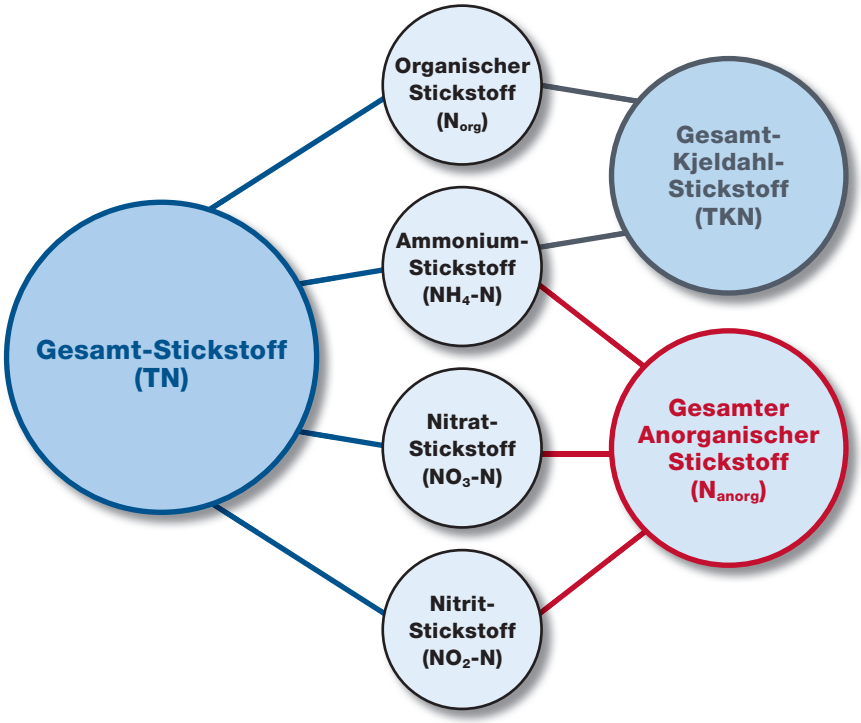
PRAXISBERICHT
LABORANALYTIK & PROZESS-MESSTECHNIK
NÄHRSTOFFE
STICKSTOFF-VERBINDUNGEN



Stickstoff-Parameter: Nitrifikation, Denitrifikation & Co.

Einen wesentlichen Teil der Abwasserreinigung macht die **Elimination von Stickstoff-Verbindungen** aus. Um die gesetzlich geforderten Ablauf-Konzentrationen sicher einhalten zu können, müssen **Nitrifikation** und **Denitrifikation** optimal gesteuert werden. Hier kommt die Analytik ins Spiel, denn nur mit gezielten und umfassenden Messungen der einzelnen N-Parameter wird ein dauerhaft stabiler – und somit kostengünstiger – Anlagenbetrieb erreicht. Am effektivsten ist eine **Kombination aus Laboranalytik** (Küvetten-Tests) und **Prozess-Messtechnik** (online-Sensoren) an sinnvollen Mess-Stellen innerhalb und am Ende des Abwassereinigungsprozesses.

Autorin:
Petra Pütz
- Dipl.-Ing. Chemie
- Applikation Labor-Produkte
HACH LANGE

Abwasserreinigung: Elimination des Stickstoffs

Abb. 1: Optimal für Bilanzierung und Ablaufüberwachung – LATON Küvetten-Tests zur Bestimmung von Gesamt-Stickstoff (TN)

Abb. 2: Spektralphotometer für die präzise Auswertung von LANGE Küvetten-Tests, z. B. für die Stickstoff-Analytik

Abb. 3: NITRATAX sc für die kontinuierliche Überwachung des Nitrat-Stickstoffs und Steuerung der Nitrifikation

Gesetzlicher Hintergrund

Stickstoff-Verbindungen zeigen unterschiedliche Auswirkungen auf die Gewässer:

- → N_{org} – stark sauerstoffzehrend
- → NH_4^+ – sauerstoffzehrend, bei pH > 8 fischgiftig
- → NO_3^- – eutrophierend
- → NO_2^- – stark fischgiftig

Für Abwassereinleitungen in Gewässer sind deshalb vom Gesetzgeber bestimmte Grenzwerte für Stickstoff-Verbindungen festgelegt. Laut EU-Richtlinien über die Behandlung von kommunalem Abwasser (91/271/EWG) gilt ein Grenzwert von 15 mg/L TN bzw. 10 mg/L TN (je nach KA-Größe) oder eine prozentuale Mindestverringerung von 70–80 % bezogen auf den KA-Zulauf. In den einzelnen Mitgliedsstaaten werden i. d. R. weitere Anforderungen gestellt: In Deutschland gelten z. B. Mindestanforderungen lt. Anhang 1 für die Parameter NH_4-N und N_{anorg}. Außerdem wird die Summe aus anorganischen Stickstoff-Verbindungen für die Entrichtung von Abwasserabgaben herangezogen.

Stickstoff-Elimination

Der Zulauf einer kommunalen Kläranlage enthält überwiegend organischen Stickstoff (Harnstoff, Eiweiße etc.) und Ammonium-Stickstoff. Das genaue Verhältnis der beiden Parameter zueinander hängt u. a. von der Länge des Kanalnetzes ab, denn hier beginnt bereits die Umsetzung von N_{org} zu NH_4-N. In der Kläranlage schreitet die Ammonifikation noch weiter fort, so dass der Stickstoff im Zulauf zum Belebungsbecken zum größten Teil als NH_4-N vorliegt.

→ Nitrifikation

Während der biologischen Abwasserreinigung wird dann NH_4-N unter Sauerstoffzufuhr über NO_2-N zu NO_3-N umgewandelt. Die für die Nitrifikation verantwortlichen Mikroorganismen (Nitrosomonas und Nitrobacter) sind allerdings recht empfindlich. Sie benötigen möglichst konstante Temperaturen (nicht unter 12 °C), ein günstiges C:N:P- Verhältnis und ausreichend Sauerstoffzufuhr. Das Schlammalter sollte an das langsame Wachstum der Nitrifikanten angepasst werden. Bricht die Nitrifikation zusammen, dauert es mehrere Tage, bis der Prozess sich wieder stabilisiert hat.

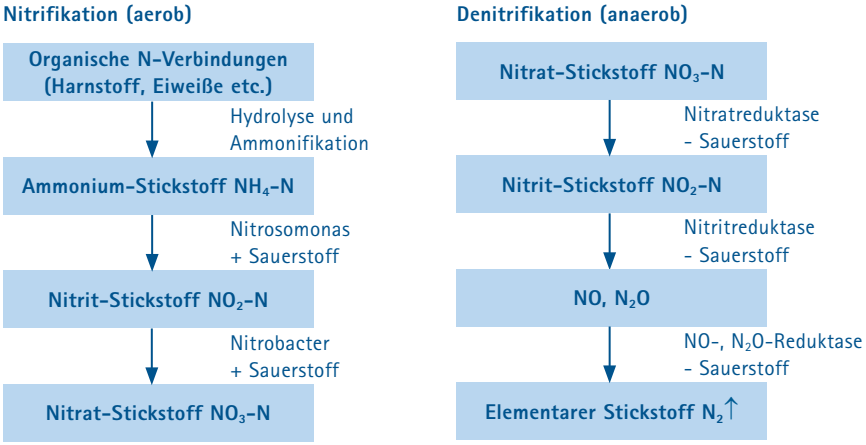


Abb. 4: Abbauvorgänge bei der Stickstoff-Elimination

Tabelle 1: Übersicht der einzelnen Stickstoff-Parameter mit Bestimmungsmöglichkeiten

N-Verbindungen	Formel	Probenvorbereitung	Küvetten-Tests	Prozess-Geräte	Messpunkte, Relevanz
Organischer Stickstoff	N_{org}	Homogenisieren, Aufschluss			Zulauf KA wird im Laufe der Abwasserbehandlung zu NH_4-N umgesetzt
Ammonium-Stickstoff	NH_4-N	Filtrieren	LCK302 LCK303 LCK304 LCK305	AISE sc AN-ISE sc AMTAX sc	Zulauf KA, Belebung, Ablauf KA Steuerung der Nitrifikation/Denitrifikation, Grenzwertüberwachung
Nitrat-Stickstoff	NO_3-N	Filtrieren	LCK339 LCK340	NISE sc AN-ISE sc NITRATAX sc	Belebung, Ablauf KA Steuerung Nitrifikation/Denitrifikation, Grenzwertüberwachung
Nitrit-Stickstoff	NO_2-N	Filtrieren	LCK341 LCK342 LCK541		Belebung, Ablauf KA relativ instabiles Zwischenprodukt bei der Nitrifikation/Denitrifikation, Grenzwertüberwachung
Anorganischer Stickstoff (= NH_4-N + NO_3-N + NO_2-N)	N_{anorg} (in der Gesetzgebung oftmals verwirrenderweise als N_{gesamt} oder $N_{insgesamt}$ bezeichnet)	Filtrieren	LCK302/303/304/305 + LCK339/340 + LCK341/342/541		Ablauf KA Grenzwertüberwachung, abgaberelevanter Parameter
Kjeldahl-Stickstoff = N_{org} + NH_4-N	TKN	Homogenisieren, Aufschluss			Zulauf KA Bilanzierung
Gesamt-Stickstoff (= N_{org} + NH_4-N + NO_3-N + NO_2-N)	TN	Homogenisieren, Aufschluss	LCK138 LCK238 LCK338		Zulauf KA, Ablauf KA Bilanzierung, Grenzwertüberwachung nach EU-Richtlinie
Wichtig: In der Abwasseranalytik werden die Konzentrationen immer auf den N-Gehalt umgerechnet! Die Ergebnisangabe erfolgt deshalb als xx-N (Umrechnungsfaktoren: NH_4-N × 1,3 = NH_4^+ / NO_3-N × 4,4 = NO_3^- / NO_2-N × 3,3 = NO_2^-).					

→ Denitrifikation

Unter anoxischen Bedingungen erfolgt die Umsetzung von NO_3-N über die Zwischenprodukte NO_2-N und NO/N_2O zu elementarem Stickstoff. Die Denitrifikation wird entweder vor (vorgeschaltet), während (simultan) oder nach der biologischen Reinigungsstufe (nachgeschaltet, selten) durchgeführt.
Wichtig für diesen Prozess ist eine ausreichende Menge an leicht abbaubarem Kohlenstoff. Es darf kein gelöster Sauerstoff vorhanden sein.

Literatur

- HACH LANGE Praxisbericht „Die richtige Prozess-Messtechnik für den N- und P-Abbau“, Februar 2008.
- HACH LANGE Praxisbericht „Optimale Nährstoffverhältnisse für die Abwasserreinigung“, März 2008
- EU Richtlinie über die Behandlung von kommunalem Abwasser vom 21. Mai 1991 (91/271/EWG)

Abb. 5: Ionenselektive Sonde mit innovativer CARTRICAL Technologie für die stabile, kontinuierliche Überwachung des Ammonium-Stickstoff-Gehalts

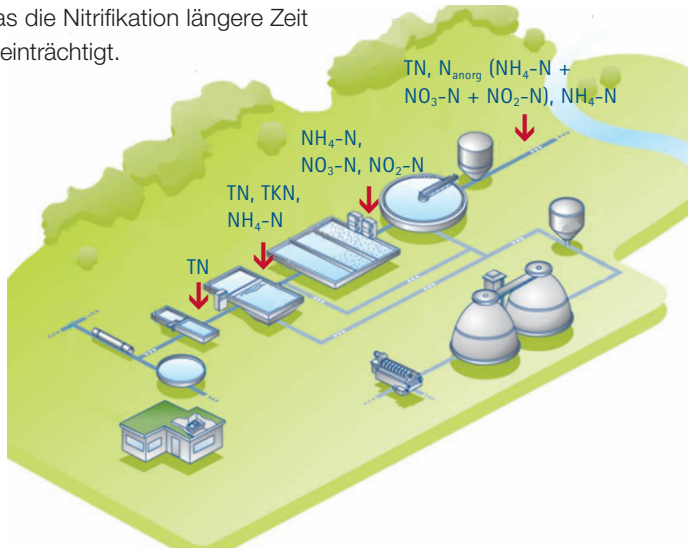
N-Elimination: Optimale Betriebssicherheit durch optimale Analytik

Nur mit regelmäßigen, gezielten Messungen der einzelnen Stickstoff-Parameter ist ein dauerhaft funktionierender und damit kostengünstiger Betrieb der N-Elimination möglich:
Online mit Prozess-Sensoren (NH_4-N, NO_3-N) und **im Labor mit dem LANGE Küvetten-Test-System** (NH_4-N, NO_3-N, NO_2-N, TN).
Bei Veränderungen an der Anlage oder einem variablen Zulauf ist sogar eine verstärkte Kontrolle erforderlich, da sich die Mikroorganismen nur sehr langsam auf neue Verhältnisse einstellen. Dies trifft vor allem auf die empfindlichen Nitrifikanten zu. Hier kann es einige Tage dauern, bis sich die Biologie angepasst hat und wieder optimale Abbauleistungen erbringt. Gleiches gilt auch für einen Störfall, der die Biologie beeinträchtigt (hervorgerufen durch extreme Zulaufspitzen, toxische Stoffe etc.): Extreme Zulaufspitzen können die Mikroorganismen aus dem Belebtbecken ausschwemmen, was die Nitrifikation längere Zeit stark beeinträchtigt.

Stabile und sicher eingehaltene Ablauf-Grenzwerte werden also am besten durch eine gleichmäßige Belastung des biologischen Systems erzielt. Eine genaue (analytische) Beurteilung der einzelnen Stickstoff-Abbauprozesse ist deshalb nötig, um schnell zu erkennen, ob unerwünschte Einflüsse aus dem Kanalnetz, der Eigenbelastung oder Verfahrensablauf vorliegen. So können direkt Gegenmaßnahmen ergriffen werden, ohne dass es zu einer gravierenden Störung der Biologie kommt.

Typische Mess-Stellen für die Stickstoff-Parameter sind

- → Zulauf Kläranlage: TN
- → Zulauf Belebung: TN, TKN, NH_4-N
- → Ablauf Denitrifikation: NH_4-N
- → Ablauf Nitrifikation: NO_3-N, NO_2-N
- → Ablauf Kläranlage: TN, N_{anorg} (NH_4-N + NO_3-N + NO_2-N), NH_4-N



„Mit der NITRATAX-Sonde regeln wir im Belebungsbecken die Nitrifikation und die Denitrifikation mit dem AMTAX inter. Parallel messen wir dazu im Labor mit Küvetten-Tests die Parameter Ammonium-, Nitrit-, Nitrat- und Gesamt-Stickstoff zur Eigenüberwachung.
Mit dem Gesamtpaket von HACH LANGE haben wir bis heute nur gute Erfahrungen gemacht."

Norbert Hebold
Mitglied des Kundenbeirats
Kläranlage Puderbach

Gefahrensymbole

Ätzend (LCK339/340/138/238/338)	
Gesundheitsschädlich (LCK302/303/304/305)	
Reizend (LCK341/342)	
Umweltgefährlich (LCK302/303/304/305)	

DOC040.72.10015.Oct12