

BIOHEMISCHE OXIDATION VON AMMONIUM IN ABWASSER

Prof. Dr. Haluk SORAN (*)

1. Einleitung

1.1. Übersicht

Stickstoff spielt als Makronährstoff eine bedeutende Rolle im Stoffwechsel von Lebewesen. Bei den Stoffwechselprozessen wird Stickstoff von Mensch und Tier in Form von Harnstoff bzw. Harnsäure ausgeschieden, die dann meist schnell zu Ammonium zersetzt werden.

Es werden auch aus der Landwirtschaft und aus der Industrie beträchtliche Mengen an Stickstoffverbindungen in Gewässer gelangen.

Auf diese Weise bis zum Vorfluter getragenen Stickstoffverbindungen führen zur Eutrophierung der Gewässer.

Besonders werden bei der Oxidation des Ammoniums zu Nitrat, beeinträchtigende Mengen an Sauerstoff aus dem Wasser entzogen.

Wird ammoniumhaltiges Abwasser in ein Gewässer eingeleitet, so bildet sich bei pH-Erhöhung Ammoniak, das auf Fische und auch auf viele andere Wasserorganismen stark giftig wirkt.

Aufgrund aller schädlichen Wirkungen von Stickstoffverbindungen müssen die Maßnahmen zur Fernhaltung dieser Substanzen gefördert werden.

1.2. Stand der Technik

In den Anfangsjahren der Abwasserbehandlung war der Ammoniumgehalt eine Meßgröße zur Beurteilung der Reinigungsleistung. Diese Kenngröße wurde durch den Parameter BSB₅ abgelöst.

Besonders wo das Oberflächenwasser für Trinkwasserzwecke aufbereitet werden muß, muß ein Grenzwert auch für Ammonium aufgenommen werden (Böhnke, 1980).

(*) H.Ü. Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi.

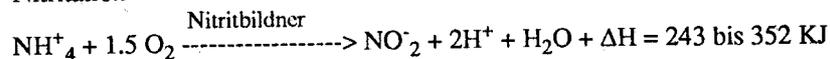
1.2.1. Biologische Grundlagen der Nitrifikation

Bis zu Beginn des vorigen Jahrhundert war die Auffassung, daß die Oxidation von Ammonium zu Nitrat eine rein chemische Katalyse sei. Erst wurde von Schloesing und Müntz festgestellt, daß es sich um eine von Mikroorganismen durchgeführte biologische Oxidation handelt. Bereits 10 Jahre später fand Winogradsky als erster zwei nitrifizierende Bakteriengattungen, die Ammonium zu Nitrat (Nitrosomonas) bzw. Nitrit zu Nitrat (Nitrobacter) oxidieren konnten. Die Oxidation von Ammonium zu Nitrit wird als Nitritation und die von Nitrit zu Nitrat als Nitratation bezeichnet.

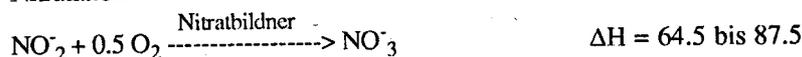
Die nitrifizierenden Bakterien gewinnen ihre Energie aus der Oxidation von NH_4 bzw. NO_2^- und verwenden CO_2 als Kohlenstoffquelle, wobei die Nitritbildner obligat lithoautotroph und die Nitratbildner fakultativ lithoautotroph sind.

Die biochemischen Reaktionen lassen sich wie folgt angeben:

Nitritation



Nitratation



Als Richtwerte für optimale Lebensbedingungen der Nitrifikanten können folgende Bereiche angegeben werden:

- Sauerstoffgehalt - 3 mg/l
- pH - Wert 7.5 - 8.5
- Temperatur 28 - 36°C

Nitritbildner bevorzugen einen höheren pH - Wert als die Nitratbildner (Bergeron und Wilderer, 1978). Licht wirkt schädigend auf Nitrifikanten, besonders auf Nitratbildner (Bock, 1980). Die Nitrifikanten sind morphologisch unterschiedlich. Neben stäbchenförmigen kommen auch kokkoide und spiralige Zellen vor. Sie sind gramnegativ und poler oder peritrich begeißelt.

1.2.2. Verfahren zur Elimination des Ammoniums

Zur Stickstoffelimination sind eine Reihe von chemischen, elektro-chemischen, physikalisch-chemischen, physikalischen und biologischen Verfahren bekannt. Die können aber noch nicht bei der Abwasserreinigung aus technischen, zum Teil wirtschaftlichen Gründen angewandt werden.

Die zum heutigen Zeitpunkt maßgebenden Verfahren zur Stickstoffelimination beruhen auf den biologischen Prozessen zur Nitrifikation und Denitrifikation.

1.3. Ziele der Arbeit

Wegen der Probleme, die Ammonium in Oberflächen - und Grundwässern verursacht, gewinnt die Nitrifikation der Abwässer zunehmend an Bedeutung. Da in

Zukunft Oberflächengewässer noch mehr für die Trinkwasserversorgung verwendet werden, wird möglichst volle Nitrifikation des Abwassers zu verlangen sein.

Bei der vorliegenden Arbeit sollte mittels eines Laborfestbettreaktors die günstigste Verfahrens- und Betriebsweise und auch die Leistung von Nitrifikanten ermittelt werden.

2. Material und Methodik

2.1. Beschreibung der Laboranlage

Für die Untersuchungen wurden 3 gleichartige Labornitrifikationsanlagen entwickelt (Abb. 1, 2 und 3).

Der Füllkörper sollte folgende Eigenschaften erfüllen

- abriebfest
- chemisch inert
- kugelförmig
- raue Oberfläche
- keine hemmende Wirkung auf Nitrifikanten
- Spezifisches Gewicht < 1

Deswegen wurde als Füllmaterial Blähton (Liapor) mit einem Korndurchmesser von 6.0 - 8.0 mm gewählt. Dieser Blähton war bereits mit Nitrifikanten bewachsen und stammte aus einer sich seit einem Jahr in Betrieb befindlichen Pilotanlage. Das Füllvolumen betrug 0.95 l je Anlage, was einer Oberfläche von 0.46 m^2 entspricht. Die Porosität des Blähtons betrug 0.44.

Je Anlage hatte ein Gesamtwasservolumen von 5 l.

Das zu untersuchende Wasser wurde vom Vorlagegefäß über eine Kreiselpumpe in den Festbettreaktor (Querschnittsfläche 95.03 cm^2) gepumpt.

Um eine gleichmäßige Durchmischung und damit eine gleichmäßige Durchströmung im Festbett zu erreichen, wurde in der Vorkammer des Reaktors das Wasser mittels Magnetrührer durchgemischt. Die Rücklaufleitung zum Vorlagegefäß befand sich direkt über dem Blähtonfestbett.

Die Sauerstoffversorgung erfolgte mit einem im Vorlagegefäß befindlichen Belüfterstein, in den Luft eingeblasen wurde.

Weiterhin befand sich im Vorlagebehälter die pH-Elektrode zur Steuerung des pH-Wertes. Sank der pH-Wert ab, so wurde vom pH-Meß- und Steuergerät über Grenzkontaktschaltung an einer Kolbenmembranpumpe äquivalente Mengen an Natronlauge (1.5 M) und Ammoniumsulfat (0.375 M) zudosiert.

Die Versuchstemperatur lag bei 23°C . Wasserverluste durch Verdunstung wurden durch Abdecken der Behälter vermieden.

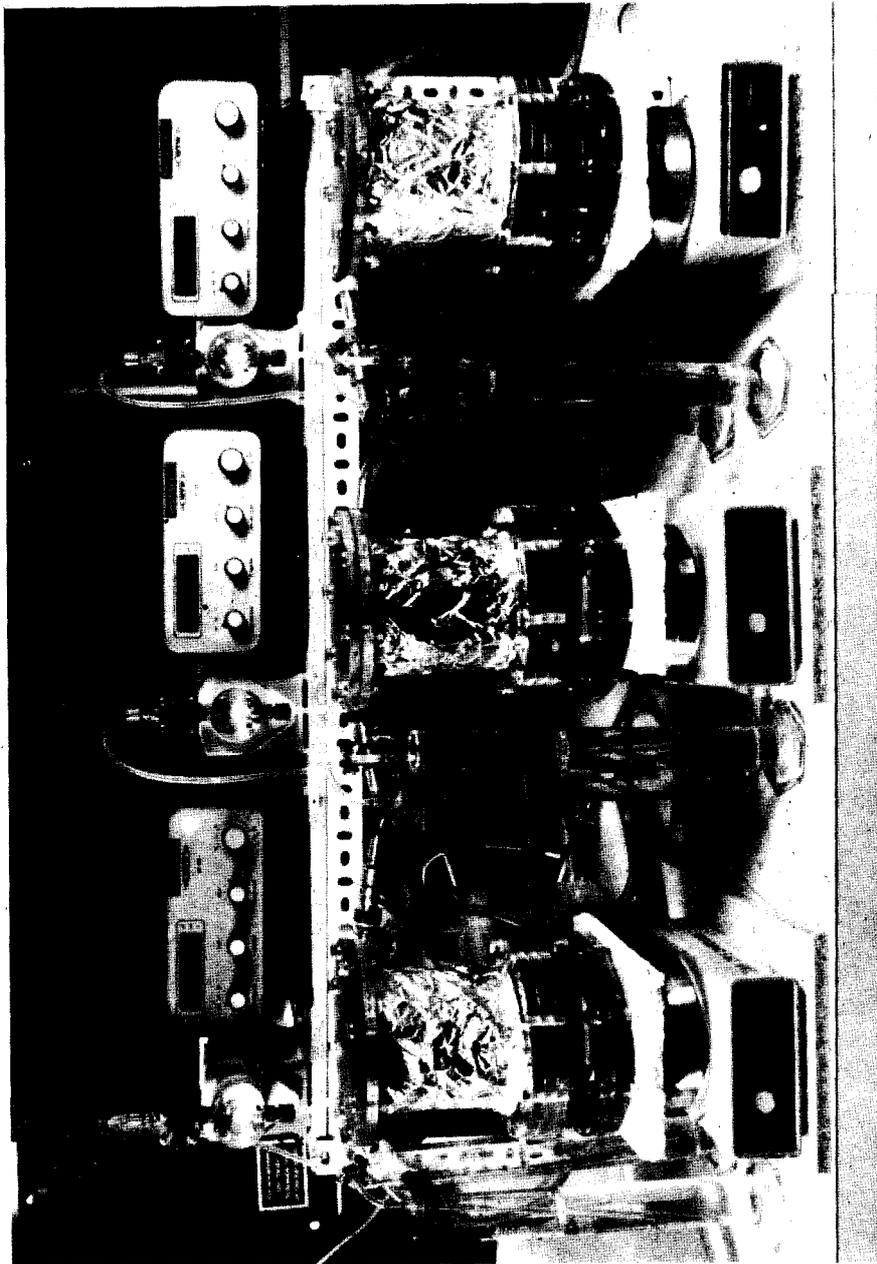


Abb. 1: Aufnahme der Laboranlage zum Testen der Nitrifizierbarkeit von Abwässern.

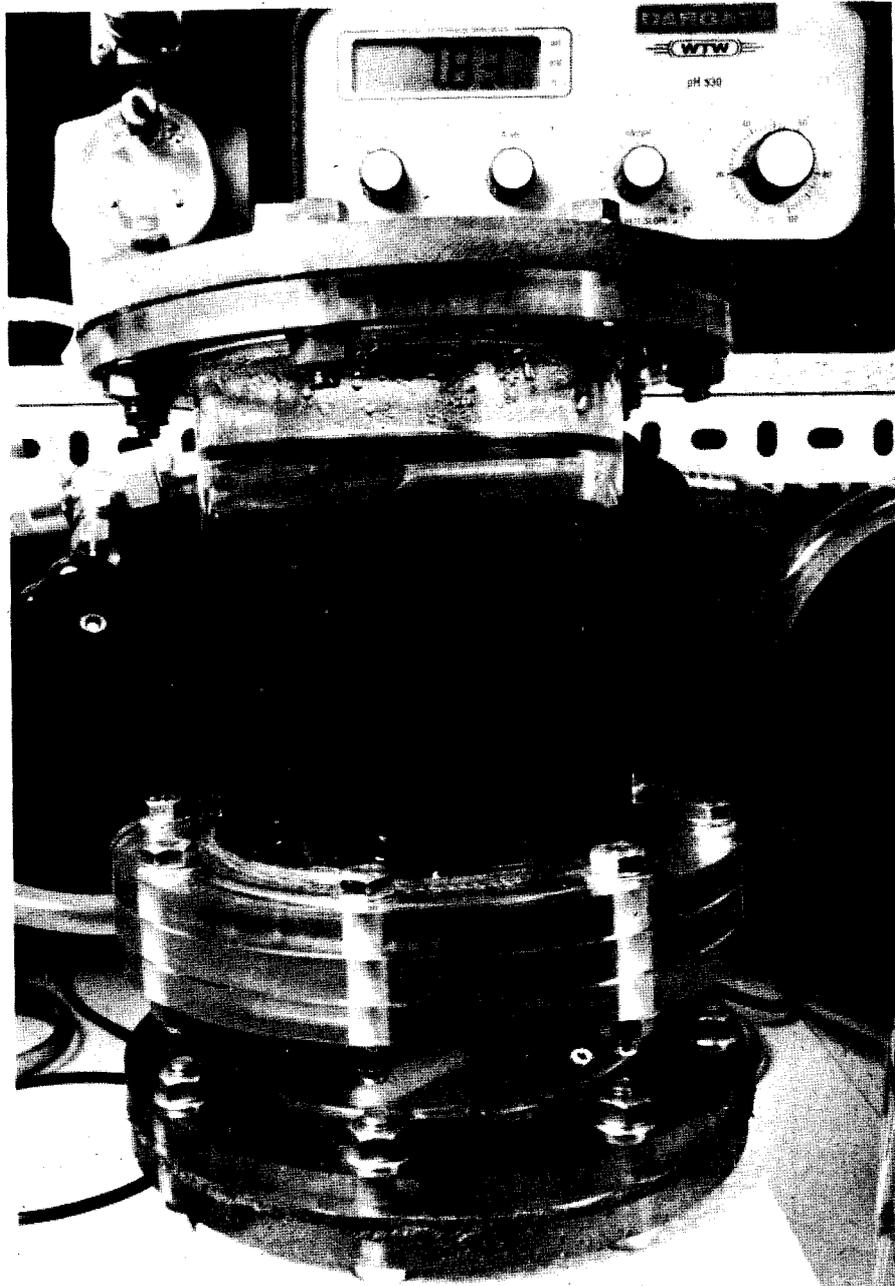


Abb. 2: Reaktionsgefäß der Laboranlage zum Testen der Nitrifizierbarkeit von Abwässern.

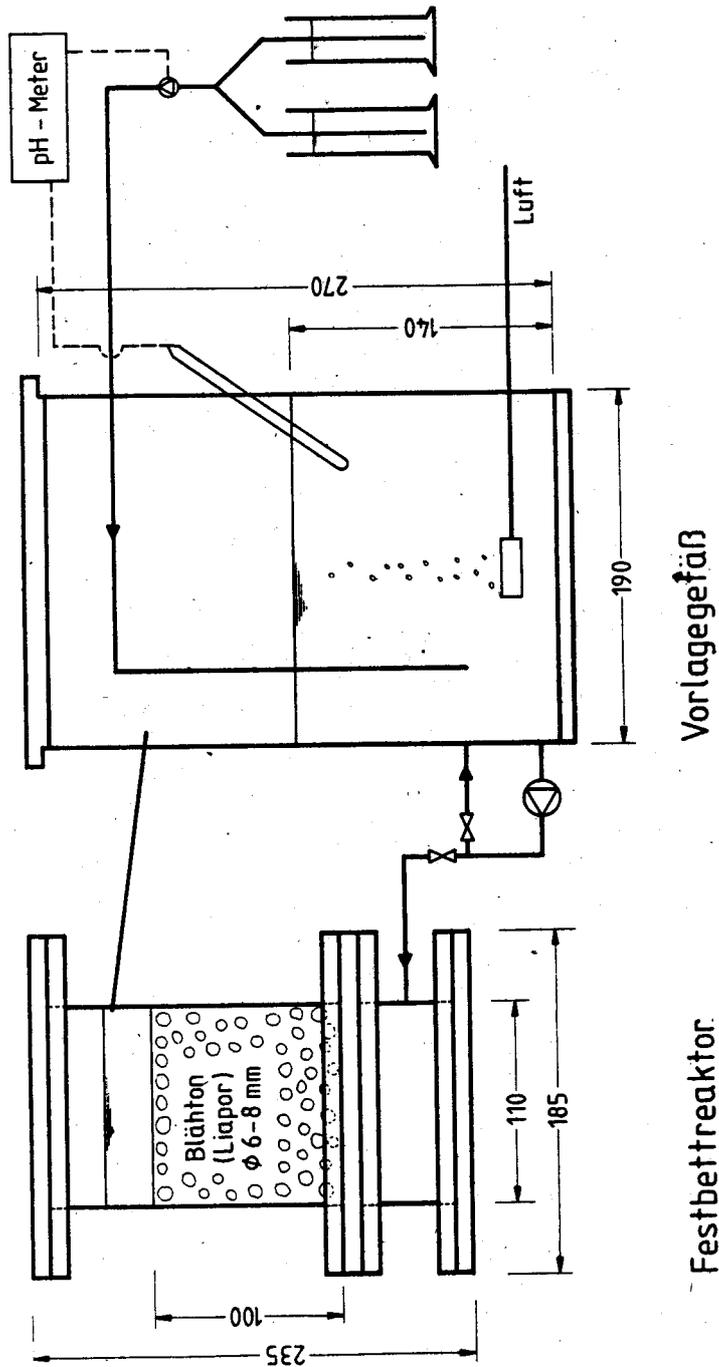


Abb. 3: Laboranlage zum Testen der Nitrifizierbarkeit von Abwässern.

2.2. Versuchsdurchführung

Bei Versuchbeginn wurden 3 Festbettreaktoren mit bereits von nitrifizierenden Bakterien besiedelten Blähtonkugeln gefüllt. Um hier Stoffprofile (pH , O_2 , N-NH_4^+) zu vermeiden, wurden für die Versuche eine relativ hohe Oberflächenbeschickung von $6.3 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ gewählt. Dies entspricht bei einer Festbetthöhe von 0.1 m und einem Porenvolumen von 44 % einer rechnerischen Aufenthaltszeit von 25 s.

Die drei Anlagen wurden mit Leitungswasser gefüllt, der pH -Wert auf 8.3 gebracht, und der N-NH_4^+ -Gehalt des Wassers mit Hilfe von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auf 50 mg/l eingestellt.

Der Systeminhalt der Versuchsanlage betrug 5 l. Um den pH -Wert und den N-NH_4^+ -Gehalt konstant zu halten, wurde über eine pH -Grenzkontaktsteuerung 1.5 M NaOH bzw. 0.375 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - Lösung zudosiert.

Um die Abbauleistung der Versuchsreaktoren zu ermitteln, wurden die Anlagen 2 Wochen lang mit der gleichen Wasserfüllung und der pH , N-NH_4^+ -Steuerung betrieben. Da sich der N-NH_4^+ -Gehalt des Wassers zwischen 40 und 60 $\text{mg N-NH}_4^+/\text{l}$ bewegte, war die Substratkonzentration nicht limitierend.

Aus Tabelle 1 ergibt sich die Abbauleistung der 3 Versuchsreaktoren während dieser Versuchsphase.

Um die Nitrifizierbarkeit eines Abwassers zu testen, wurden die Reaktoren II, III mit dem Ablauf-Wasser einer kommunalen Kläranlage (Flensburg) gefüllt. Der Versuchsreaktor I wurde unter den Bedingungen der ersten Versuchsphase weiterbetrieben, um einen Vergleichswert der Nitrifikationsgeschwindigkeit zu erhalten.

Die Nitrifikationsgeschwindigkeit in Reaktor I wurde über den Verbrauch von 1.5 M NaOH ermittelt. Bei den Reaktoren II und III wurden die N-NH_4^+ -Abbauleistung über die N-NH_4^+ -Abnahme in den jeweiligen Reaktoren bestimmt.

Zur Bestimmung der Halbwertkonstanten k_m wurde Reaktor III herangezogen. Danach wurde die Nitrifikationsgeschwindigkeit in Reaktor II u. III wieder über den Verbrauch an 1.5 M NaOH ermittelt. Da das Abwasser über eine hohe Pufferkapazität verfügte (Abb. 4), wurde nun ein pH -Wert von 8.4 gewählt, der einerseits außerhalb des Pufferbereichs liegt und andererseits noch keinen störenden Einfluß auf die Nitrifikanten ausübt. Somit war gewährleistet, daß die Nitrifikationsgeschwindigkeit gleich blieb, und die NaOH, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Dosierung noch einwandfrei arbeitete.

Die Ammoniumbestimmung erfolgte mit Hilfe des Autoanalyzers. Die Methode liegt dem deutschen Einheitsverfahren zugrunde (E₅, DIN 38306, 1983).

Die Säure - Basenkapazität wurde mit Hilfe eines Potentiographen nach dem deutschen Einheitsverfahren ermittelt (H₇, DIN 38409, 1979).

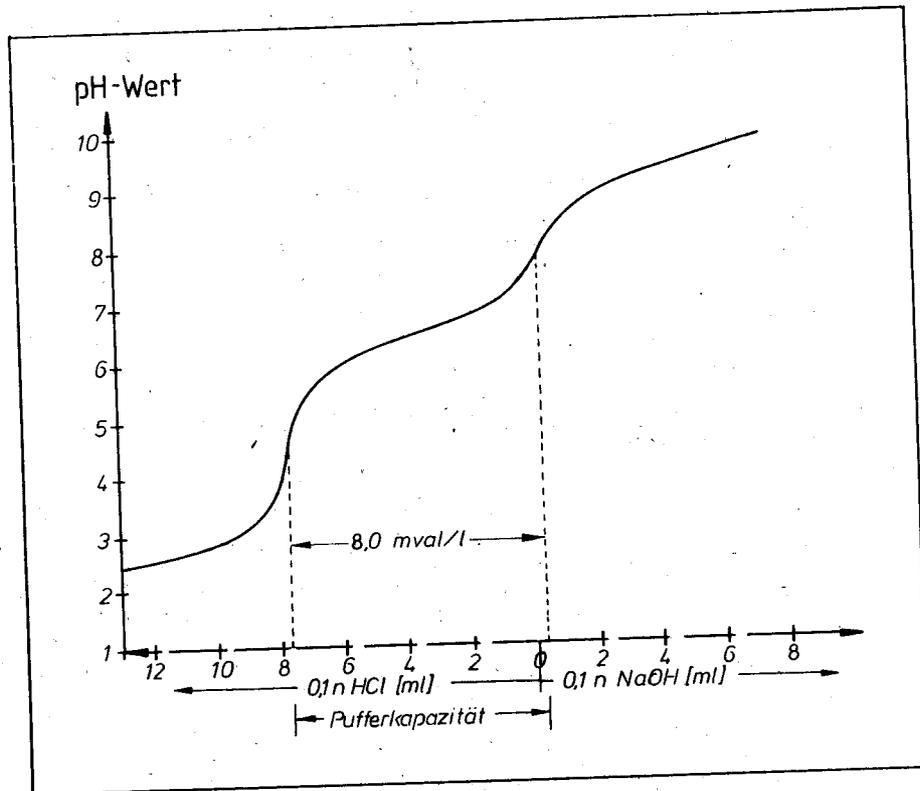


Abb. 4: Titrationskurve von Abwasserproben

Tabelle 1

Nitrifikationsgeschwindigkeiten der 3 Versuchsreaktoren während der ersten Versuchsphase. Ermittlung über den Verbrauch an 1.5 M NaOH-Lösung.

Reaktor I			Reaktor II			Reaktor III		
Δt [h]	ΔNaOH [ml]	V_{nit} [mg $\text{NH}_4/\text{m}^2\text{h}$]	Δt [h]	ΔNaOH [ml]	V_{nit} [mg $\text{NH}_4/\text{m}^2\text{h}$]	Δt [h]	ΔNaOH [ml]	V_{nit} [mg $\text{NH}_4/\text{m}^2\text{h}$]
94.5	207	50.0	94.5	126	30.4	94.5	202	48.8
75.5	204	61.6	75.5	152	45.9	75.5	155	46.8
69.0	186	61.6	69.0	196	64.8	69.0	136	45.0
16.5	044	60.9	16.5	034	47.0	16.5	024	33.1
52.0	160	70.3	52.0	120	52.7	52.0	080	35.2
26.0	080	70.3	26.0	060	52.7	26.0	040	35.2
90.0	215	54.6	90.0	245	62.1	90.0	180	45.7
47.5	120	57.8	47.5	110	53.0	-	-	-

Der BSBS5 wurde der Verdünnungsmethode ohne Nitrifikationshemmer nach dem deutschen Einheitsverfahren (H5, 1966), resporometrisch im Sapromat bestimmt.

3. Versuchsergebnisse

Die Testversuche zur Nitrifikation können in folgende Versuchsabschnitte aufgeteilt werden:

a) 1. Versuchsphase vom 8.6. bis 28.6.1984

In dieser Periode sollten die Nitrifikanten an die Versuchsbedingungen adaptiert werden.

b) 2. Versuchsphase vom 28.6. bis 4.7.1984.

In dieser Periode sollte der Ablauf des KW Flensburg an einem Regentaf auf Nitrifizierbarkeit untersucht werden.

c) 3. Versuchsphase vom 5.7. bis 20.7.1984

In dieser Periode sollte der Ablauf des KW Flensburg bei Trockenwetter auf Nitrifizierbarkeit getestet werden.

3.1. Abbauleistung der 3 Versuchsreaktoren während der ersten Versuchsphase (Tab. 1)

Die Abbauleistung an N-H+4 wurde über den Verbrauch an 1.5 M NaOH Lösung nach folgender Rechnung ermittelt.

$$V_{\text{nitr}} = \frac{\Delta \text{NaOH} \times K_1}{\Delta t \times A_B}$$

ΔNaOH = ml Abnahme an 1.5 M NaOH - Lösung

Δt = h Zeitintervall

K_1 = Umrechnungsfaktor 10.5 mg/ml

A_B = Blähtonoberfläche 0.46 m²

V_{nitr} = Nitrifikationsgeschwindigkeit mg N-NH₄⁺/m²h

3.2. Untersuchung des Ablaufs einer kommunalen Kläranlage (Flensburg) auf Nitrifizierbarkeit (Tab. 2.3)

Die Nitrifikationsgeschwindigkeit wurde zunächst an Reaktor II und III über die Abnahme der N-NH₄⁺-Konzentration bestimmt (Abb. 5). Eine pH-Korrektur wurde hierbei nicht durchgeführt, da das Wasser über eine genügend hohe Pufferkapazität verfügte (Abb. 4.6).

Wobei

$$V_{\text{nitr}} = \frac{\Delta \text{N-NH}_4^+ \times V}{\Delta t \times A_B}$$

mit

$\Delta N\text{-NH}_4^+$ = Abnahme der $N\text{-NH}_4^+$ - Konzentration (mg/l)

Δt = Zeitintervall (h)

V = Systeminhalt (l)

A_B = Blähtonoberfläche ($0,46 \text{ m}^2$)

V Nitr. = Nitrifikationsgeschwindigkeit $\frac{\text{mg N-NH}_4^+}{\text{m}^2 \text{ h}}$

3.3. Die Ermittlung des Km-Wertes

Die Ermittlung des Km-Wertes erfolgte am Reaktor III. Hierzu wurde der pH-Wert mit 1.5 M NaOH bei pH 8.4 (außerhalb des gepufferten Systems) gehalten und der $N\text{-NH}_4^+$ -Gehalt mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auf $40 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{l}$ gebracht. Abb. 7 zeigt der $N\text{-NH}_4^+$ -Abfall in Funktion der Zeit.

Nun wurden sämtliche Nitrifikationsgeschwindigkeiten bei den jeweiligen mittleren Substratkonzentrationen berechnet in Abb. 8 aufgetragen.

Die maximale Nitrifikationsgeschwindigkeit lag bei $47,8 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{m}^2\text{h}$.

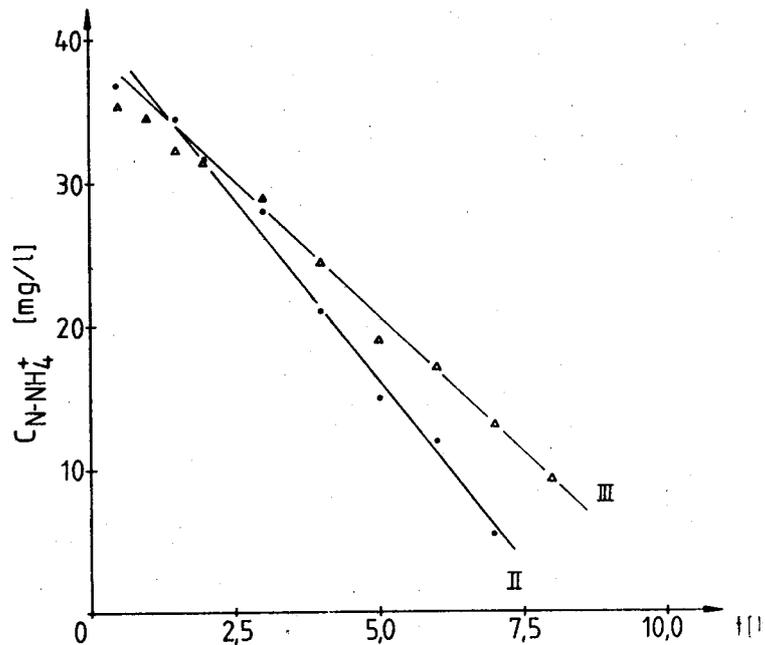


Abb. 5: Zeitlicher Verlauf des Ammoniumabbaus in den Versuchsreaktoren II u. III

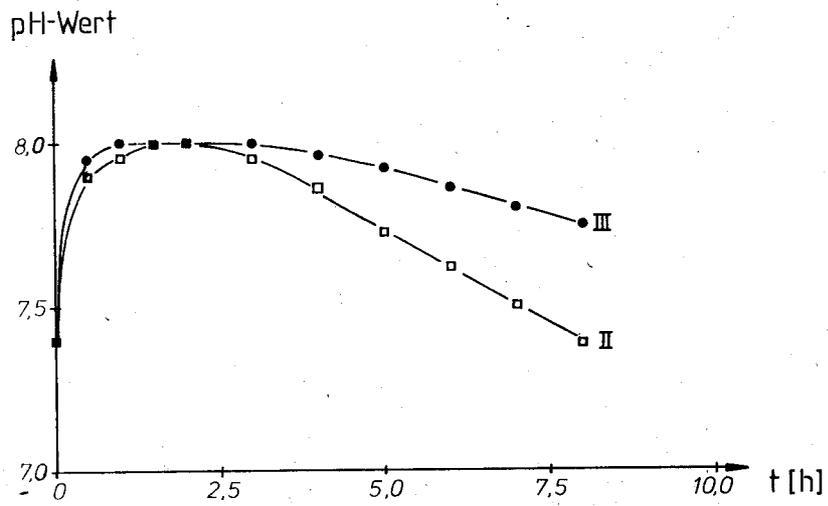


Abb. 6: Zeitlicher Verlauf von pH-Wert bei dem Ammoniumabbau in den Versuchsreaktoren II u. III.

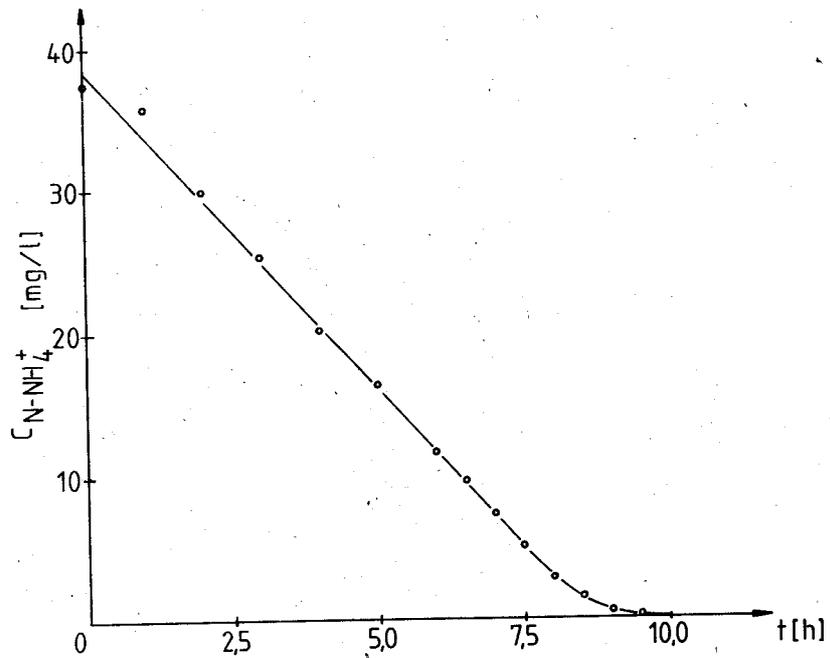


Abb. 7: Zeitlicher Verlauf des Ammoniumabbaus in dem Versuchsreaktor III

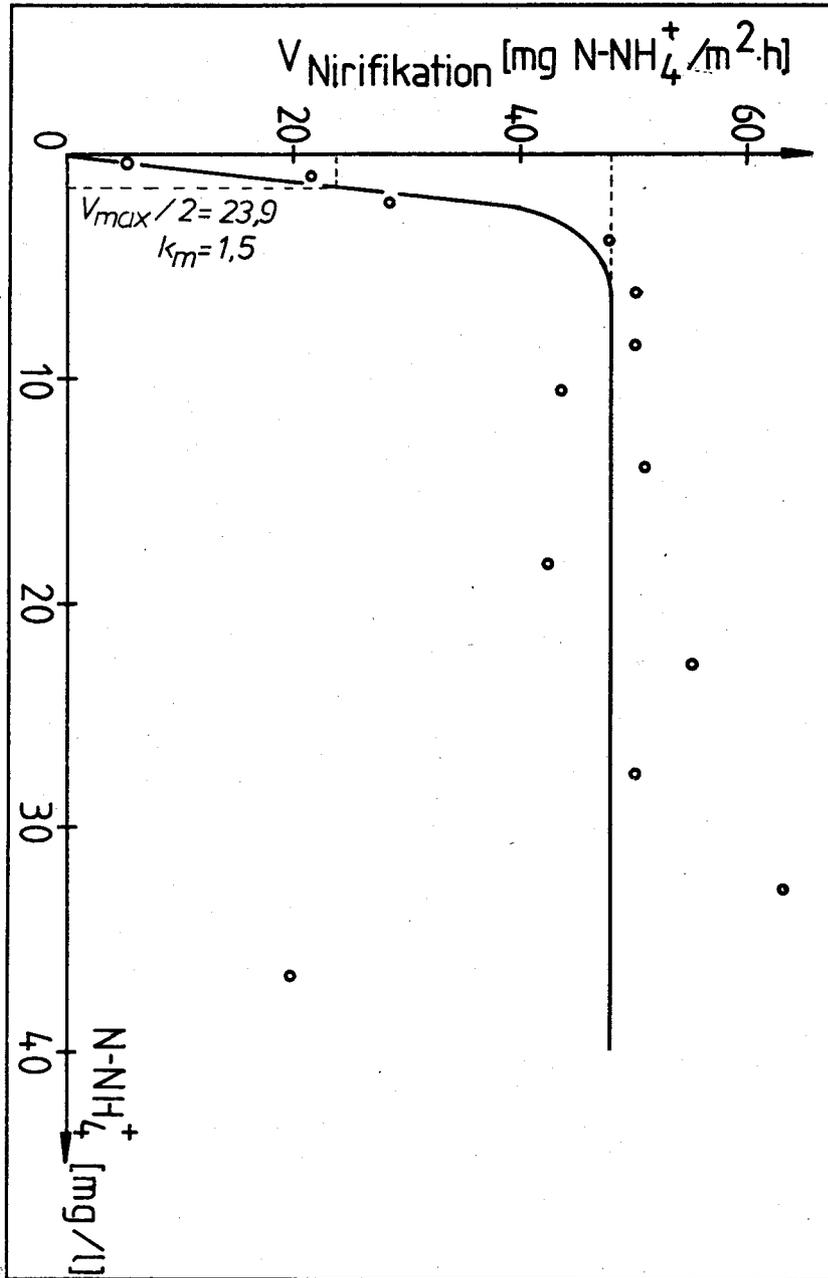


Abb. 8: Die Nitrationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Ammoniumgehaltes

Tabelle 2

Nitrifikationsgeschwindigkeiten der 3 Versuchsreaktoren während der zweiten Versuchsphase. Ermittlung über den Verbrauch an 1.5 M NaOH-Lösung.

Reaktor I			Reaktor II			Reaktor III		
Δt [h]	ΔNaOH [ml]	V_{nit} [mg $\text{NH}_4/\text{m}^2\text{h}$]	Δt [h]	ΔNaOH [ml]	V_{nit} [mg $\text{NH}_4/\text{m}^2\text{h}$]	Δt [h]	ΔNaOH [ml]	V_{nit} [mg $\text{NH}_4/\text{m}^2\text{h}$]
10.0	25.0	57.5	10.0	-	-	10.0	-	-
14.0	39.0	64.0	14.0	34.0	55.8	14.0	30.0	49.2
06.0	17.0	65.1	06.0	13.0	49.8	06.0	10.0	38.3
66.0	185.0	64.4	66.0	121.0	42.1	66.0	109.0	37.9
23.0	68.0	68.0	23.0	60.0	60.0	23.0	60.0	60.0
27.5	72.0	60.2	27.5	68.0	56.8	27.5	60.0	50.1

Tabelle 3

Nitrifikationsgeschwindigkeiten der 3 Versuchsreaktoren während der dritten Versuchsphase. Ermittlung über den Verbrauch an 1.5 M NaOH-Lösung.

Reaktor I			Reaktor II			Reaktor III		
Δt [h]	ΔNaOH [ml]	V_{nit} [mg $\text{NH}_4/\text{m}^2\text{h}$]	Δt [h]	ΔNaOH [ml]	V_{nit} [mg $\text{NH}_4/\text{m}^2\text{h}$]	Δt [h]	ΔNaOH [ml]	V_{nit} [mg $\text{NH}_4/\text{m}^2\text{h}$]
08.0	20.0	57.5	08.0	18.0	51.7	08.0	-	-
18.0	50.0	63.8	18.0	39.0	49.8	18.0	-	-
06.5	17.0	60.1	06.5	13.0	46.0	06.5	18.0	63.6
63.5	180.0	65.1	63.5	206.0	74.6	63.5	169.0	61.2
29.5	93.0	72.5	29.5	150.0	116.9	29.5	086.0	67.0
19.0	80.0	96.8	19.0	138.0	167.0	19.0	080.0	96.8
23.0	104.0	104.0	23.0	190.0	190.0	23.0	101.0	101.0

Danach ergibt sich $\frac{V_{\max}}{2} 23.9 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{m}^2\text{h}$. Der dazugehörige Substratwert wurde aus Abb. 8 ermittelt und liegt mit $k_m = 1.5 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{l}$ sehr günstig.

Die nachfolgende Ermittlung der Nitrifikationsgeschwindigkeit ergab keine nennenswerten Abweichungen gegenüber bereits gemessenen Werten (Tab. 2.3).

4. Schlußfolgerungen

1.) Zur Ammonium-Elimination sind eine Reihe von chem.-phys.- Verfahren bekannt. Die können aber noch nicht bei der Abwasserreinigung angewendet werden. Aus den Versuchen mit Festbettreaktoren kann entnommen werden, daß die Nitrifikanten auf Tonkugeln gut wachsen und bis $70 \text{ mg/l N-NH}_4^+/\text{m}^2$ abbauen können.

2.) Der Nitrifikationstest mit dem Flensburger Kläranlagenablauf wurde auf einem Laborfestbettreaktor (Abb. 1, 2 und 3) bei 23°C durchgeführt. Die Nitrifikanten konnten unter diesen Bedingungen ohne Schwierigkeiten Ammonium abbauen.

3.) Die Versuche wurden mit zwei Proben vom Flensburger Kläranlagenablauf über eine Dauer von 3 Wochen gefahren. Die Ammoniumkonzentration der Proben schwankte zwischen $36\text{-}43 \text{ mg/l N-NH}_4^+$.

4.) Der Test auf Nitrifizierbarkeit wurde ohne Berücksichtigung des Einflusses des BSB_5 und anderer Faktoren durchgeführt. Dabei konnte keine Hemmung auf Nitrifikation von N-NH_4^+ festgestellt werden.

LITERATURVERZEICHNIS

Bergeron, P.H., Wilderer, P., 1978: Kinetik der Nitrifikation ammoniumhaltiger Abwässer. Stuttg. Ber. Siedl. - Wass. - Wirtsch. Bd. 60, 232 s.

Bock, E., 1980: Nitrifikation-die bakterielle Oxidation von Ammoniak zu Nitrat. For. Mikrobiol. 24-32.

Böhnke, B., 1980: Gewässerschutz und Gesetzgebung und ihre Auswirkungen auf die Auslegung kommunaler Kläranlagen. Korrespond. Abwass. 27, 281 - 286.

Engel, H., 1958: Nitrifikation, Handbuch der Pflanzenphysiologie Bd. 8, Hrsg. W. Ruhland, Heidelberg, Springer-Verlag.

Heinrich, O., 1984: Untersuchungen zur Nitrifikation von Abwässern in überstauten Festbettreaktoren Stuttg. Ber. 81, 204 s.

Schloesing, Gh., Müntz, A.: zitiert bei Engel, H.

Winogradsky, S.: zitiert bei Engel, H.