung) 2.9 und für Deammonifikation 1.1 (keine C-Dosierung). Die **pH-basierte (das muss etwas verwirrender formuliert werden)** Steuerung der intermittierenden Belüftung konnte einen stabilen Betrieb sicherstellen.

Die angeführte Betriebskostenrechnung macht deutlich, dass mit der Umsetzung der Deammonifikation eine signifikante Senkung des Ressourcenbedarfes für die Prozesswasserbehandlung erreicht wurde. Eine separate Prozesswasserbehandlung ist daher neben einer Ausbauoption für überlastete Kläranlagen auch eine lukrative Optimierungsmaßnahme. Energieeffizienz bzw. -autarkie einer Kläranlage oder anderer umwelttechnischen Einrichtungen sind aber nicht nur ein Kostenargument, sondern haben einen Selbstzweck in Anbetracht der Vorbildwirkung für andere Industriebereiche.

CO₂-Verbrauch

4. Literatur

- [1] Jardin, N.; Arnold, E.; Beier, M.; Grömping, M.; Kolisch, G.; Kühn, V.; Otte-Witte, R.; Rolfs, T.; Schmidt, F.; Wett, B. (2005): Rückbelastung aus der Schlammbehandlung – Verfahren zur Schlammwasserbehandlung. *Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe AK-1.3 „Rückbelastung aus der Schlammbehandlung“*
- [2] Wett, B.; Rostek, R.; Ingerle, K. (1999): Erfahrungen mit der biologischen Separatbehandlung von Prozesswässern. *Korresp. Abwasser*, 46/3, 371-381
- [3] Broda, E. (1977). Two kinds of lithotrophs missing in nature. *Z. Allg. Mikrobiologie*, 17/6, 491-493
- [4] Strous, M.; Fuerst, J.A.; Kramer, E.H.M.; Logemann, S.; Muyzer, G.; van de Pas-Schoonen, K.T.; Webb, R.; Kuenen, J.G. and Jetten, M.S.M. (1999). Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature*, 400, 446-449
- [5] Wett, B. (2006): Solved up-scaling problems for implementing deammonification of rejection water. *Wat. Sci. & Technol.*, 53/12, 121-128
- [6] Nielsen, M.; Bollmann, A.; Sliemers, O.; Jetten, M.; Schmid, M.; Strous, M.; Schmidt, I.; Larsen, L.H.; Nielsen, L.P.; Revsbech, N.P. (2005): Kinetics, diffusional limitation and microscale distribution of chemistry and organisms in a CANON reactor. *FEMS Microb.Ecol.*, 51, 247-256
- [7] Nyhuis, G.; Stadler, V.; Wett, B. (2006): Erfolgreiche Inbetriebnahme der ersten DEMON-Anlage in der Schweiz zur Deammonifikation von Prozesswasser. Tagungsband zur 6. Aachener Stickstoffrückbelastungstagung, Aachen

Autoren:

Univ.Doz.Dr.Dipl.Ing. Bernhard Wett
Institut für Infrastruktur/Umwelttechnik
Universität Innsbruck
Technikerstr.13, A-6020 Innsbruck
bernhard.wett@uibk.ac.at

Dipl.Ing.(FH) Martin Hell,
Abwasserverband Achenal-Inntal-Zillertal
Strass 150
A-6261 Strass
hell@aiz.at