

## Pressemitteilung

gewidmet Herrn Rainer Binder

### Biologische Stickstoff-Elimination – bei gleichzeitiger biologischer Sulfidoxidation: ein Bericht nach etwa 13 Jahren Betriebserfahrung

Die Reinigung von Gerbereiabwässern ist seit jeher – insbesondere für Direkteinleiter – keine triviale Aufgabe. Auf Grund der in den letzten Jahrzehnten erfolgten drastischen Einsparungen im Wasserverbrauch (Senkung um ca. 80 %) liegt in der Regel ein hochkonzentriertes, u.a. auch mit Stickstoffverbindungen hoch belastetes Abwasser vor. Durch einen gezielten Denitrifikationsbetrieb in Verbindung mit einer gleichzeitigen Sulfidoxidation sind wir heute aber mit vertretbarem Aufwand in der Lage, auch die Stickstoffverbindungen sicher zu mindestens 70 % aus dem Abwasser zu eliminieren.

### Beschreibung des Verfahrens

Sehr wichtig zur korrekten Interpretation der folgenden Aussagen ist der Hinweis, dass hierbei stets eventuelle Betriebsstörungen nicht in die Betrachtungen und Bewertungen einfließen.

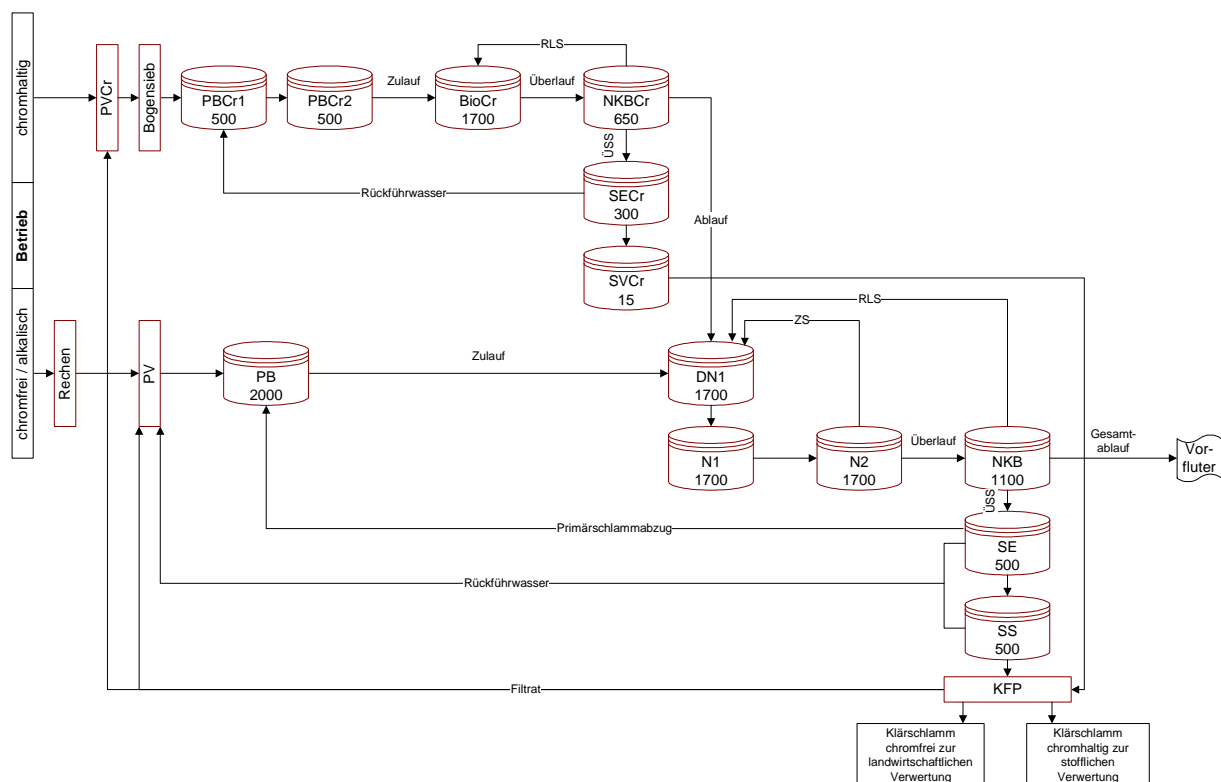


Abb. 1: Übersichtsschema Kläranlage

Des Weiteren ist anzumerken, dass es sich bei der zugehörigen Produktion um eine vollstufige Gerberei (Rohware bis Fertigleder) handelt. Das innerhalb der Produktion praktizierte vollständige Recycling der Chromrestflotten wurde in den folgenden Ausführungen nicht als Bestandteil der Abwasserreinigungsanlage betrachtet.

Das allgemeine Verfahrensschema der Gesamtanlage ist in Abb. 1 dargestellt.

Durch eine gezielte Nitrifikation und Denitrifikation ist es auch in einem – im Verhältnis zu kommunalem Abwasser – hoch mit Stickstoff belasteten Gerbereiabwasser möglich, zusammen mit der Produktion von Biomasse den Stickstoff biologisch weitgehend aus dem Abwasser zu eliminieren. Die Beschreibung der grundsätzlichen biochemischen Vorgänge sind in Abb. 2 zusammengefasst. Die Eingangsfrachten der Rohabwässer (beide Teilströme) liegen im betrachteten Zeitraum zwischen 460 und 780 kg N<sub>ges.</sub>/d – bei Konzentrationen zwischen 650 und 780 mg/ltr. Diese Angaben schließen jeweils alle Rückbelastungen aus der gesamten Schlammbehandlung ein.

Der vorrangig aus Hautabbauprodukten wie auch Einsatzchemikalien stammende Stickstoff liegt im unbehandelten Rohabwasser als organischer und teils als Ammoniumstickstoff vor. Die Umwandlung des organischen Stickstoffs in Ammoniumstickstoff beginnt bereits im Abwasserkanal und setzt sich in einem vorgeschalteten Pufferbecken fort.

Der Ammoniumstickstoff wird unter Zuführung von Sauerstoff von Bakterien (Nitrifikanten) über die Zwischenstufe Nitritstickstoff zu Nitratstickstoff oxidiert. In einer vorgeschalteten, teils intermittierend betriebenen Denitrifikationsstufe kann dieser Nitratstickstoff zum Teil zu gasförmigem N<sub>2</sub> umgesetzt werden. Ein weiterer Teil des Stickstoffs wird in der Biomasse gebunden. Die dazu nötigen Bakterien (Denitrifikanten) beziehen ihren Sauerstoffbedarf aus dem zugeführten Nitratstickstoff.

Biochemische Grundlage	Prozessbezeichnung		Verbleib des Stickstoffs
N → Biomasse			Belebtschlamm
N <sub>org.</sub> → NH <sub>3</sub> bzw. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammonifikation		Athmosphäre
$2 \text{NH}_4^+ + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Energie}$	Nitritation	Nitrifikation	
$2 \text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_3^- + \text{Energie}$	Nitratation		
$4 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{N}_2\uparrow + (5 \text{O}_2) + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Energie}$	Denitrifikation		

Abb. 2: Biochemische Grundlagen

Als notwendige Kohlenstoffquelle während der Denitrifikationsphase dient das abgesetzte, sulfidhaltige Rohabwasser. Das enthaltene Sulfid wird dabei in sehr hoher Geschwindigkeit vollständig zu Sulfat oxidiert. Eine Ausgasung von H<sub>2</sub>S ist durch die sofortige Oxidation unmöglich und stellt daher kein Problem dar. Es muss lediglich im Bioreaktor sichergestellt sein, dass keine anaeroben Zonen auftreten, die eine Rückbildung von Sulfid ermöglichen (was zu Hemmungen der Biologie führen kann). Dies ist mit einfachen technischen Mitteln realisierbar.

Limitierend für eine noch weitere Reduzierung des in der Nitrifikation gebildeten Nitratstickstoffs wirkt sich die hydraulische Belastbarkeit der Anlage bzw. der Nachklärung aus (Rückführrate). Nur während optimaler Bedingungen kann der Gesamtstickstoff im Gesamtablauf kurzzeitig auf Werte  $< 20$  mg/ltr. reduziert werden. Dieser Wert ist jedoch für einen sicheren Dauerbetrieb irrelevant, da nicht einhaltbar.

### **Regelmäßig auftretende Probleme**

Wie in der deutschen Gesetzgebung bereits berücksichtigt, muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass Nitrifikanten bei einer Temperatur im Bioreaktor von  $< 12$  °C ihren Stoffwechsel fast vollständig einstellen. Daher ist sowohl eine Nitrifikation und demzufolge auch eine Denitrifikation unterhalb dieser Temperatur aus biologischen bzw. biochemischen Gründen nicht mehr möglich.

Entgegen den Erfahrungen aus kommunalen Kläranlagen muss in Anlagen wie hier beschrieben regelmäßig immer wieder festgestellt werden, dass während jeder Anfahrphase nach einer Kälteperiode (Temperatur im Bioreaktor  $< 12$  °C) die biochemischen Prozesse erst bei Erreichen von ca.  $20$  °C wieder vollständig und in üblicher Reaktionsgeschwindigkeit in Gang kommen (Nitrifikation) – nähert sich die Temperatur im Bioreaktor hingegen von einer Wärmephase hin zur  $12$ -°C-Grenze, laufen die Prozesse fast bis zum Erreichen dieser stabil. Nach den bisherigen Erfahrungen kann die Anfahrphase nach Kälteperioden auch deutlich länger als 6 Wochen dauern.

Während dieser Anfahrphasen kann es immer wieder zu einer Anhäufung von Nitritstickstoff kommen, der ggf. zu einer Nitrifikationshemmung führen kann. Die Ursachen hierfür sind uns derzeit noch nicht vollständig bekannt. Dieses Nitrit ist nach „Anspringen“ der Nitrifikation nur über eine gezielte Denitrifikation wieder zu beseitigen.

Da die aerobe biologische Abwasserreinigung von Gerbereiabwasser i.d.R. nur bei vergleichsweise niedriger Schlammbelastung möglich ist, dazu – je nach Rohwareneinsatz mehr oder weniger – natürliche Fette in das Abwasser gelangen (mittels vorheriger Fettabcheidung nicht vollständig lösbar), muss regelmäßig besonders im Frühjahr mit verstärktem Wachstum von lipophilen Fadenbakterien (z.B. *Microthrix Parvicella*) gerechnet werden. Um die sich dadurch verschlechternden Schlammabsetzeigenschaften zu verbessern (Bläh- und/oder Schwimmschlamm), wird auf die vielfach i.d. Fachliteratur und -presse beschriebenen Maßnahmen verwiesen.

### **Erreichbare Leistungen**

Wenn die Leistungsfähigkeit eines Abwasserreinigungsverfahrens betrachtet wird, muss dabei stets zwischen dem kurzzeitig unter optimalen Bedingungen erreichbaren Ablaufwert und einem maximalen Ablaufwert unterschieden werden, der unter allen regelmäßig auftretenden Betriebsbedingungen (Zulaufsituation, Wetter, Anfahrphasen etc.) eingehalten werden kann. Insbesondere wenn solche Leistungsangaben zur Ermittlung von technisch machbaren Grenzen herangezogen werden sollen, ist es eminent wichtig, dann nur dauerhaft sicher einhaltbare Werte heranzuziehen. Die Betrachtung der kurzzeitig unter optimalen Bedingungen erreichbaren Werte ist allenfalls von wissenschaftlichem Interesse.

Weiterhin stellen Betriebsstörungen jeden Verantwortlichen in Kläranlagen vor besondere Herausforderungen – diese sind weder Gegenstand dieses Erfahrungsberichts noch wurden diese in den folgenden Angaben berücksichtigt.

Die Kombination des Verfahrens mit der quasi simultanen biologischen Sulfidoxidation vermeidet insbesondere im Vergleich zur häufig üblichen katalytischen Sulfidoxidation (mit Eisensalzen und Mangansulfat als Katalysator) weiteren Aufwand zur Behandlung des Abwassers auf Sulfid. Es wird dadurch:

- eine zusätzliche Aufsalzung des Wassers,
- zusätzlicher Chemikalieneinsatz,
- eine Erhöhung der zu entsorgenden Schlammmenge und
- damit letztlich auch eine Kostensteigerung (Equipment, Betriebskosten) vermieden.

Den aeroben Abwasserreinigungsverfahren wird nicht selten ein hoher Energieeintrag vorgeworfen. Bei technischer Ausstattung nach neuestem Stand (z.B. frequenzgeregelte Luftversorgung etc.) und regelmäßiger fachlich qualifizierter Betreuung lässt sich der Gesamtenergieverbrauch (alle Teilströme, alle Nebeneinrichtungen und einschließlich Schlammbehandlung und gesamter Abluftreinigung) auf deutlich unter 0,7 kWh/kg CSB reduzieren, was mindestens ca. 20 % unterhalb des vom Umweltbundesamt angegebenen Energieverbrauchs kommunaler Kläranlagen in Deutschland liegt.

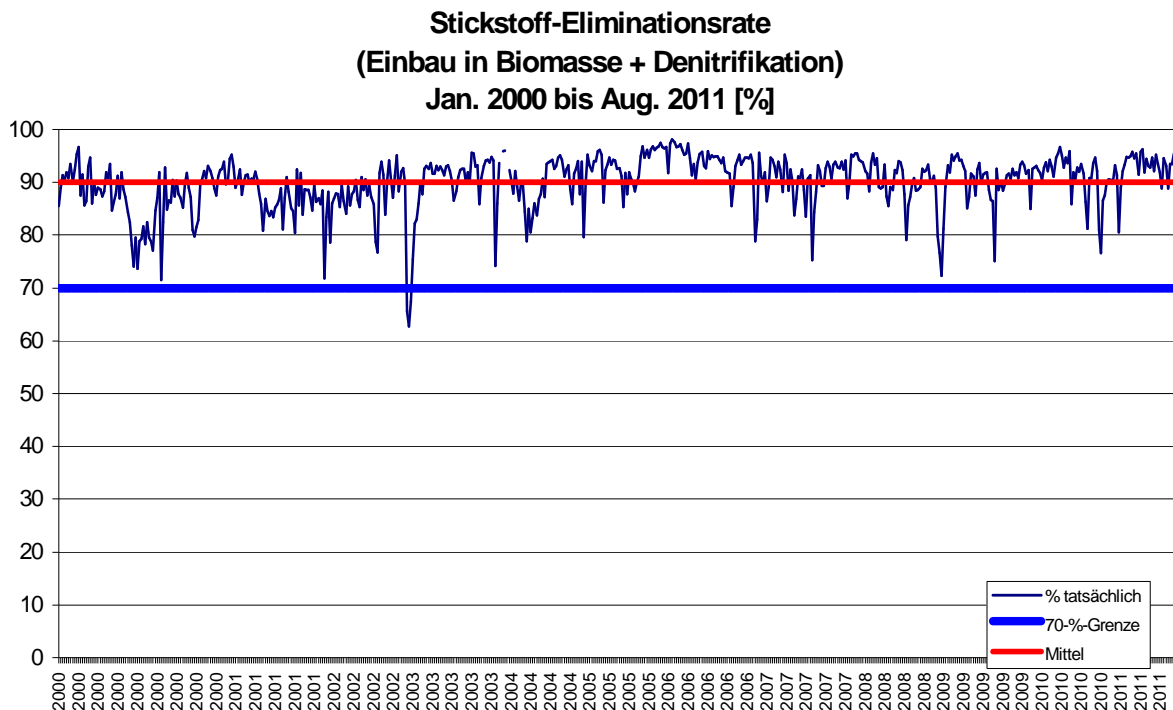


Abb. 3: Stickstoff-Eliminationsrate

Mit einer solchen biologischen Abwasserreinigung sind die folgenden Kennwerte erreichbar (siehe auch Abb. 3). Es sind nur Werte angegeben, die ohne Berücksichtigung von Betriebsstörungen, jedoch incl. regelmäßig auftretender Anfahrphasen dauerhaft betriebssicher einhaltbar sind. Die Werte gelten für ausschließliche Chromlederproduktion.

Da auf Grund der vergleichsweise hohen Zulaufkonzentration die allgemeingültige Begrenzung der Ablaufkonzentration nicht sinnvoll ist, muss die Festlegung von Grenzwerten (analog wie z.B. lt. Anhang 25 AbwV bei CSB auch), über die Angabe einer prozentualen Stickstoffeliminationsleistung erfolgen. Dabei ist zu beachten, dass dies nicht mit der tatsächlichen Denitrifikationsrate verwechselt wird, da ein Teil des Stickstoffs nicht denitrifiziert, sondern im Belebtschlamm eingebaut wird, was in der angegebenen Eliminationsleistung enthalten ist.

Sofern keine Betriebsstörungen vorliegen, sind somit die folgenden Gesamtablaufwerte dauerhaft sicher einhaltbar:

<b>NH<sub>4</sub>-N:</b>	<b>&lt; 10 mg/l</b>
<b>N<sub>ges.</sub> = N<sub>org.</sub> + NH<sub>4</sub>-N + NO<sub>2</sub>-N + NO<sub>3</sub>-N:</b>	<b>&gt; 70 % Elimination</b>

### Anwendbarkeit des Verfahrens / Kosten

Das Verfahren ist sowohl in einer neu zu erstellenden als auch in den meisten vorhandenen Anlagen (bei vorhandener Nitrifikation) nachrüstbar. Die anteiligen Investitionskosten für einen gezielten Denitrifikationsbetrieb können für die o.g. Anlagengröße mit ca. 220.000 € angegeben werden.

Die Gesamtabwasserkosten (alle Teilströme, nicht nur Denitrifikation, einschließlich gesamter Schlammbehandlung und kompletter Abluftreinigung, einschließlich Personal-, Energie-, Hilfsstoff- und Schlammentsorgungskosten, Abgaben, Abschreibungen, Instandhaltungs- sowie Labor- und Fremdbetreuungskosten) können mit ca. 4 bis 6 €/m<sup>3</sup> angegeben werden.

### Danksagung

Die beschriebenen Erfahrungswerte basieren auf zig-Tausend Einzeluntersuchungen an ca. 1.000 Untersuchungstagen in diesen ca. 11,5 Jahren. Vor dieser Phase lagen 4 sehr arbeitsreiche und nervenaufreibende Entwicklungsjahre, in denen das Verfahren im halbtchnischen Maßstab schrittweise entwickelt, in der Anlage provisorisch installiert, getestet und optimiert und schließlich großtechnisch umgesetzt wurde. Hierbei gilt unser besonderer Dank:

- dem Landratsamt Günzburg und dem (ehemaligen) Wasserwirtschaftsamt Krumbach/Schwaben (jetzt Außenstelle des WWA Donauwörth) für die sehr enge und geduldige Zusammenarbeit mit stets realistischer Einschätzung des Machbaren,
- Herrn Dr. Gerhard Metzner und dem Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft für die intensive, kompetente Fachberatung und die lange leihweise Zurverfügungstellung der Versuchsanlagen,
- Frau Jutta Knödler (Ingenieurgesellschaft Tübingen-Graz – ITG) für die langjährige kompetente Beratung, Datenauswertung und Schaffung der theoretischen Genehmigungsvoraussetzungen,
- Herrn Rainer Binder (1954 – 2008) für die Betreuung der Versuchsanlagen, die sehr praxisgerechte Begleitung und Betreuung insbesondere während der Umsetzungs- und späteren Betriebsphase sowie
- Herrn Alexander Kunstmann für die langjährige analytische Betreuung aller Versuche, der Anlage selbst und die verantwortungsbewusste Führung unserer Anlage seit dem tragischen Tod seines Vorgängers Herrn Rainer Binder.