

RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

FAKULTÄT FÜR BAU- UND UMWELTINGENIEURWISSENSCHAFTEN

Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik

Prof. Dr.-Ing. habil. Marc Wichern

RUB

Messung und Modellierung von Lachgasemissionen auf Kläranlagen

Workshop Ruhrverband 02. Mai 2022

Marc Wichern, Ronja Voss, Lothar Klauke

Inhalt des Vortrages

1. Einleitung / Grundlagen
2. Ergebnisse aus Messungen und Simulation
 - 2.1 SBR-Versuchsanlage (Ölbachtal)
 - 2.2 Kläranlage Dorsten
 - 2.3 Kläranlage am Niederrhein
 - 2.4 Kläranlage Freiberg
 - 2.5 Kläranlage Helsinki
3. Zusammenfassung und Ausblick
4. Literatur

1. Einleitung /Grundlagen

2014 in Deutschland wurden 902 Mio. t CO_{2, eq.} produziert (Kyoto-Ziel: 974 Mio. t).

Tabelle Deutscher Durchschnittsverbrauch. Pro Person, Jahr 2016 (Quelle: Umweltbundesamt).

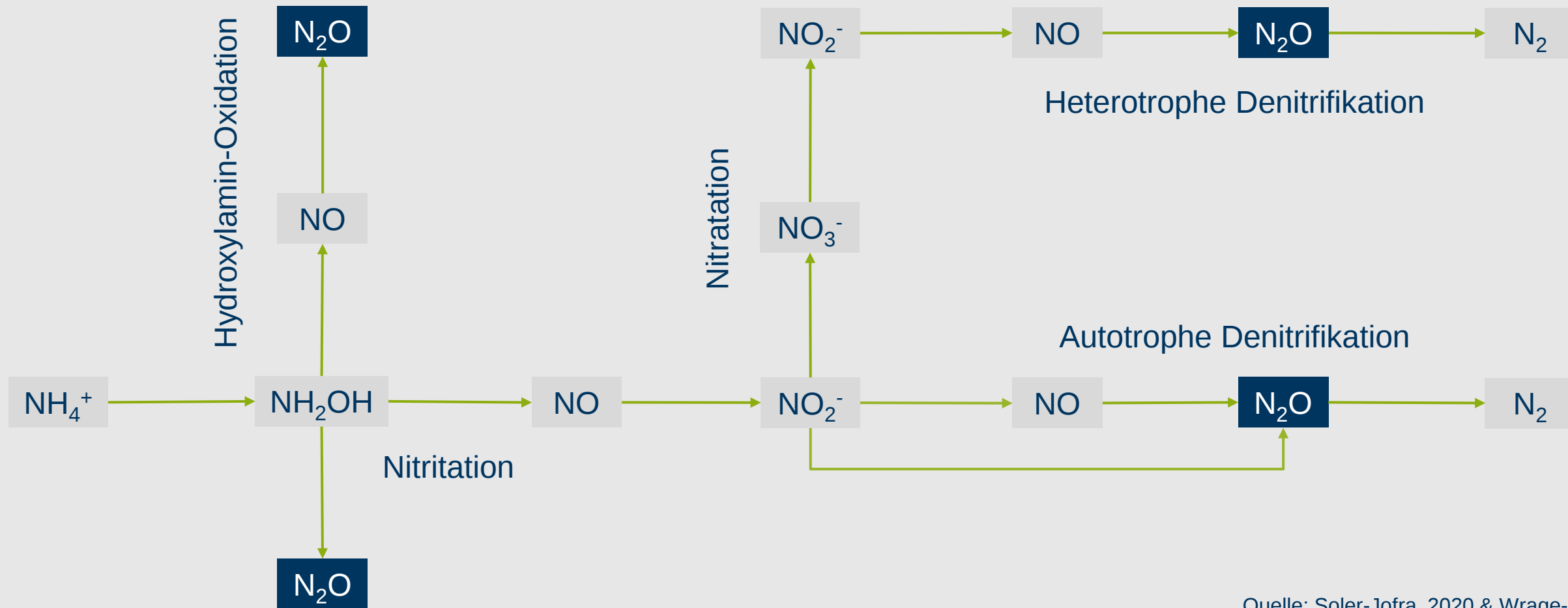
	CO ₂ -Äquivalente [t · a ⁻¹]
Heizung	1,76
Strom	0,79
Privatfahrzeug	1,45
ÖPNV	0,13
Flugverkehr	0,88
Ernährung	1,43
Konsumgüter	3,15
Öffentliche Emissionen	1,08
Σ	10,67

Tabelle Durchschnittliche CO₂-Emissionen der unterschiedlichen Verkehrsmittel je Personenkilometer.

	CO ₂ -Emission pro Person [g · km ⁻¹]
Flugzeug	380
Moderner Mittelklasse-PKW	150
Bahn	40
Reisebus	20
Mittelklasse-Elektro-PKW (16 kWh / 100 km)	100 (7 mit Ökostrom)
Leichtbau-Elektro-PKW (8 kWh / 100 km)	50 (3,5 mit Ökostrom)

1. Einleitung /Grundlagen

N₂O Entstehungswege



Quelle: Soler-Jofra, 2020 & Wrage-Mönnig, 2018

1. Einleitung /Grundlagen

Lachgasemissionen auf Kläranlagen

Tabelle Lachgasemissionen auf Kläranlagen.

N ₂ O Emission (% vom N-Zulauf)	Kommentare	Quelle
0.035 – 0.05	Belebungsbecken; geringe Emissionen in unbelüfteten Teilen	Czepiel et al. 1995
0.001 – 0.04	Abhängigkeit vom CSB:N Verhältnis	Benckiser et al. 1996
0.01 – 0.08	Kürzere Belüftungsphasen führten zu geringeren Emissionen	Kimochi et al. 1998
2.3	Emissionen nahmen zu mit sinkenden O ₂ -Konzentrationen (aerob) und steigenden Nitrit-Konzentrationen (anoxisch)	Kampschreur et al. 2008b
0.6 – 25	Korrelation zwischen N ₂ O und NO ₂ ⁻ Akkumulation	Foley et al. 2010
0.003 – 2.59	Aerobe Zonen tragen mehr zu N ₂ O Austrippungen bei als anoxische Zonen	Ahn et al. 2010
0.07 – 0.15	Belüftungsphase war die Hauptemissionsquelle für N ₂ O	Rajagopal & Béline 2011
2.2 – 8.2	N ₂ O Emissionen sanken mit sinkendem CSB:N Verhältnis N ₂ O Emissionen sanken mit zunehmender O ₂ -Konzentration	Quan et al. 2012
0.02 – 2.6	Gemessen über der Nachklärung mit FTIR	Mikola et al. 2014

OptiBeID – Energetische und verfahrenstechnische Optimierung des Belebtschlammverfahrens (Ergebnisse Abschnitt 2.1 und 2.2)

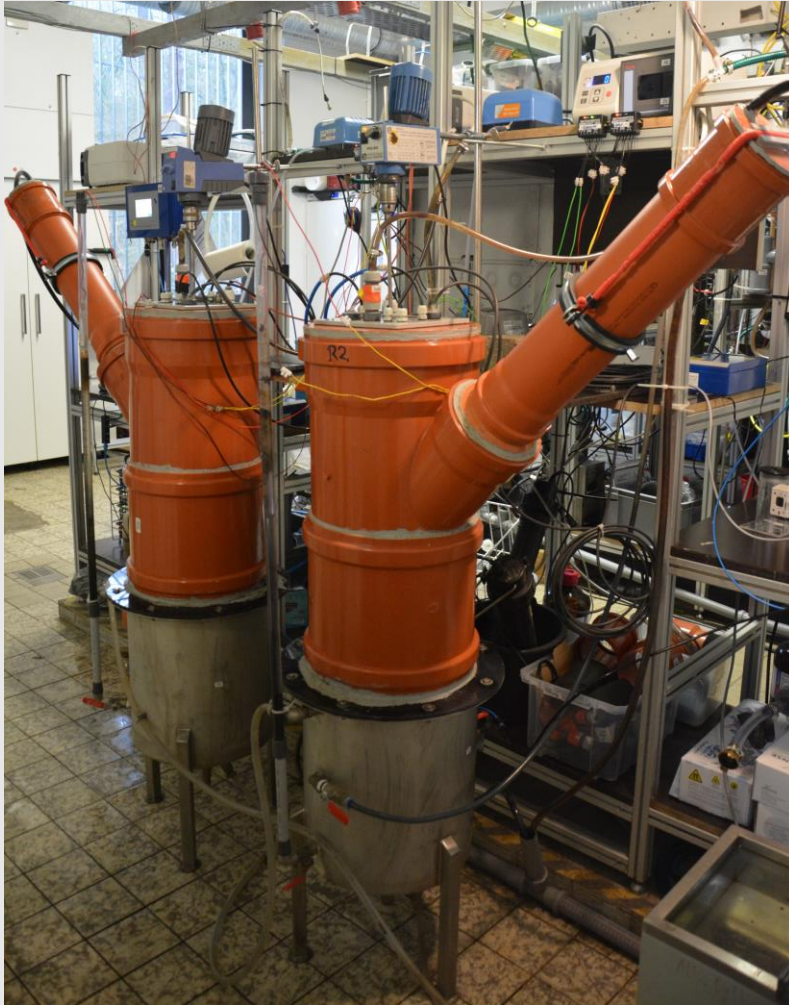


Abb.: Aufbau der Versuchsanlage im SBR-Betrieb mit Messsensorik im Deckel und Seitenarm, jeweils V=72,15 L

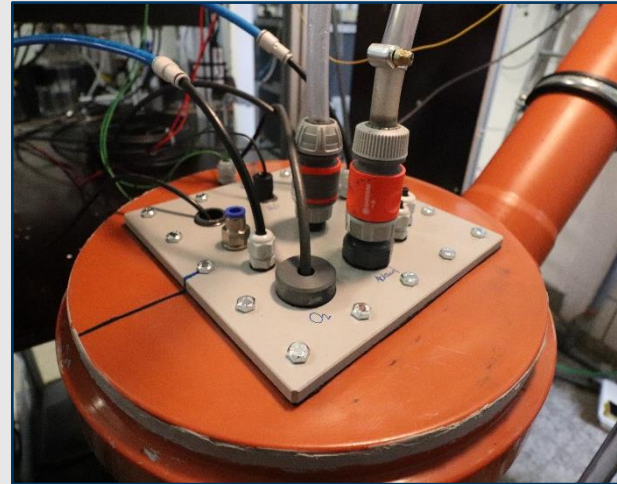


Abb.: Im Deckel verbaute Messsensorik (O_2 , TS, N_2O), Ablauf und Gasausgang



Projektpartner:



Förderung:

Bundesministerium für
Wirtschaft und Energie



2.1 SBR-Versuchsanlage

Zyklusbetrieb

Betriebseinstellungen	
Reaktorvolumen	72,15 L
Zykluszeit	6 / 8 h
Reaktionszeit	5 / 7 h
Verhältnis Deni./Nitri.	0,35
Sedimentationszeit	0,5 h
Austauschverhältnis	0,3 - 0,35
Zulaufpumpe	8 L/min
Ablaufpumpe	1 L/min
TS-Gehalt	1,4 – 3,9 g/L
Schlammalter	8 - 20 d
Temperatur	15 - 20 °C

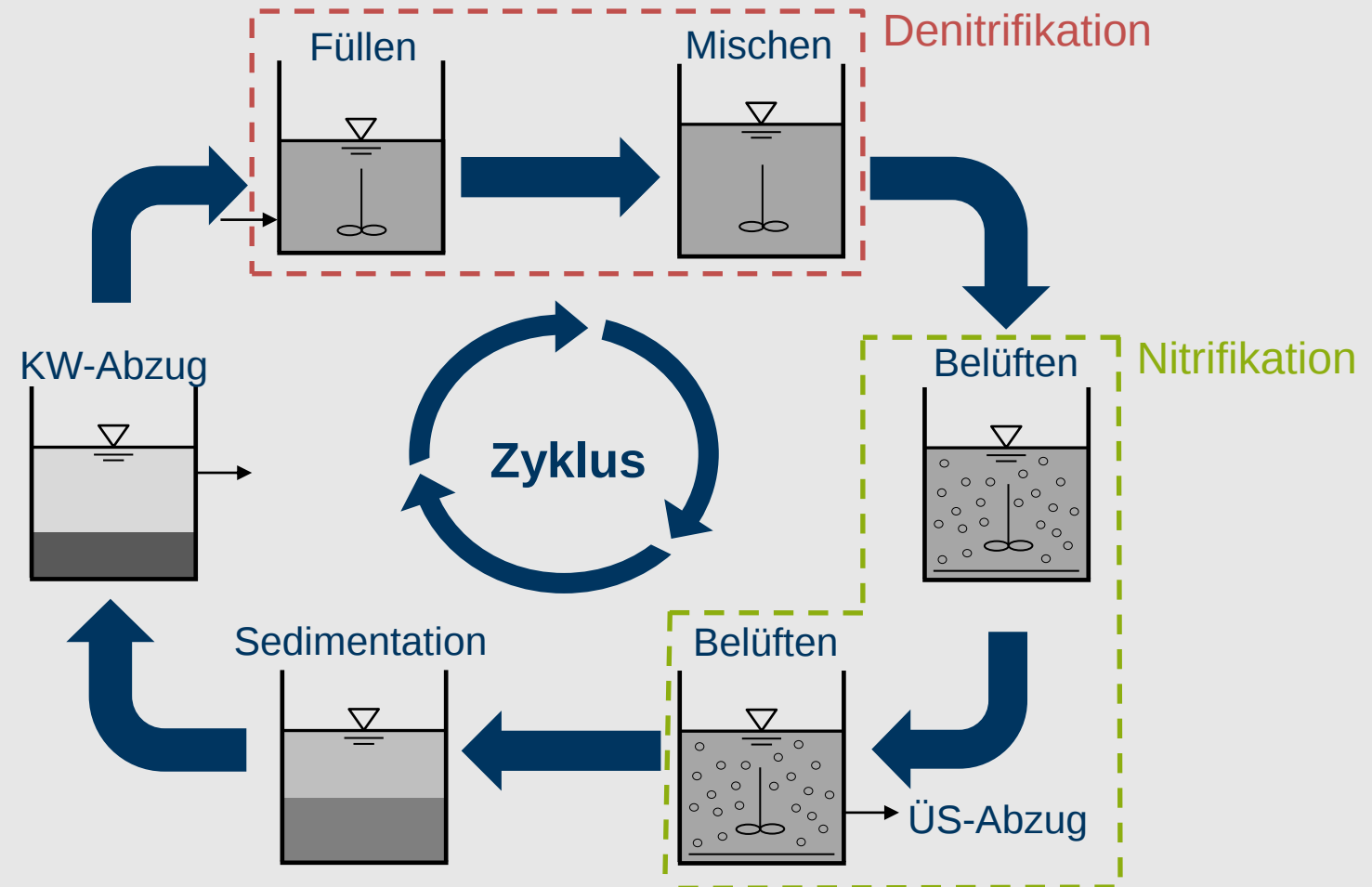


Abb. : SBR-Zyklus

2.1 SBR-Versuchsanlage

Messsensorik



Abb. TS und O₂ Sonde im Deckel

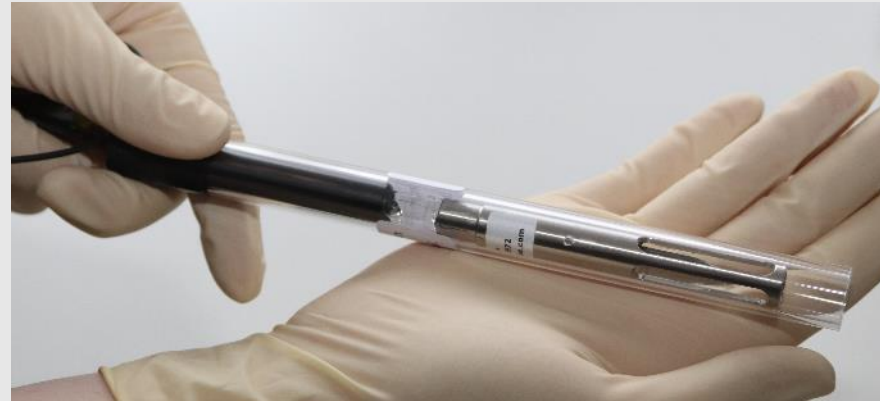


Abb.: N₂O-Sonde (Unisense, N2O-R)



Abb.: UV-Vis-Spektrometer & BlueBox (Go Systemelektronik)

Messsensorik zur Untersuchung der biochemischen Umwandlungsprozesse

- Sauerstoffsonde
- Feststoffsonde
- Spektrometer (CSB, Nges, NH₄-N, NO₃-N und NO₂-N)
- Temperatur, pH-Wert
- N₂O Sonde

2.1 SBR-Versuchsanlage

Automatisierung

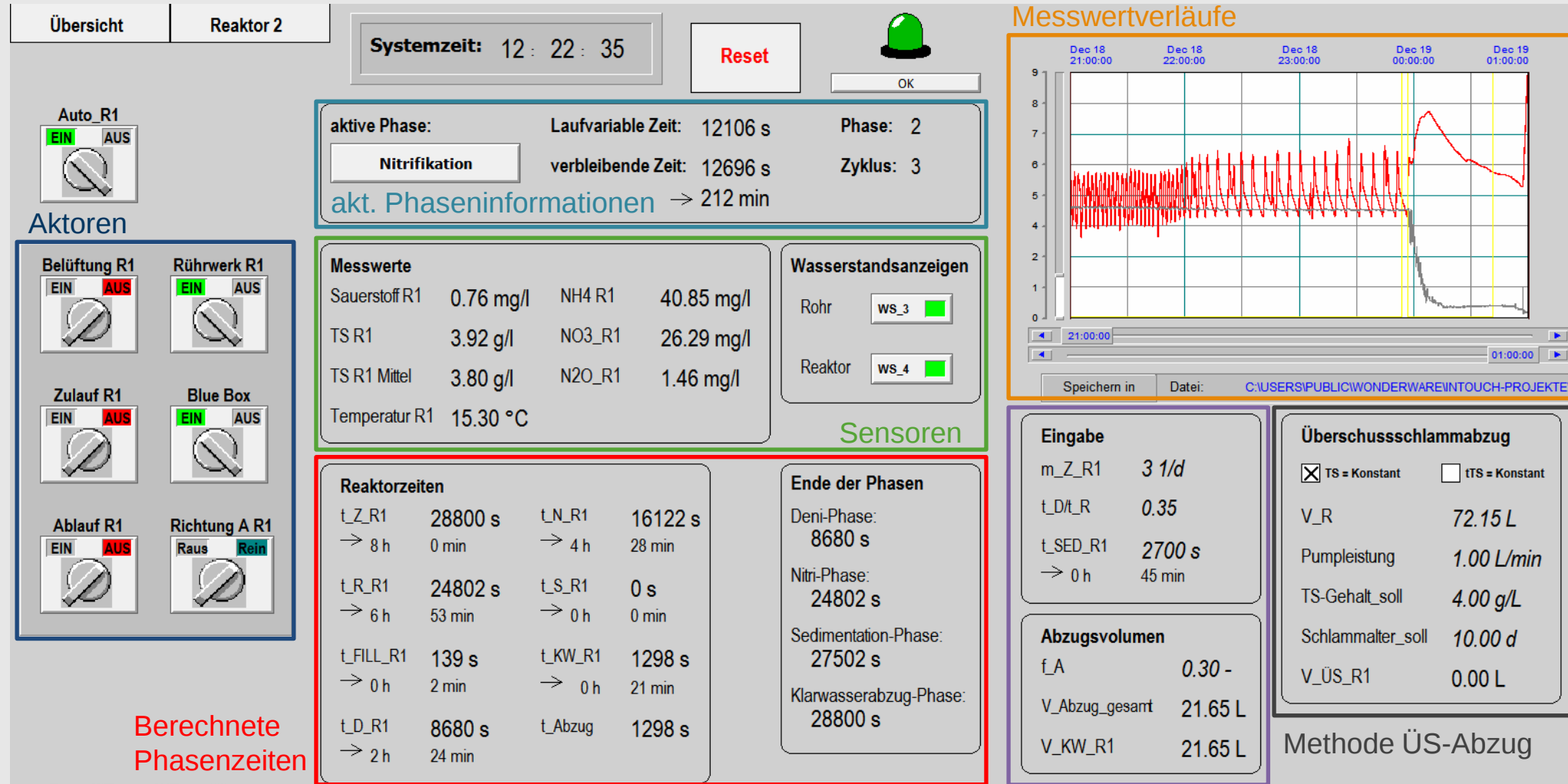


Abb.: Steuerung der Versuchsanlage über InTouch

Prozessparameter

2.1 SBR-Versuchsanlage

N₂O Konzentration (Flüssigphase) im Verlauf eines SBR Zyklus

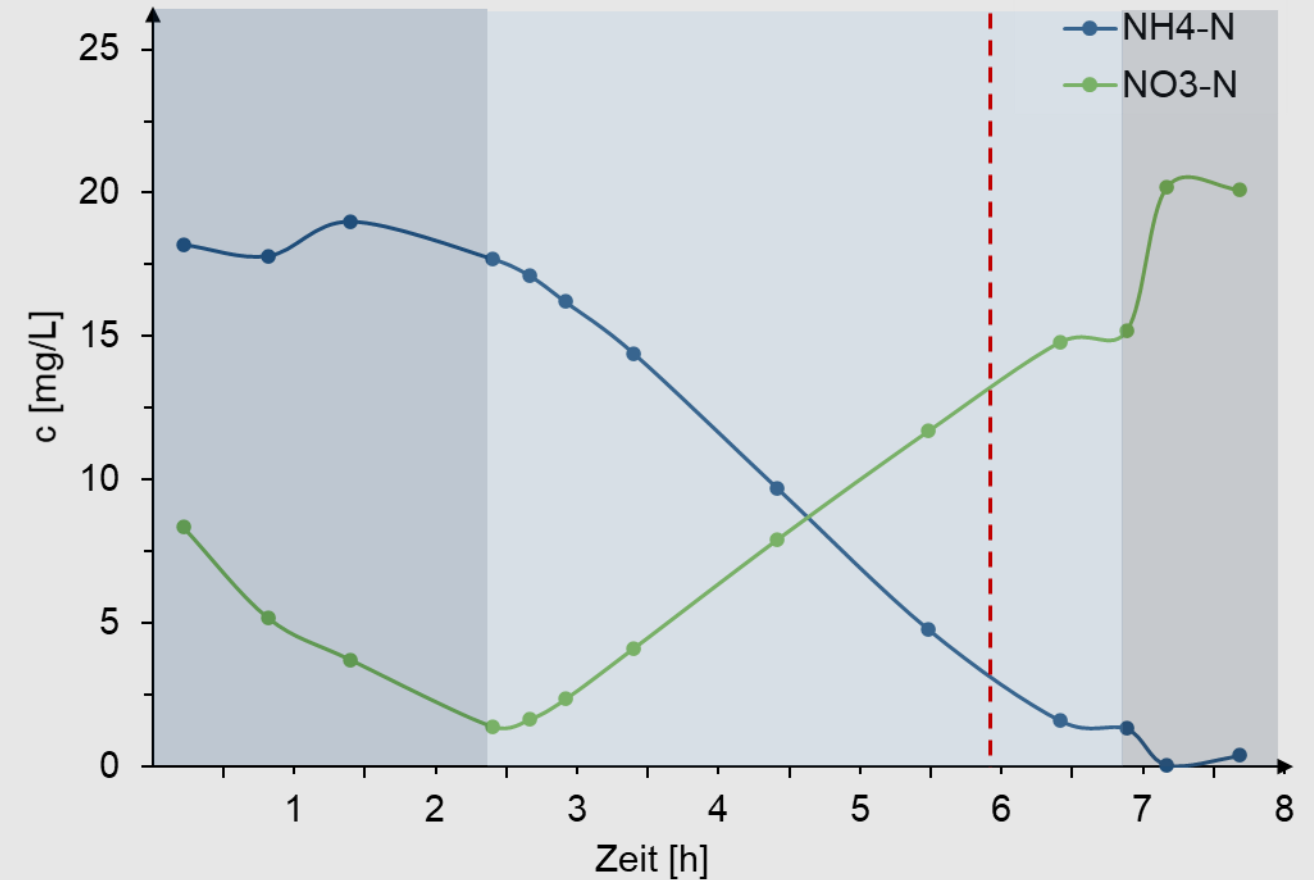
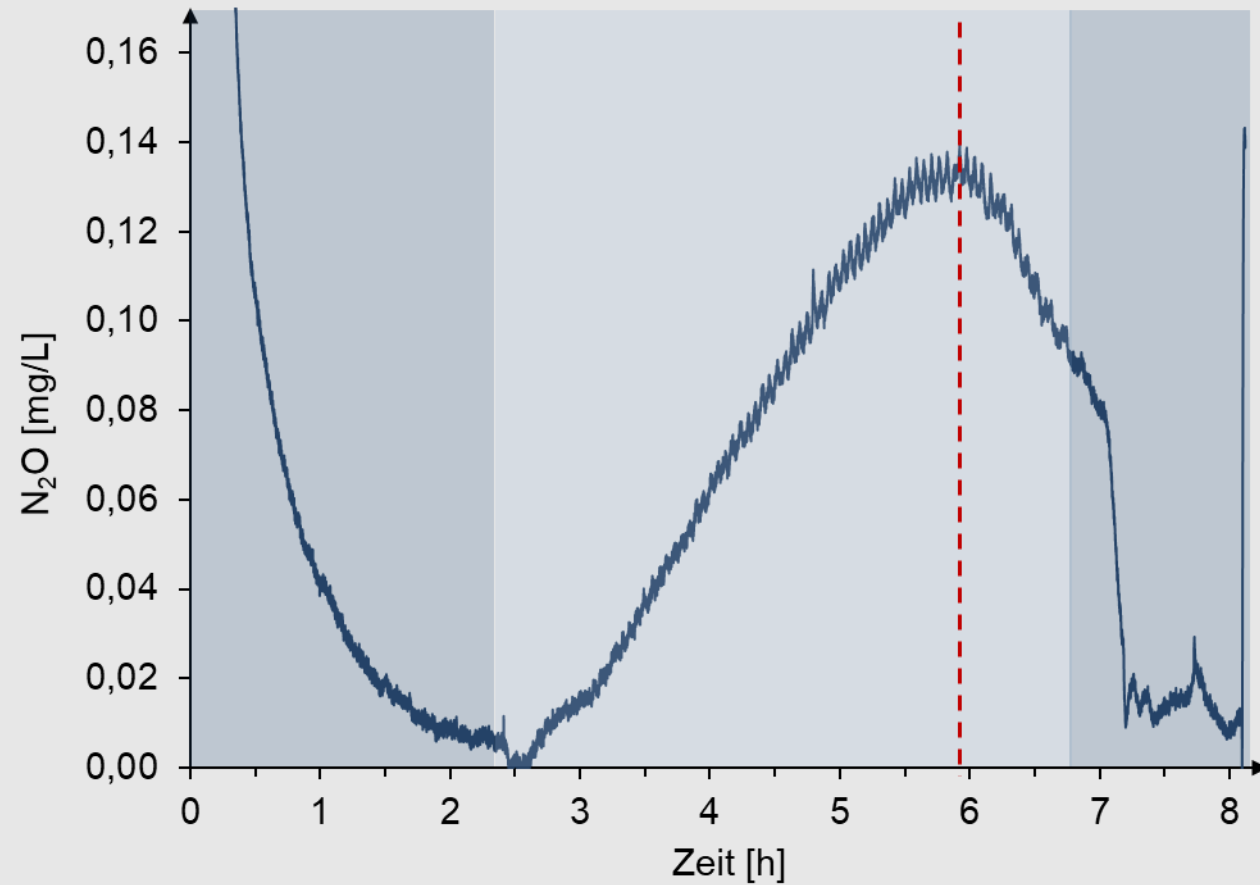


Abb. : Verlauf der NH₄-N und NO₃-N Konzentration bei O₂ = 1,0 mg/L (rechts); N₂O Konzentration (links)

2.1 SBR-Versuchsanlage

N₂O-Fracht in der Flüssigkeit der aeroben Phase in Abhängigkeit des NH₄-N-Abbaus

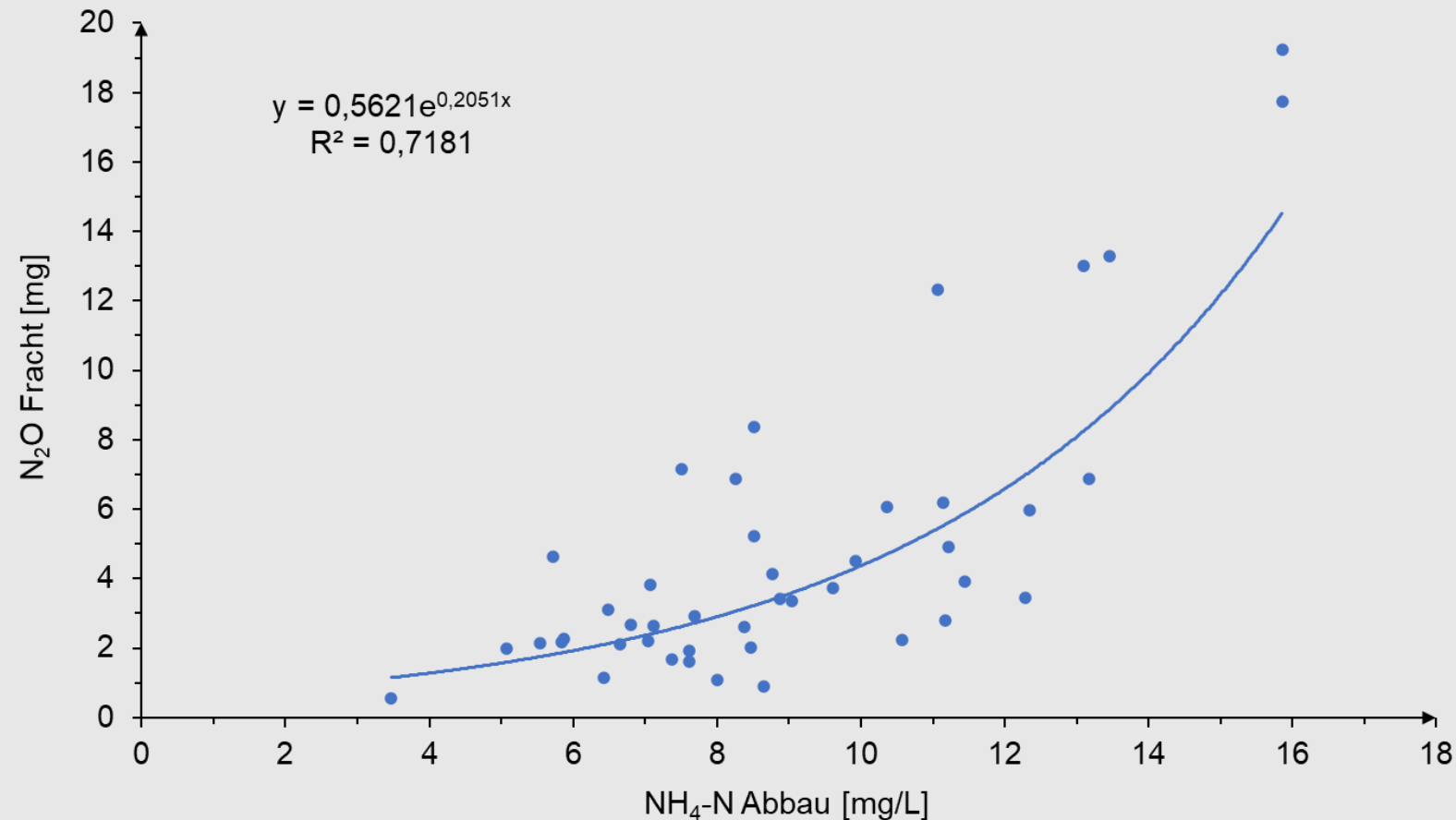


Abb.: Korrelation NH₄-N Abau zu N₂O Fracht in der aeroben Phase

2.1 SBR-Versuchsanlage

Zusammenhang TS-Konzentration und N₂O-Produktion

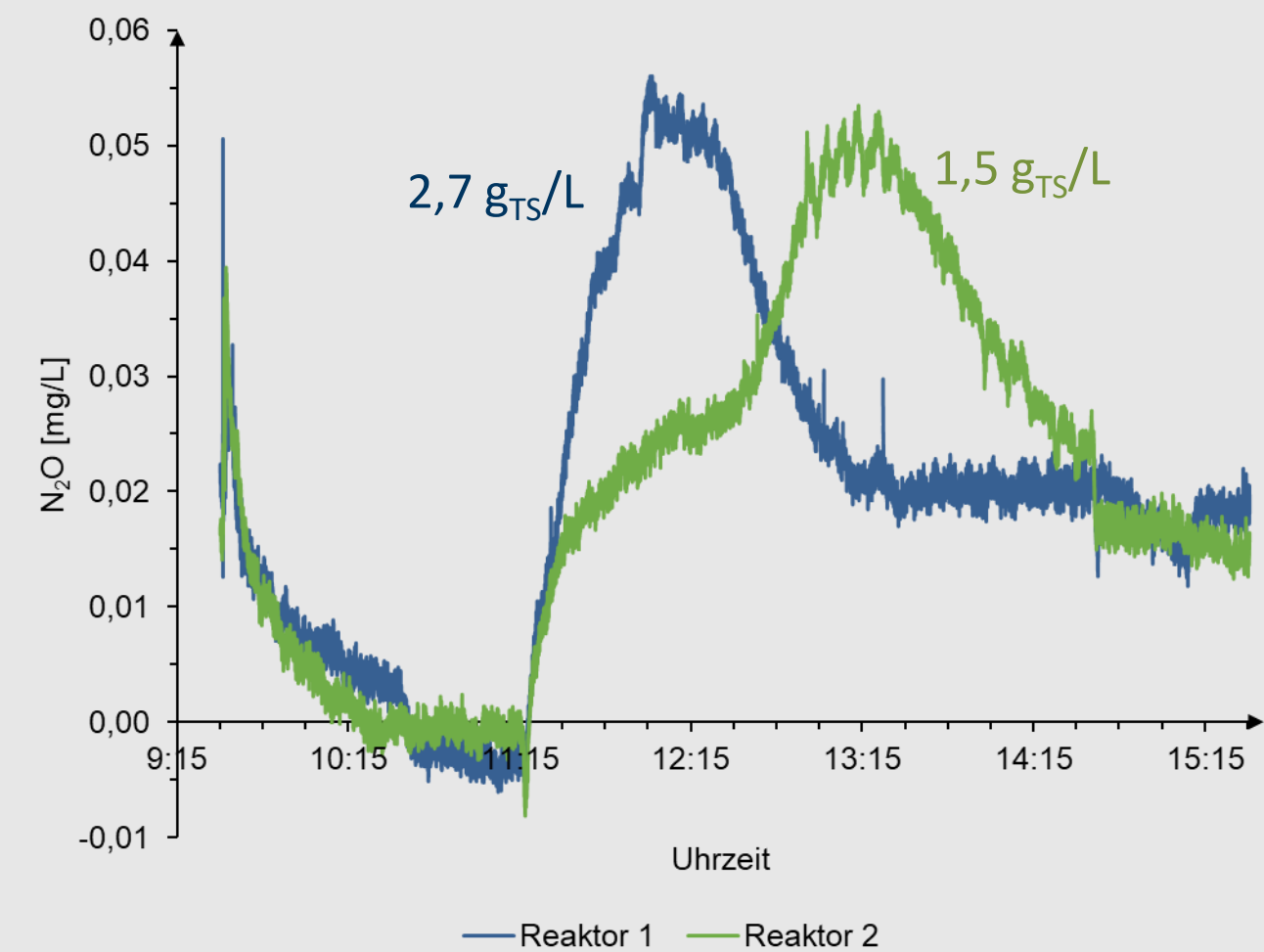


Abb. : N₂O Konzentration im Zyklusverlauf

Tab. 1.1: Betriebseinstellungen; Messwerte: Zulauf & Zyklus – Variation 6

Betriebseinstellungen		
	Reaktor 1	Reaktor 2
O ₂ [mg/L]	1,0	1,0
T [°C]	20	20
TS [g/L]	2,7	1,5

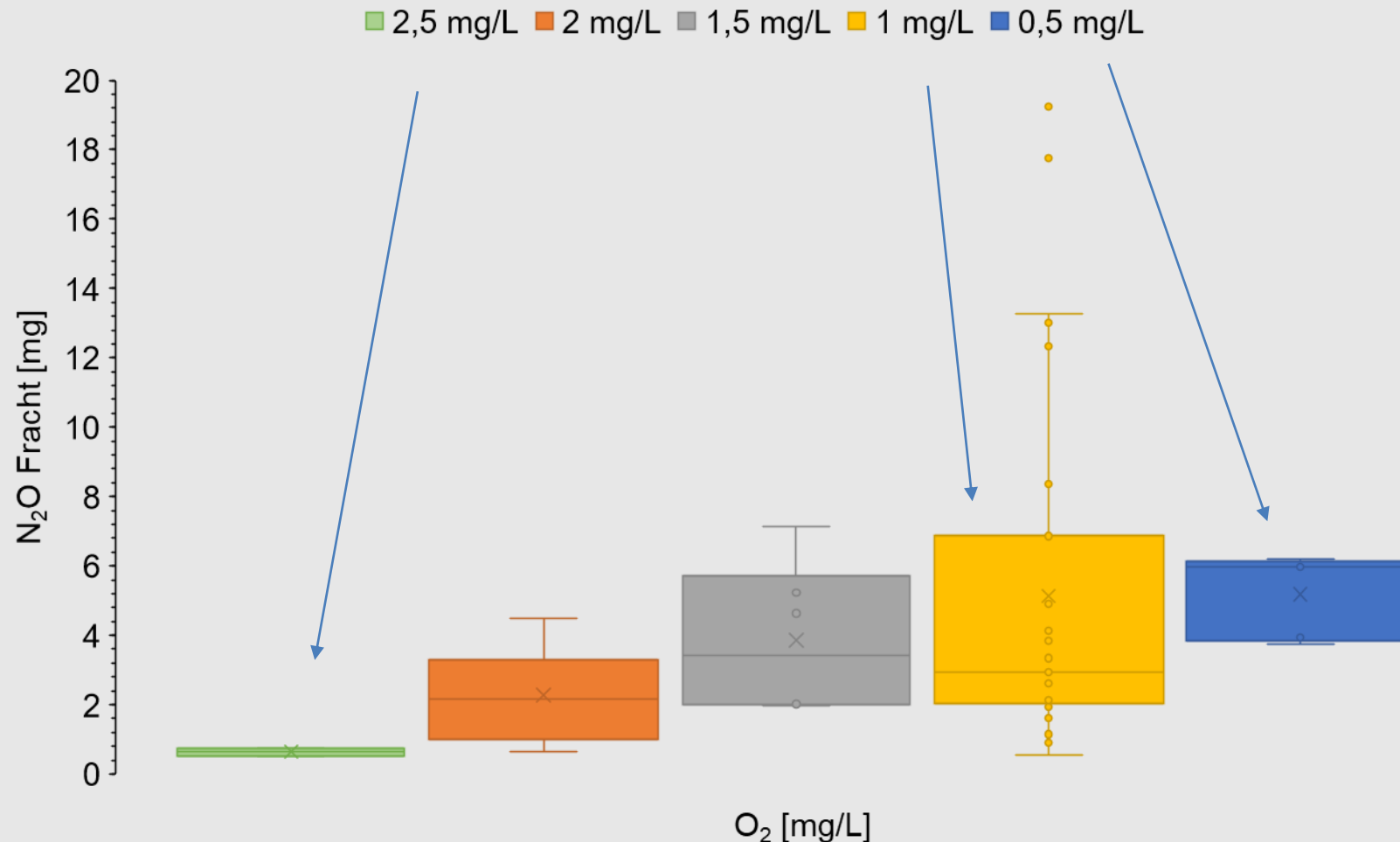
Zyklus Reaktor 1			
	NH ₄ -N [mg/L]	NO ₃ -N [mg/L]	NO ₂ -N [mg/L]
A. Deni	5,12	3,55	0,382
E. Deni	5,58	0,307	0,051
E. Nitri	0,012	4,27	0,013
Ablauf	0,041	4,83	0,086
→ N ₂ O Fracht: 2,135 mg			

Zulauf		
	Messwert	Verhältnis
CSB [mg/L]	426	100
N _{ges} [mg/L]	34,5	8,10

Zyklus Reaktor 2			
	NH ₄ -N [mg/L]	NO ₃ -N [mg/L]	NO ₂ -N [mg/L]
A. Deni	5,66	6,00	0,343
E. Deni	5,92	1,89	0,444
E. Nitri	0,013	7,15	0,034
Ablauf	0,054	7,49	0,049
→ N ₂ O Fracht: 2,276 mg			

2.1 SBR-Versuchsanlage

N₂O-Fracht in der Flüssigkeit der aeroben Phase in Abhängigkeit von der O₂-Konzentration



- Große Streubreiten
- Abhängigkeit zwischen der O₂ Konzentration und der entstehenden N₂O Fracht ist zu erkennen
- Bei der O₂-Konzentrationen von 0,5-1,0 mg/L wurden die größten N₂O Frachten gemessen

Abb.: Korrelation Sauerstoffkonzentration zur entstehenden N₂O Fracht in der aeroben Phase

2.1 SBR-Versuchsanlage

N₂O-Messungen in der Flüssigphase - Zwischenfazit

- N₂O-Entstehung hauptsächlich in der belüfteten Phase (Nitrifikation)
- Die Denitrifikation ist N₂O Senke
- Korrelation zwischen NH₄-N Abbau und N₂O Entstehung
 - Höherer NH₄-N Abbau erhöht die N₂O Menge
- Korrelation zwischen TS-Gehalt und Geschwindigkeit der N₂O Entstehung
 - Ein erhöhter TS-Gehalt erhöht die Geschwindigkeit der Reaktion, mit der N₂O entsteht
- Korrelation zwischen der entstehenden N₂O-Fracht und der O₂-Konzentration
 - Bei O₂ = 0,5-1 mg/L wurden die größten N₂O Frachten gemessen

2.1 SBR-Versuchsanlage

Erweiterung des Activated Sludge Model No. 3

- Spezifizierung der autotrophen Organismen
 - AOB (Ammoniumoxidierer)
 - NOB (Nitritoxidierer)
- Berechnung des N_2O in der Gasphase
 - Eine zusätzliche Fraktion für gasförmiges N_2O (G_{N_2O}) sowie ein Strippingprozess wurden in das ASM3 eingefügt (Mannina & Cosenza, 2015, Kosse et al. 2019)

2.1 SBR-Versuchsanlage

Erweiterung des Activated Sludge Model No. 3

- 2-stufige Nitrifikation wurde erweitert
 - Nitritation: $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NO}_2^-$
 - Nitratation: $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$
 - Hydroxylamin Oxidation: $\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$
 - Autotrophe Denitrifikation: $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$
- Denitrifikation: oft 1- oder 2-stufig dargestellt, durch Erweiterung in 4-stufig wurde Lachgas einbezogen
 - 4-stufige Denitrifikation: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$

2.1 SBR-Versuchsanlage

Ein visueller Eindruck zur erweiterten Kinetik im Modell...

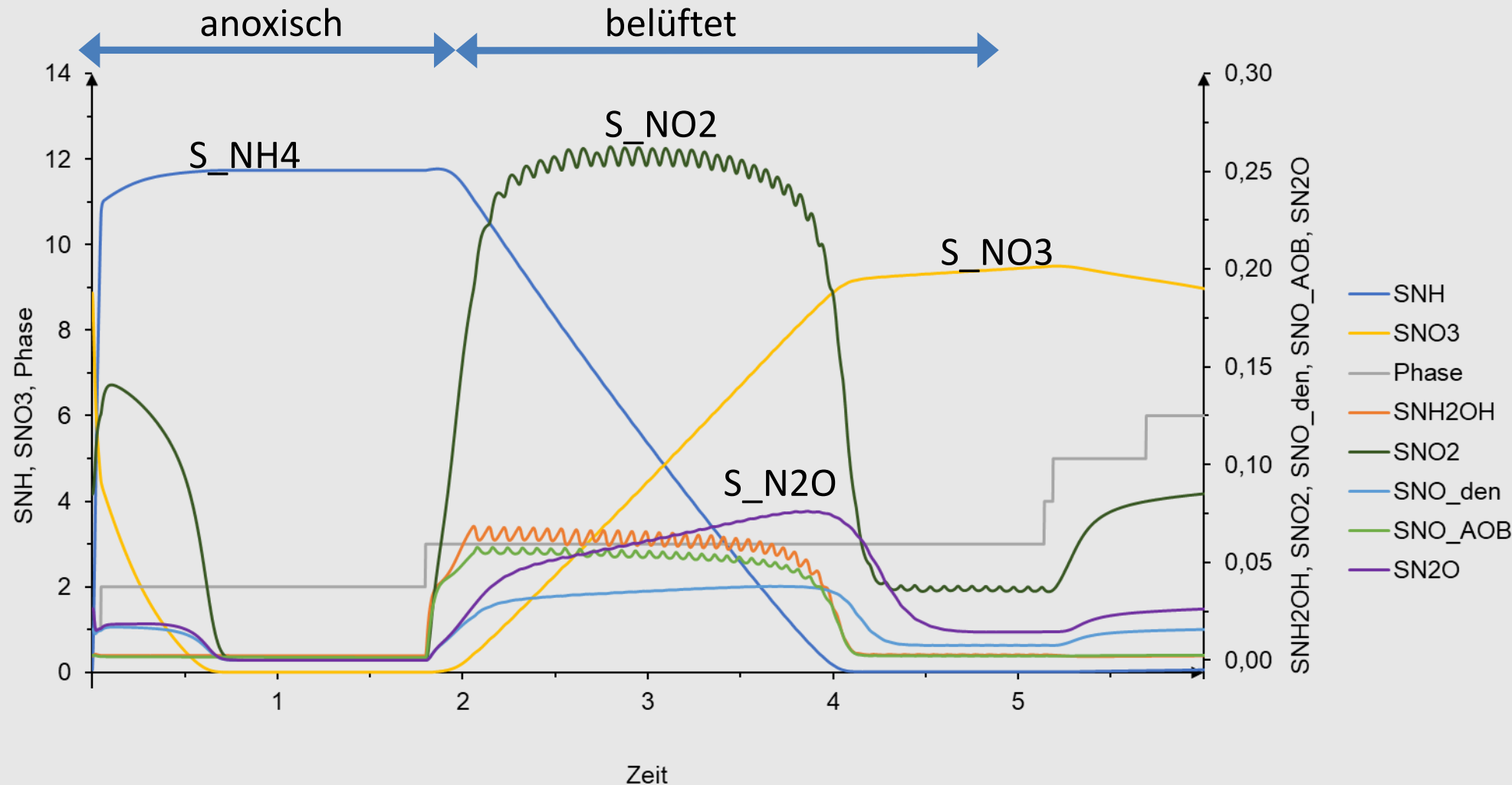
- 30 Prozesse
- 19 DGL
- 63 biochemische Modellparameter

p1	$K_H \cdot f_{t04} \cdot \frac{X_S}{X_H} \cdot \frac{1}{K_X + \frac{X_S}{X_H}} \cdot X_H$
p2	$k_{sto} \cdot \frac{S_O}{K_{H,O2} + S_O} \cdot \frac{S_S}{K_{H,SS} + S_S} \cdot X_H$
p3a	$k_{sto} \cdot \eta_{H,NO3} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_S}{K_{H,SS} + S_S} \cdot \frac{S_{NO3}}{K_{H,NO3} + S_{NO3}} \cdot X_H$
p3b	$k_{sto} \cdot \eta_{H,NO2} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_S}{K_{H,SS} + S_S} \cdot \frac{S_{NO2}}{K_{H,NO2} + S_{NO2}} \cdot X_H$
p3c	$k_{sto} \cdot \eta_{H,NO} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_S}{K_{H,SS} + S_S} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{H,NO} + S_{NO}} \cdot X_H$
p3d	$k_{sto} \cdot \eta_{H,N2O} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_S}{K_{H,SS} + S_S} \cdot \frac{S_{N2O}}{K_{H,N2O} + S_{N2O}} \cdot X_H$
p4	$\mu_H \cdot \frac{S_O}{K_{H,O2} + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{H,NH4} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{H,ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{STO}}{X_H} \cdot \frac{1}{K_{H,STO} + \frac{X_{STO}}{X_H}} \cdot X_H$
p5a	$\mu_H \cdot \eta_{H,NO3} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{H,NH4} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{H,ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{STO}}{X_H} \cdot \frac{1}{K_{H,STO} + \frac{X_{STO}}{X_H}} \cdot \frac{S_{NO3}}{K_{H,NO3} + S_{NO3}} \cdot X_H$

p5b	$\mu_H \cdot \eta_{H,NO2} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{H,NH4} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{H,ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{STO}}{X_H} \cdot \frac{1}{K_{H,STO} + \frac{X_{STO}}{X_H}} \cdot \frac{S_{NO2}}{K_{H,NO2} + S_{NO2}} \cdot X_H$
p5c	$\mu_H \cdot \eta_{H,NO} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{H,NH4} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{H,ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{STO}}{X_H} \cdot \frac{1}{K_{H,STO} + \frac{X_{STO}}{X_H}} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{H,NO} + S_{NO}} \cdot X_H$
p5d	$\mu_H \cdot \eta_{H,N2O} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{H,NH4} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{H,ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{STO}}{X_H} \cdot \frac{1}{K_{H,STO} + \frac{X_{STO}}{X_H}} \cdot \frac{S_{N2O}}{K_{H,N2O} + S_{N2O}} \cdot X_H$
p6	$b_{H,O2,temp} \cdot \frac{S_O}{K_{H,O2} + S_O} \cdot X_H$
p7a	$b_{H,O2,temp} \cdot \eta_{H,end,NO3} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NO3}}{K_{H,NO3} + S_{NO3}} \cdot X_H$
p7b	$b_{H,O2,temp} \cdot \eta_{H,end,NO2} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NO2}}{K_{H,NO2} + S_{NO2}} \cdot X_H$
p7c	$b_{H,O2,temp} \cdot \eta_{H,end,NO} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{H,NO} + S_{NO}} \cdot X_H$
p7d	$b_{H,O2,temp} \cdot \eta_{H,end,N2O} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_{N2O}}{K_{H,N2O} + S_{N2O}} \cdot X_H$
p8*	$b_{STO,O2} \cdot \frac{S_O}{K_{H,O2} + S_O} \cdot X_{STO}$
p9a*	$b_{STO,O2} \cdot \eta_{H,NO3} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NO3}}{K_{H,NO3} + S_{NO3}} \cdot X_{STO}$
p9b	$b_{STO,O2} \cdot \eta_{H,NO2} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NO2}}{K_{H,NO2} + S_{NO2}} \cdot X_{STO}$
p9c	$b_{STO,O2} \cdot \eta_{H,NO} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{H,NO} + S_{NO}} \cdot X_{STO}$
p9d	$b_{STO,O2} \cdot \eta_{H,N2O} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot \frac{S_{N2O}}{K_{H,N2O} + S_{N2O}} \cdot X_{STO}$
p10a(1)	$\mu_{AOB,AMO} \cdot \frac{S_O}{K_{AOB,O2} + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{AOB,NH4} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{N,ALK} + S_{ALK}} \cdot X_{AOB}$
p10a(2)	$\mu_{AOB,HAO} \cdot \frac{S_O}{K_{AOB,O2} + S_O} \cdot \frac{S_{NH2OH}}{K_{H,NH2OH} + S_{NH2OH}} \cdot X_{AOB}$
p10a(3)	$\mu_{AOB,HAO} \cdot \frac{S_O}{K_{AOB,O2} + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{H,NO} + S_{NO}} \cdot X_{AOB}$
p10a(4)*	$\mu_{AOB,NOR} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{H,NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_{NH2OH}}{K_{H,NH2OH} + S_{NH2OH}} \cdot X_{AOB}$
p11a	$b_{AOB} \cdot \frac{S_O}{K_{H,O2} + S_O} \cdot X_{AOB}$
p12a	$b_{AOB} \cdot \eta_{N,end} \cdot \frac{S_{NO3}}{K_{H,NO3} + S_{NO3}} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot X_{AOB}$
p10b	$\mu_{NOB} \cdot \frac{S_O}{K_{NOB,O2} + S_O} \cdot \frac{S_{NO2}}{K_{H,NO2} + S_{NO2}} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{H,NH4} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{N,ALK} + S_{ALK}} \cdot X_{NOB}$
p11b	$b_{NOB} \cdot \frac{S_O}{K_{H,O2} + S_O} \cdot X_{NOB}$
p12b*	$b_{NOB} \cdot \eta_{N,end} \cdot \frac{S_{NO3}}{K_{H,NO3} + S_{NO3}} \cdot \frac{K_{H,O2,inh}}{K_{H,O2,inh} + S_O} \cdot X_{NOB}$

2.1 SBR-Versuchsanlage

Simulationsergebnisse mit dem erweiterten ASM 3

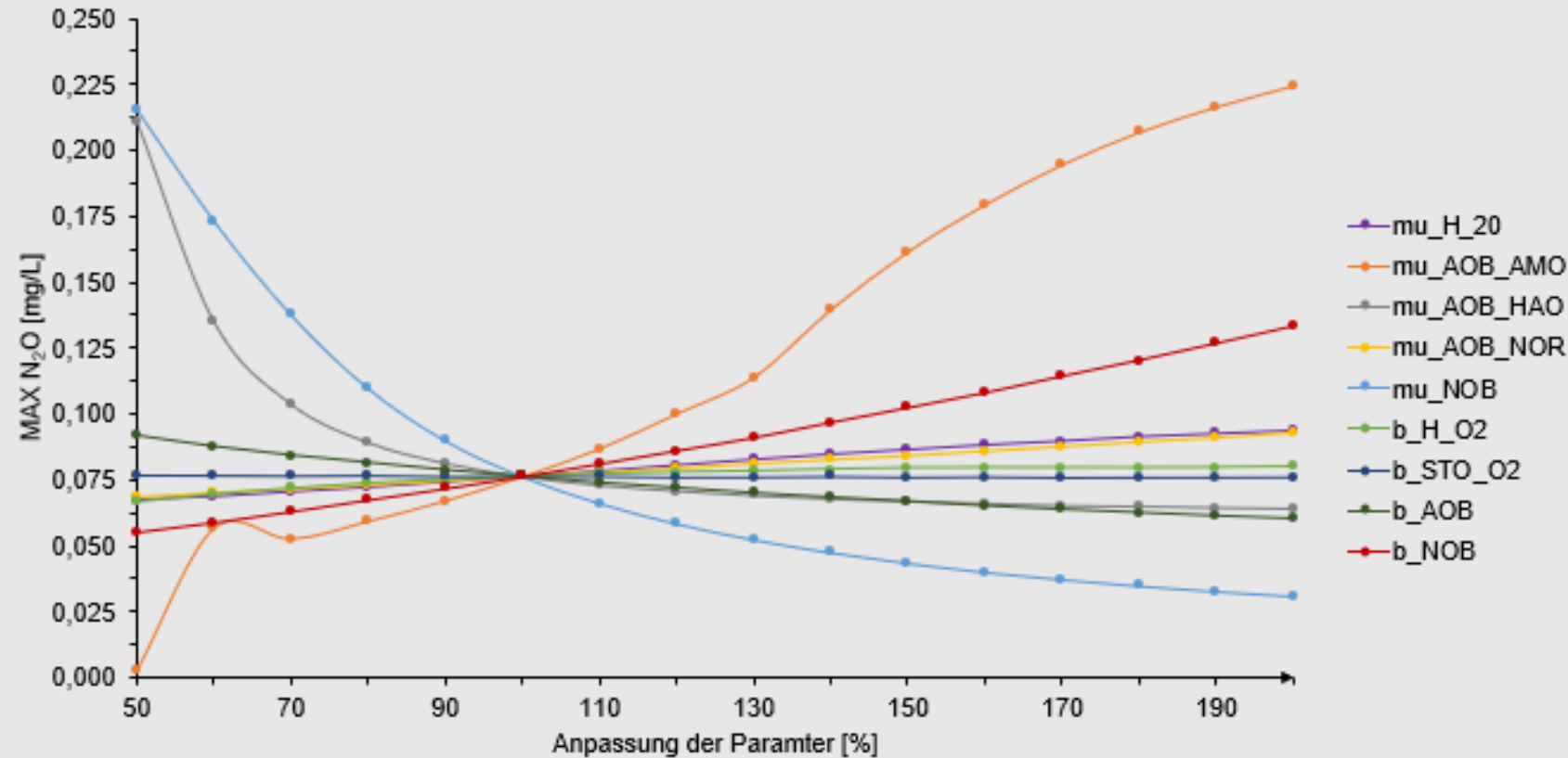


- Die einzelnen Fraktionen können durch die Simulation plausibel abgebildet werden
- N_2O Verlauf in der Simulation ist qualitativ und quantitativ ähnlich zu den Messergebnissen

Abb. : Simulationsergebnisse mit dem erweiterten ASM 3

2.1 SBR-Versuchsanlage

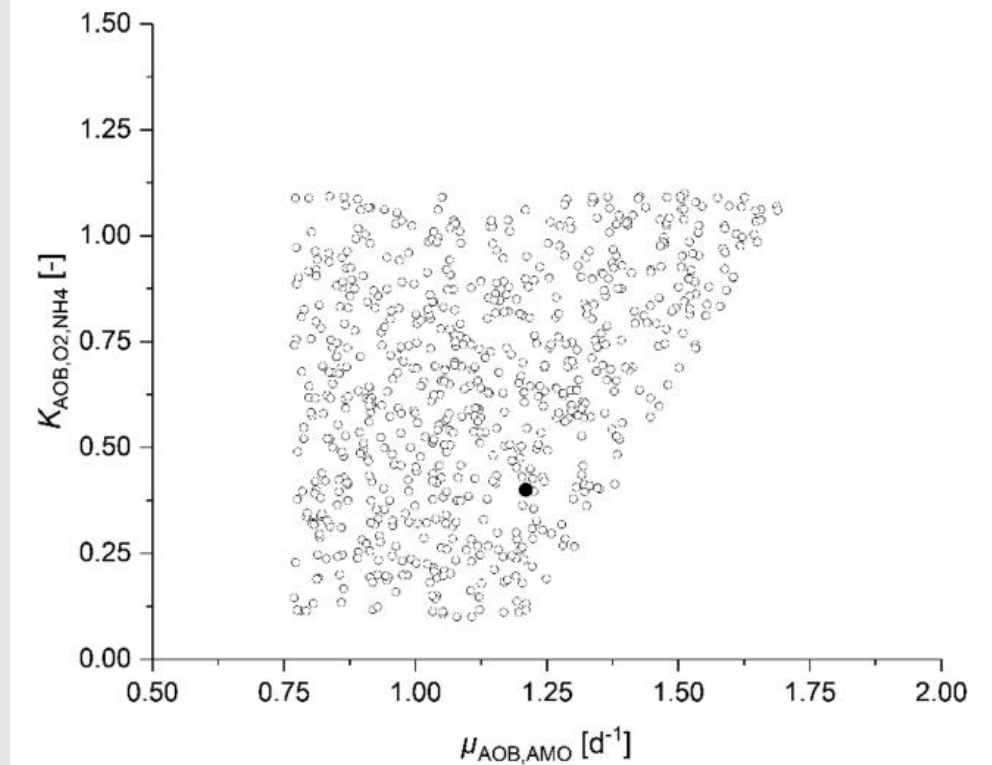
Sensitivitätsanalyse – N₂O Flüssigphase



Hohe Sensitivität

- mu_AOB_AMO NH₂OH-Bildung
- mu_AOB_HAO NO-Bildung aus NH₂OH
- mu_NOB NO₃-Bildung aus NO₂

Abb.: Wirkung von Parameteränderungen auf das Maximum der N₂O Konzentration
Rechts: Diagramm aus Blomberg et al. (2018)



2.2 Kläranlage Dorsten (EGLV)

- Angeschlossen etwa 70000 Einwohner
- hoher Gewerbeanteil
- Trockenwetterwassermenge etwa 400L/s
- Regenwetterwassermenge etwa 800L/s
- Vermehrte biologische P-Elimination
- Zusätzlich chem. Fällung
- Anaerobe mesophile Faulung

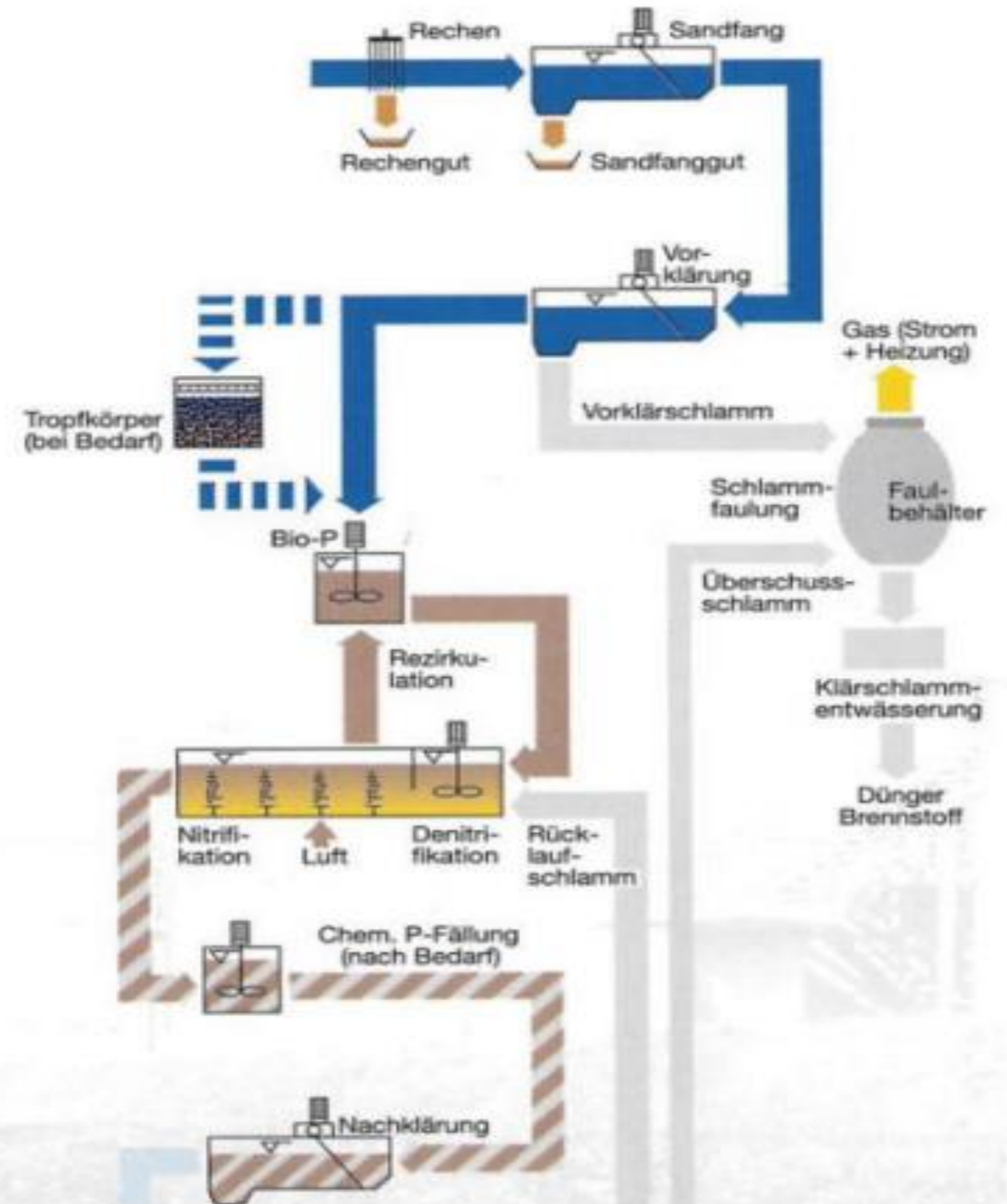


Abb.: KA-Schema aus Flyer des Lippeverbandes

2.2 Kläranlage Dorsten (EGLV)

Große Auffanghaube (1,05m²)



Kleine Auffanghaube (0,24m²)

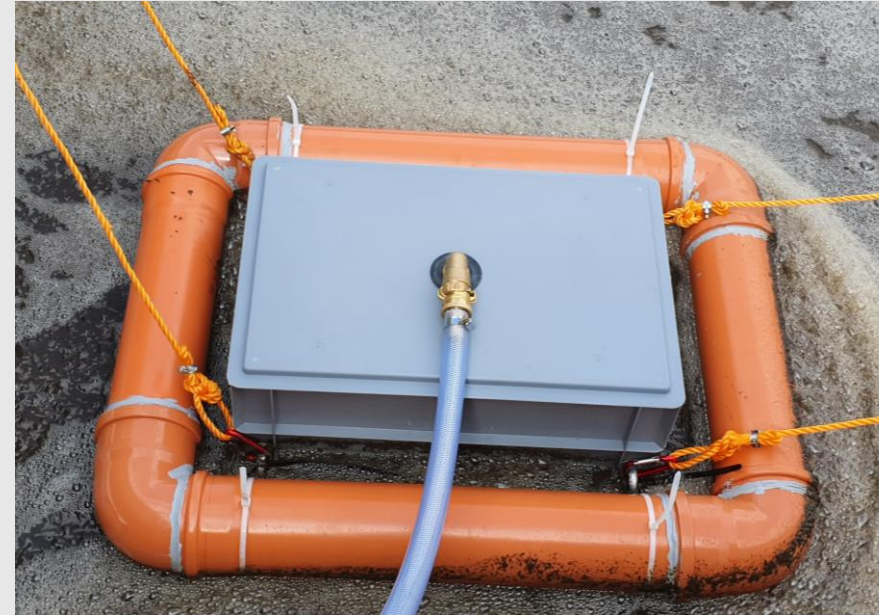


Abb.: Große und kleine Auffanghaube

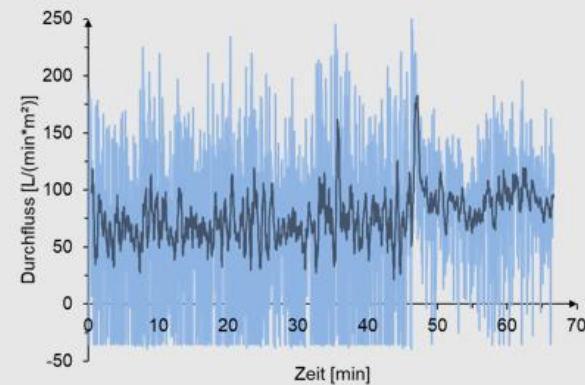
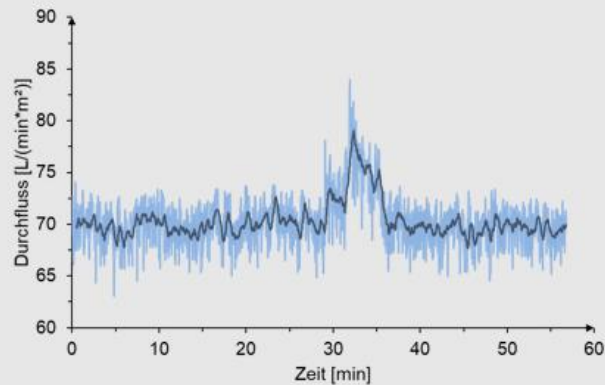


Abb.: Schwankungen der Durchflussmessung [L/m²/min]

2.2 Kläranlage Dorsten (EGLV)

Messaufbau KA Dorsten mit Beruhigungsstrecke und Temperaturmessung

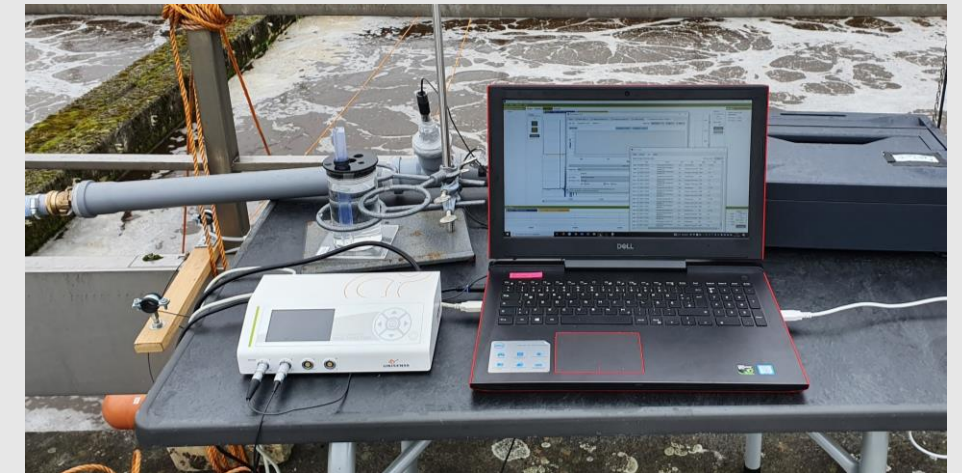


Abb.: Messaufbau KA Dorsten – Nitrifikation, Messung Gas und Flüssigkeit mit Unisense-Sonde

2.2 Kläranlage Dorsten (EGLV)

N₂O Messung – Flüssigphase (Schutz der Sonde)



Abb. 2.7: N₂O Messung in der Flüssigphase mit Einsatz einer Unisense Sonde

2.2 Kläranlage Dorsten (EGLV)

Vorversuche - N₂O Längsschnitte von zwei Messphasen

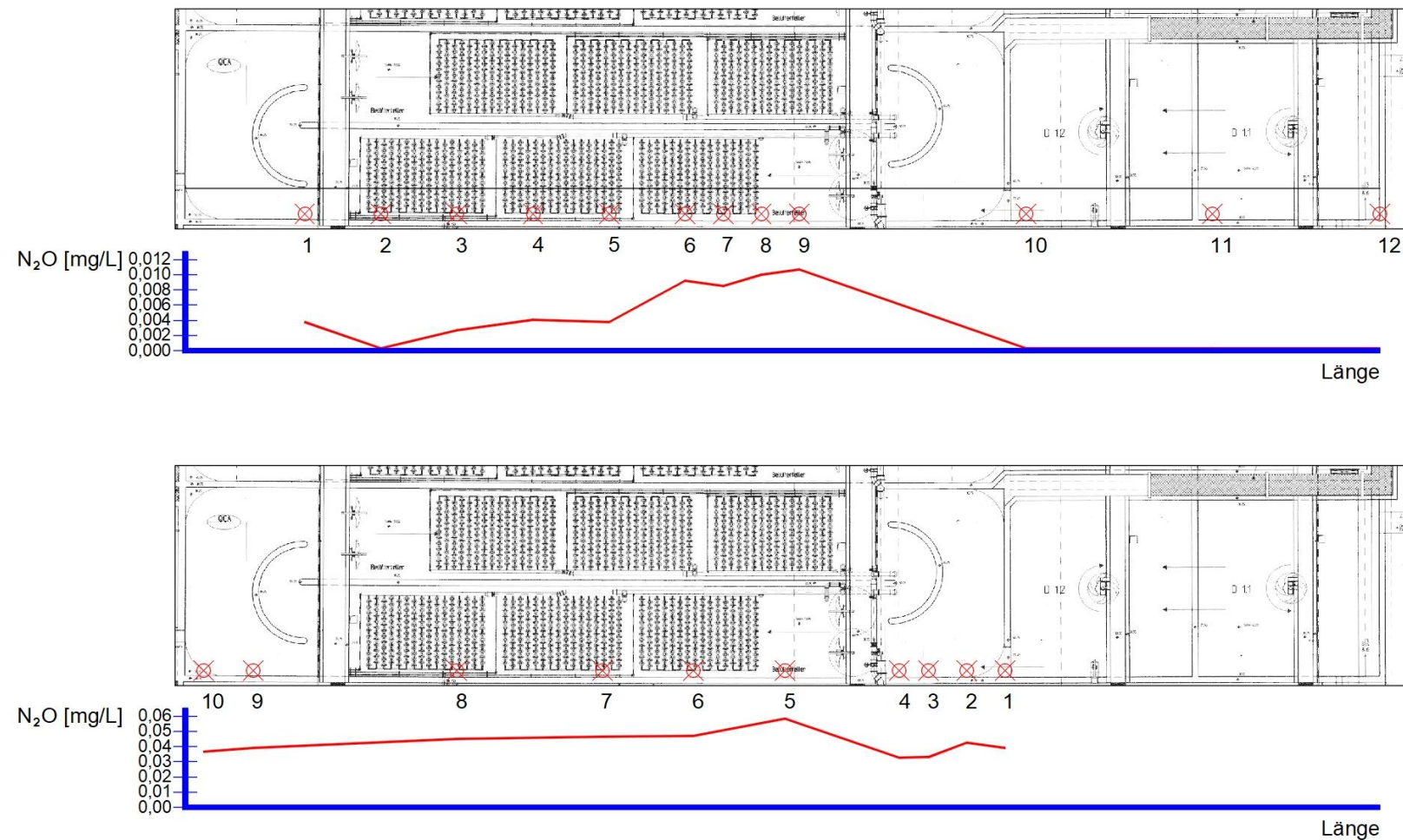
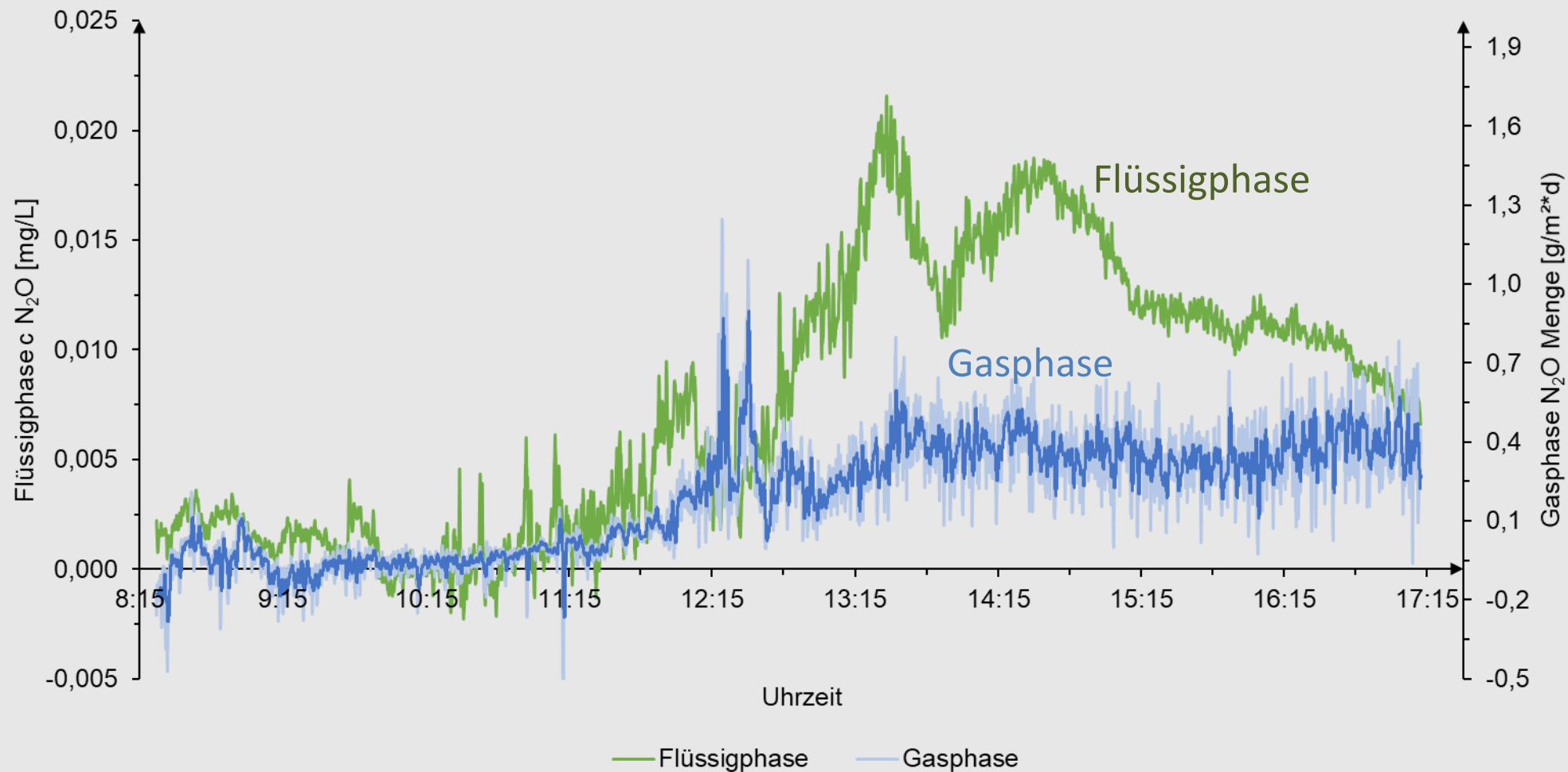


Abb.: N₂O-Längsschnitte

2.2 Kläranlage Dorsten (EGLV)

N₂O Emissionen – Nitrifikationsbecken 1 am 01.10.21



Mittlere N₂O Menge

➤ 0,1875 g/(m²*d)

➤ 68,44 g/(m²*a)

Abb.: N₂O Emissionen 01.10.21 – 1. Kaskade Nitrifikation

2.2 Kläranlage Dorsten (EGLV)

(Zwischen)-Fazit

- Spitzen im $\text{NH}_4\text{-N}$ -Abbau erhöhen die N_2O Emission in der Nitrifikation
- Mit geringen O_2 Konzentrationen unter 1,5mg/L entstehen mehr N_2O Emissionen
- Aufgrund der geringen Konzentrationen in der Gasphase ist eine quantitative Aussage über die Emissionen schwierig
 - Durch hohe Belüftung, haben Messschwankungen einen großen Einfluss
- In der Denitrifikationszone entstand kein N_2O
- N_2O -Emissionen in Dorsten im unteren Bereich der in der Literatur genannten Bereiche

Future Water Fortschrittskolleg

Förderung: MIWF-NRW

Mentoring: EGLV

Zusammenarbeit: Helsinki Region Environmental Services Authority (HSY), Aalto University Helsinki

Leitung Future Water: Uni Duisburg-Essen, ZWU



Ministerium für Innovation,
Wissenschaft und Forschung
des Landes Nordrhein-Westfalen

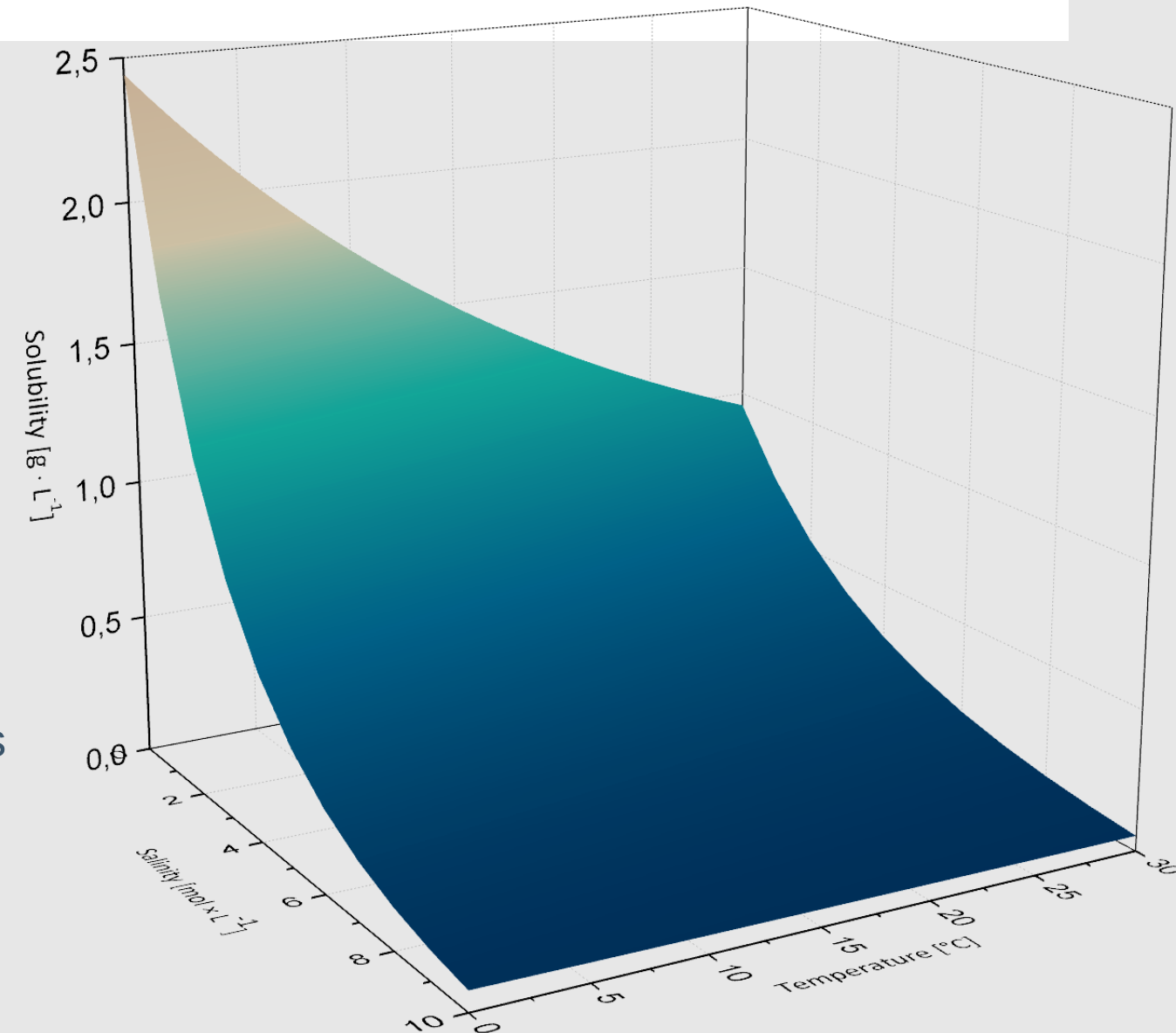


- Entwicklung einer kostengünstigen Methode zur Messung von N_2O mittels Aussalzung
- Abschätzung der CO_2 -Emissionen
- Wirkung der Fällmittelsalze auf die THG-Freisetzung
- Entwicklung eines ASM3-basierten Modelles und Verifikation auf der KA Helsinki

2.3 Kläranlage am Niederrhein

Entwicklung der Messmethodik

- Messung von N_2O durch Zugabe von Salzen
- Chemische Herabsetzung der Löslichkeit („Austripping“)
- + N_2O wird dort gemessen wo es entsteht
- + Proben können zur gleichen Zeit an verschiedenen Punkten der Kläranlage genommen werden
- + Hohe Salzkonzentration hemmt jede mikrobielle Aktivität, d.h. N_2O wird weder konsumiert noch produziert
- + Aussalzmethode ist anwendbar für verschiedene Matrices (z.B. auch Faulschlamm)
- + Kostengünstiger Schnelltest



2.3 Kläranlage am Niederrhein

Entwicklung der Messmethodik

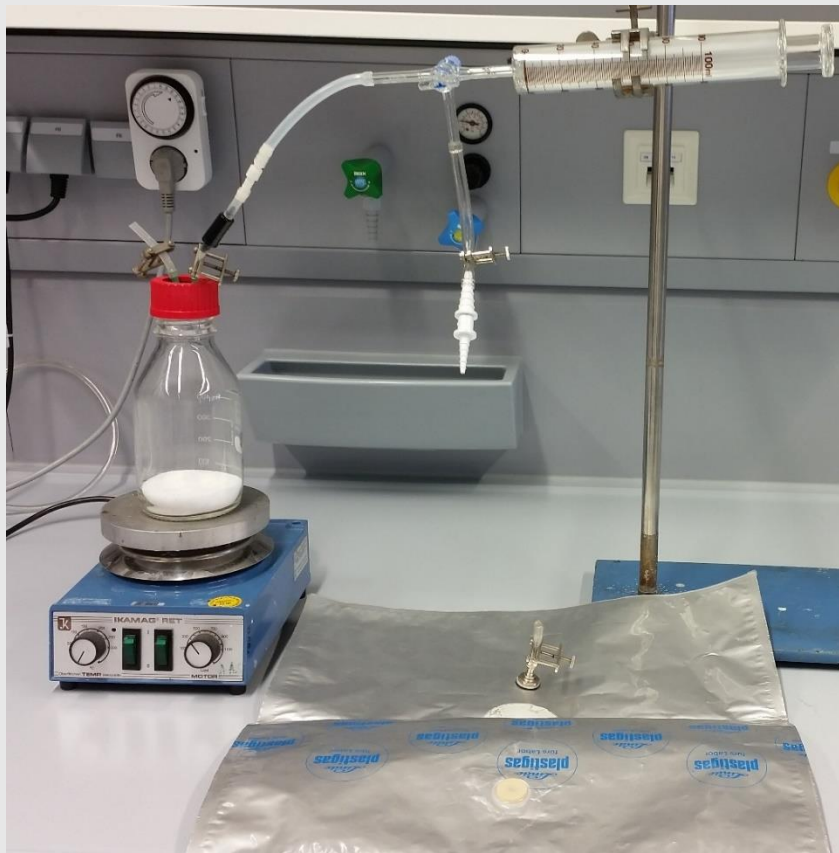


Abb. Versuchsaufbau “Aussalzung” (links). In einer Schottflasche wird eine zuvor berechnete Salzmischung vorgelegt. Nach injizieren der Abwasserprobe erfolgt der Aussalzeffekt sehr rasch. Im Kolbenprober (V = 100 mL) wird das ausgesalzte Gas gesammelt (rechts). Anschließend wird die Probe einem Gasspeicherbeutel zugeführt für die spätere Analyse mittels Gaschromatographie (GC-WLD).

Quantification of nitrous oxide in wastewater based on salt-induced stripping

Pascal Kosse^{a,*}, Manfred Lübken^a, Torsten C. Schmidt^{b,c}, Marc Wichern^a

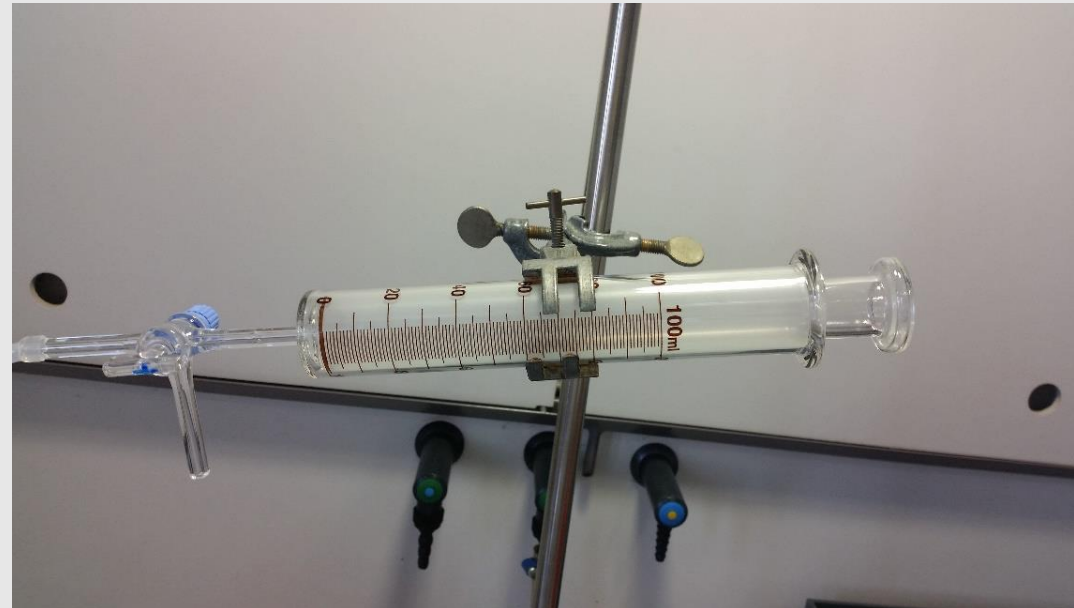
^a Institute of Urban Water Management and Environmental Engineering, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstraße 150, 44780 Bochum, Germany

^b Instrumental Analytical Chemistry, University of Duisburg-Essen, Universitätsstraße 5, 45141 Essen, Germany

^c Centre for Water and Environmental Research (ZWU), University of Duisburg-Essen, Universitätsstraße 2, 45141 Essen, Germany

HIGHLIGHTS

GRAPHICAL ABSTRACT



2.3 Kläranlage am Niederrhein: Messmethodik

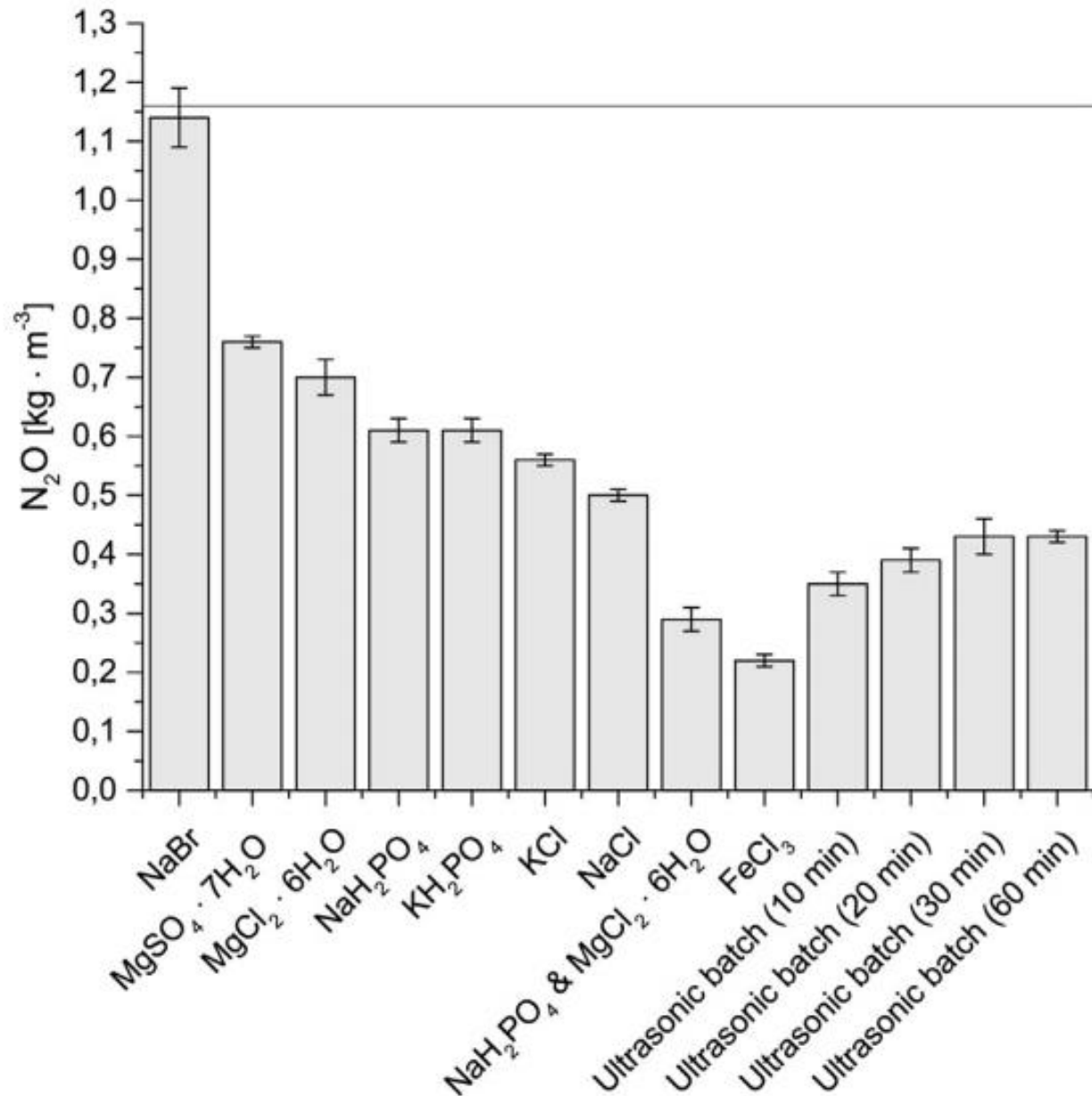


Abb.: Wiedergefundene N_2O Konzentrationen, 296,85K, 1atm durch Aussalzung mit verschiedenen Salze (Kosse et, 2017)

2.3 Kläranlage am Niederrhein

- In der Metropole Ruhr gibt es **71 Kläranlagen**, von denen **56 Simultanfällung** beim Belebungsverfahren durchführen, **3 Nachfällung** in der Nachklärung und **2 Vorfällung** im Vorklärbecken. Zum Einsatz kommen Metallsalze wie **FeCl_2** , **FeCl_3** , **FeSO_4** , **$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$** , **$\text{Ca}(\text{OH})_2$**

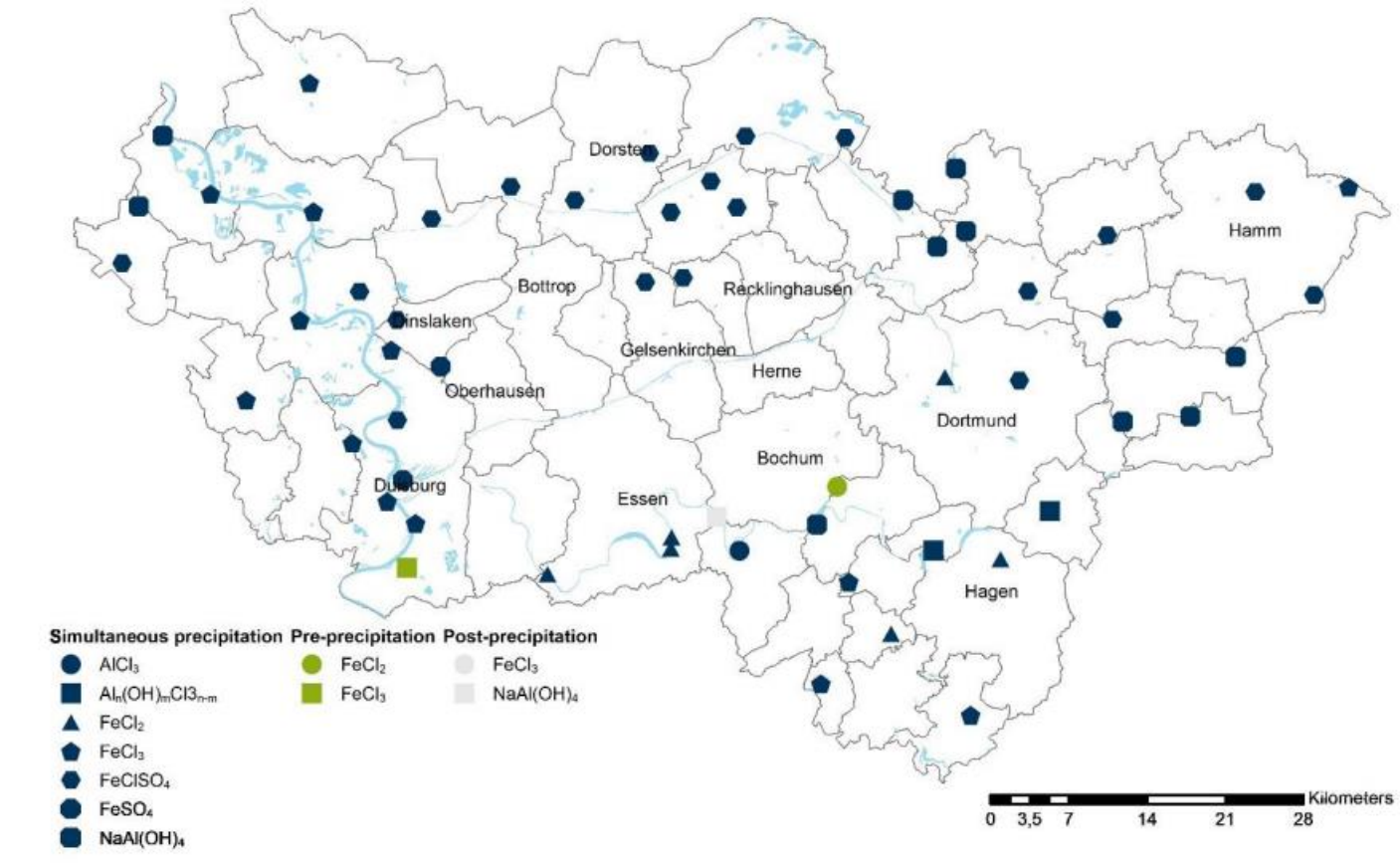


Abb.: aus Kosse (2018)

Abb.: Vergleich des Aussalzeffektes von Metallsalzen zur Phosphorelimination. $K_H(\text{N}_2\text{O}) = 2.80 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ bei 20 °C und 1019 hPa.

Metallsalz	Salzlöslichkeit [g · L ⁻¹]	Konzentration N ₂ O ohne Salz [mmol · L ⁻¹]	Konzentration N ₂ O mit Salz [mmol · L ⁻¹]	N ₂ O Restlöslichkeit [%]
FeCl_2	685	28,54	2,44	8,55
FeCl_3	920	28,54	3,47	12,15
FeSO_4	256	28,54	10,74	37,64
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	364	28,54	4,67	16,35
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,70	28,54	28,05	98,29



2.3 Kläranlage am Niederrhein

Assessing potential impacts of phosphate precipitation on nitrous oxide emissions and the carbon footprint of wastewater treatment plants

Pascal Kosse, Manfred Lübken, Torsten C. Schmidt, Ruben-Laurids Lange & Marc Wichern

Abb.: CO₂-Fußabdruck der Kläranlage 2013/2014. angeschlossene EW in 2013: 77.195.
CO₂-Emissionsfaktor Strommix 2013: 584 g CO₂ · kWh⁻¹, s.a. Kosse et al. (2019)
ohne Berücksichtigung der Emissionen aus der Schlammbehandlung

	[kg CO ₂ · EW ⁻¹ · a ⁻¹]	Rang	[%]
CO ₂ Produktion während des Abbaus von Biomasse, BSB-Elimination und Biomasseproduktion	105,02 ± 14,18	1	52
CO ₂ Verbrauch während Nitrifikation	-20,32 ± 6,97	3	10
N ₂ O (CO ₂ , eq.) Produktion während Nitrifikation und Denitrifikation	55,62 ± 18,45	2	29
N ₂ O (CO ₂ , eq.) chem. Phosphatfällung	2,98 ± 1,16	5	2
Energieverbrauch der Kläranlage	11,11 ± 3,26	4	6
Σ	154,41 ± 33,64		

2.4 Kläranlage Freiberg



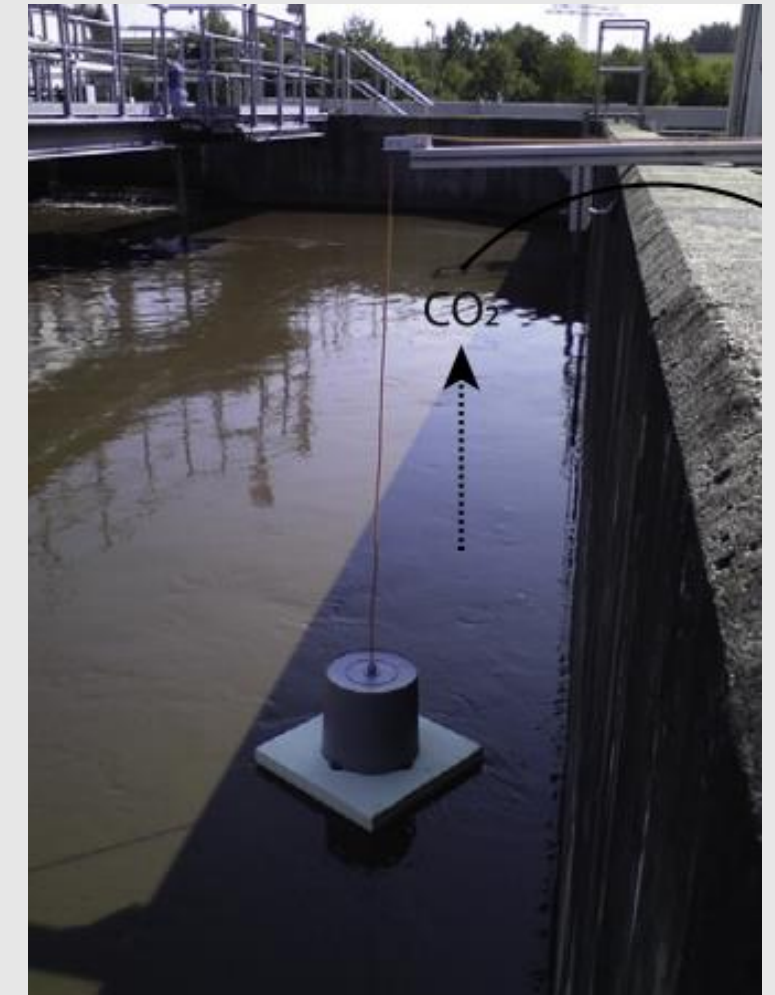
Quantifying direct carbon dioxide emissions from wastewater treatment units by nondispersive infrared sensor (NDIR) – A pilot study

Pascal Kosse ^{a,*}, Tasja Kleeberg ^b, Manfred Lübken ^a, Jörg Matschullat ^b, Marc Wichern ^a



Kläranlage Freiberg (Sachsen)

- 73.000 EGW, 10000m³/d TW, 4315 kg_{BSB5}/d
- Messung der CO₂-Emissionen mittels Abluftmethode
- Untersuchte Becken
 - Sandfang (unbelüftet)
 - Vorklärung
 - Denitrifikationsbecken
 - Nitrifikationsbecken
 - Nachklärung
- Online CO₂-Messung mittels NDIR (GMP343, CARBOCAP)



2.4 Kläranlage Freiberg

Zentrale Ergebnisse

- Direkter CO_2 -Gesamtflux im Mittel $1182 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{m}^2/\text{d} \rightarrow 12 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/\text{EGW}/\text{a}$
- Nitrifikationsbecken liefert 94%(!) der direkten Emissionen
- Nachklärbecken 4,3%, Denitrifikationsbecken 1,4%

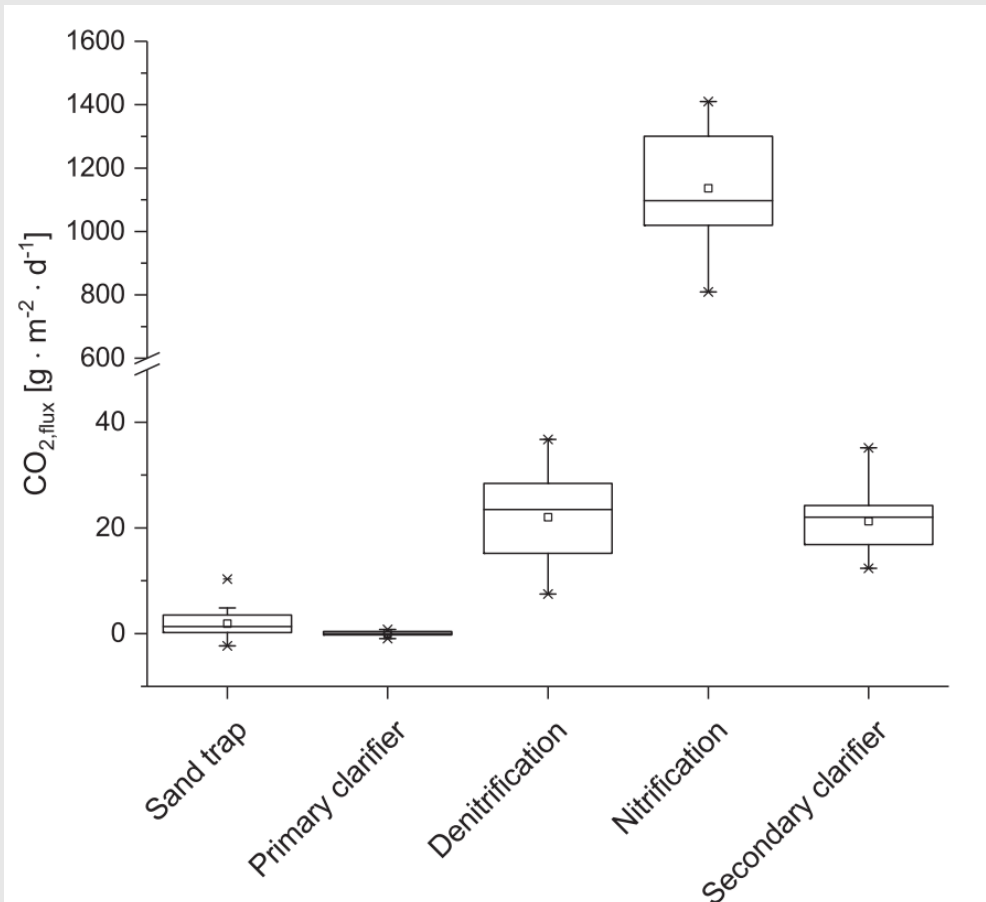
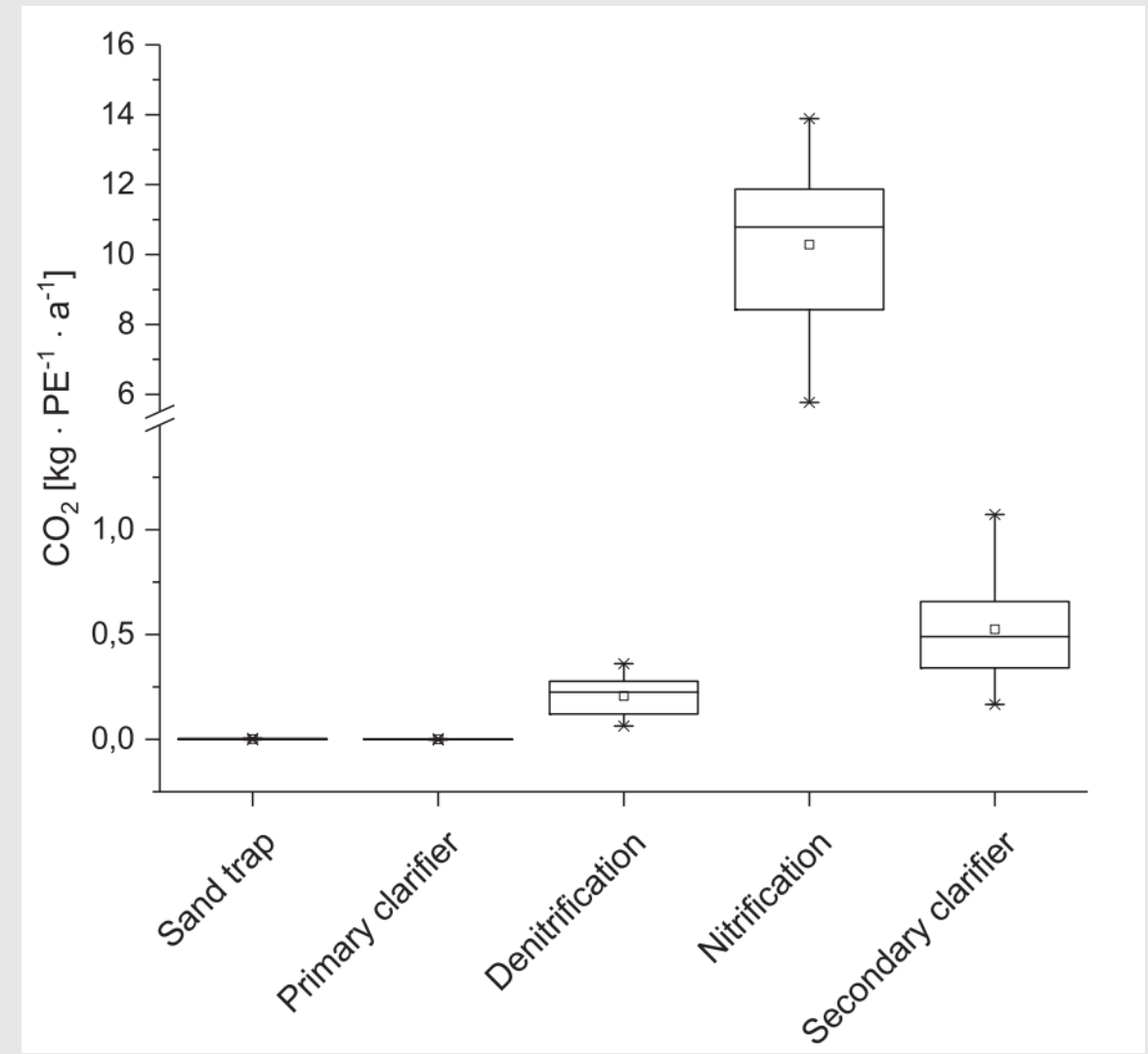


Abb.: aus Kosse
et al. (2018)



2.5 Kläranlage Helsinki: Viikinmäki

- In Betrieb seit 1994
- 1.100.000 angeschlossene EGW
- Mittlere Tagesabwassermenge $270.000\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, $68.000\text{kg}_{\text{BSB7}}/\text{d}$

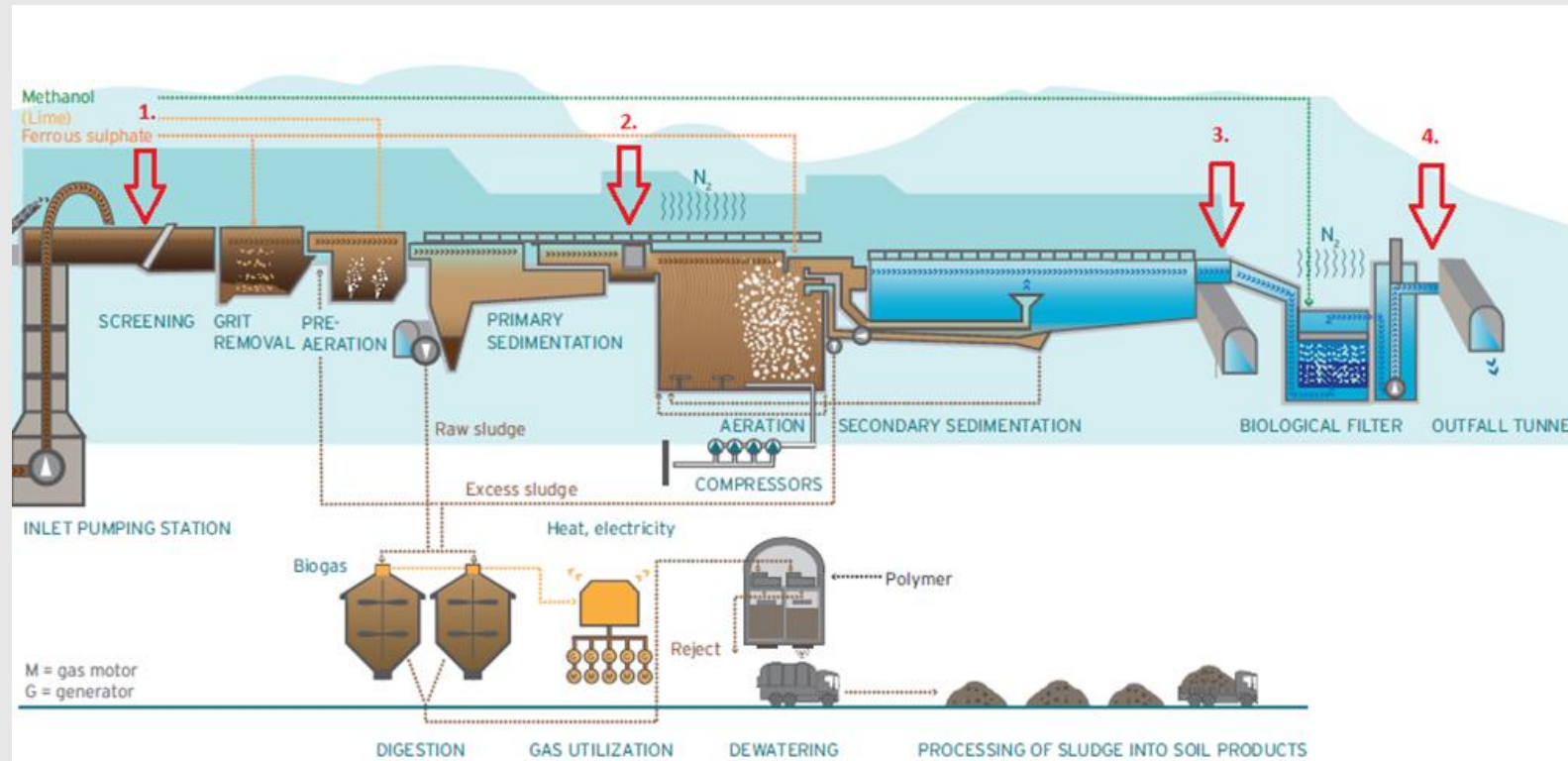


Abb. Schema der Abwasserbehandlung auf der KA Helsinki Viikinmäki.

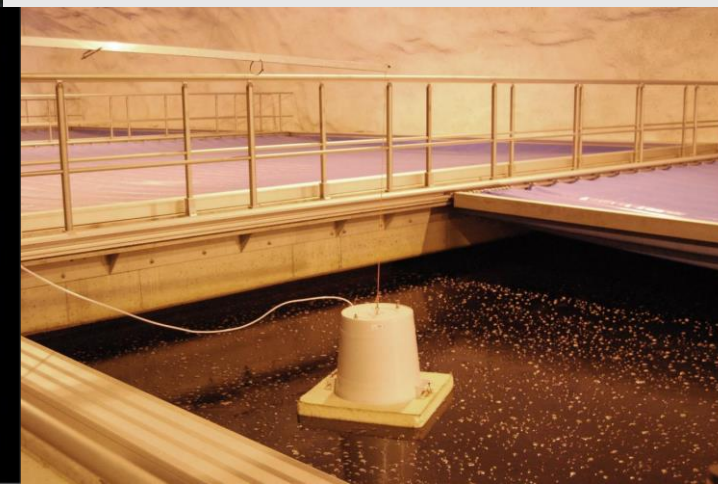
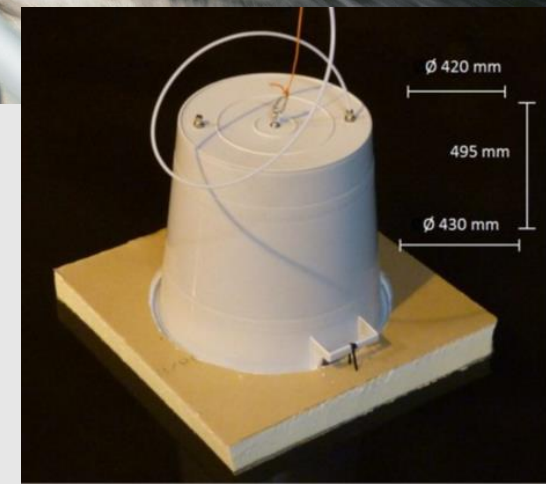
2.5 Kläranlage Helsinki: Viikinmäki



Abb. FTIR Monitoring System (links). Belebung der KA Helsinki in 20 m Tiefe.
Fotos: Sanna Alku, HSY, Gasmet CX4000 FTIR



Abb. N₂O Messung auf der KA
Viikinmäki, Helsinki (Kosonen et al.).



2.5 Kläranlage Helsinki: Viikinmäki

ASM3 basierter Modelansatz Software GPS-X (6.5) / SIMBA#

Development of an Extended ASM3 Model for Predicting the Nitrous Oxide Emissions in a Full-Scale Wastewater Treatment Plant

Kati Blomberg,^{†,‡} Pascal Kosse,[§] Anna Mikola,^{*,‡,¶} Anna Kuokkanen,[†] Tommi Fred,[†] Mari Heinonen,[†] Michela Mulas,^{||} Manfred Lübken,[§] Marc Wichern,[§] and Riku Vahala[‡]

[†]Helsinki Region Environmental Services Authority, P.O. Box 100, FI-00066 HSY, Helsinki, Finland

[‡]Department of Built Environment, Aalto University, P.O. Box 15200, FI-00076 Aalto, Finland

[§]Urban Water Management and Environmental Engineering, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstraße 150, 44801 Bochum, Germany

^{||}Department of Teleinformatics Engineering, Federal University of Ceará, Campus of Pici, Fortaleza (Ceará), 60020-181, Brazil

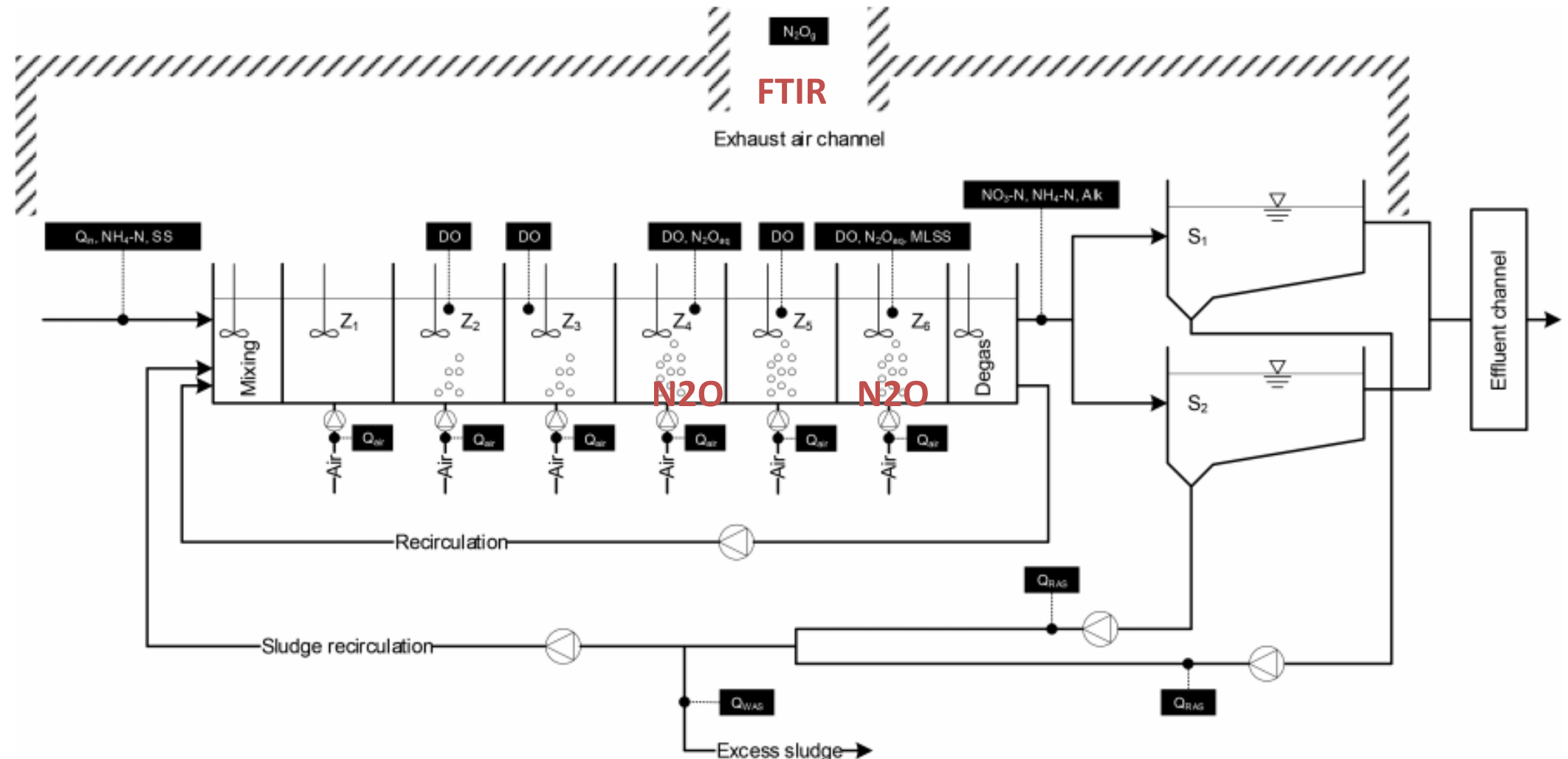


Abb. Schematische Darstellung der Viikinmäki Belebungsstufe. Eine von neun Straßen. (Blomberg et al., 2018).

2.5 Kläranlage Helsinki: Viikinmäki

N_2O -N-Konzentrationen in der Flüssigkeit Zone 4 (oben) und 6 (unten)

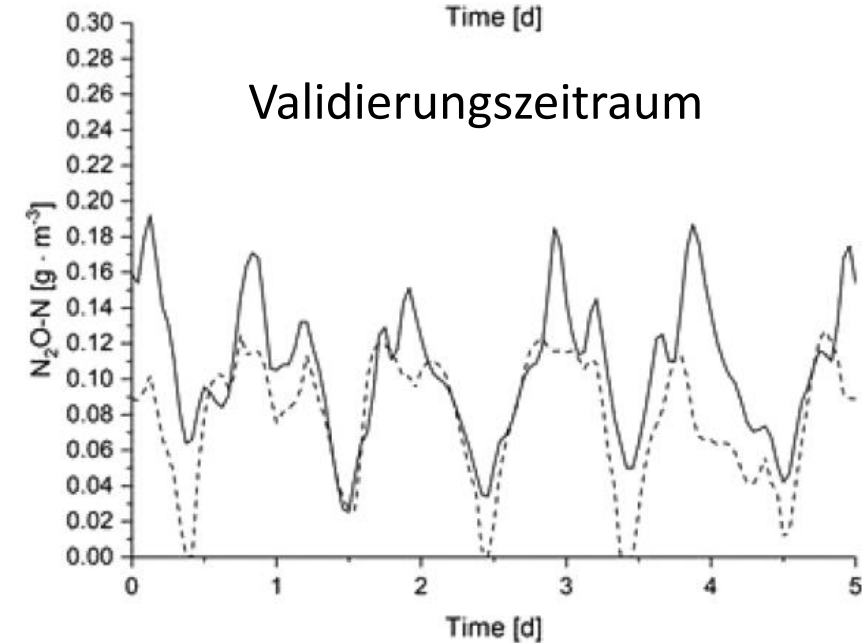
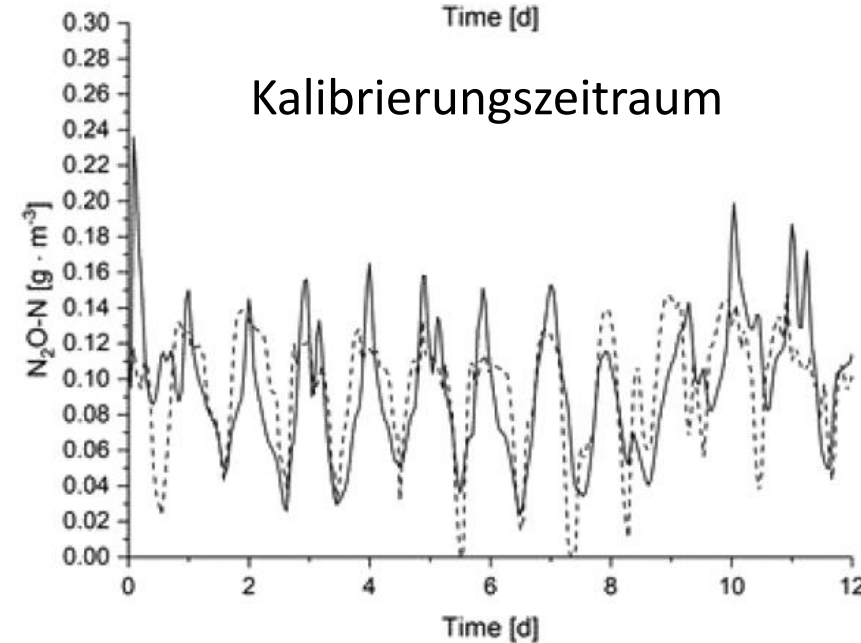
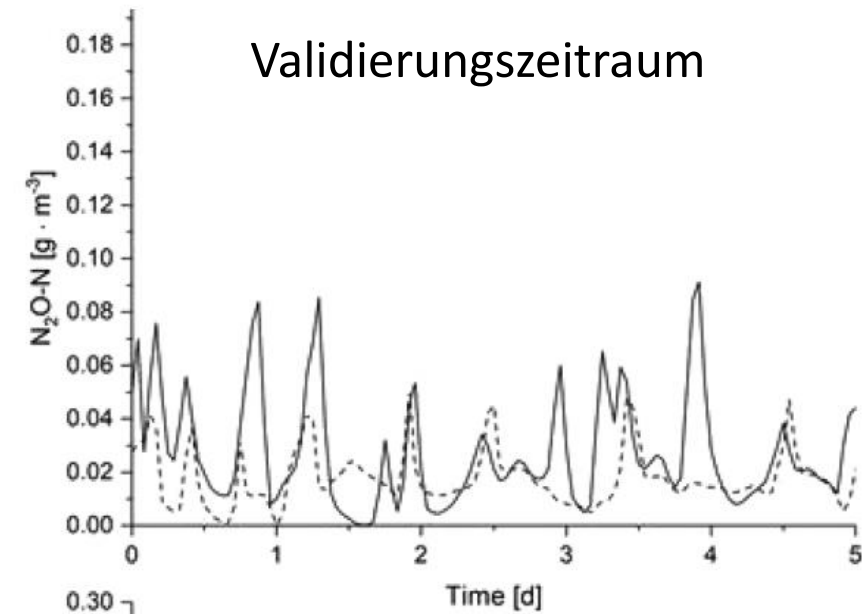
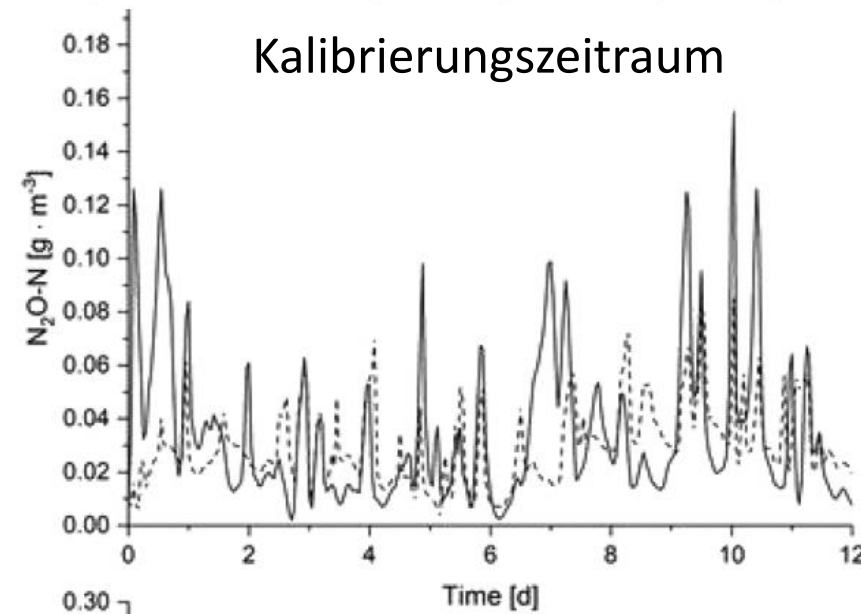


Abb. Simulierte (gestrichelt) vs. gemessene N_2O -Konzentration (Blomberg et al., 2018)

2.5 Kläranlage Helsinki: Viikinmäki

N_2O -Konzentrationen im Gas

simuliert gestrichelt, gemessen durchgehend, Kalibrierungs- und Validierungszeitraum

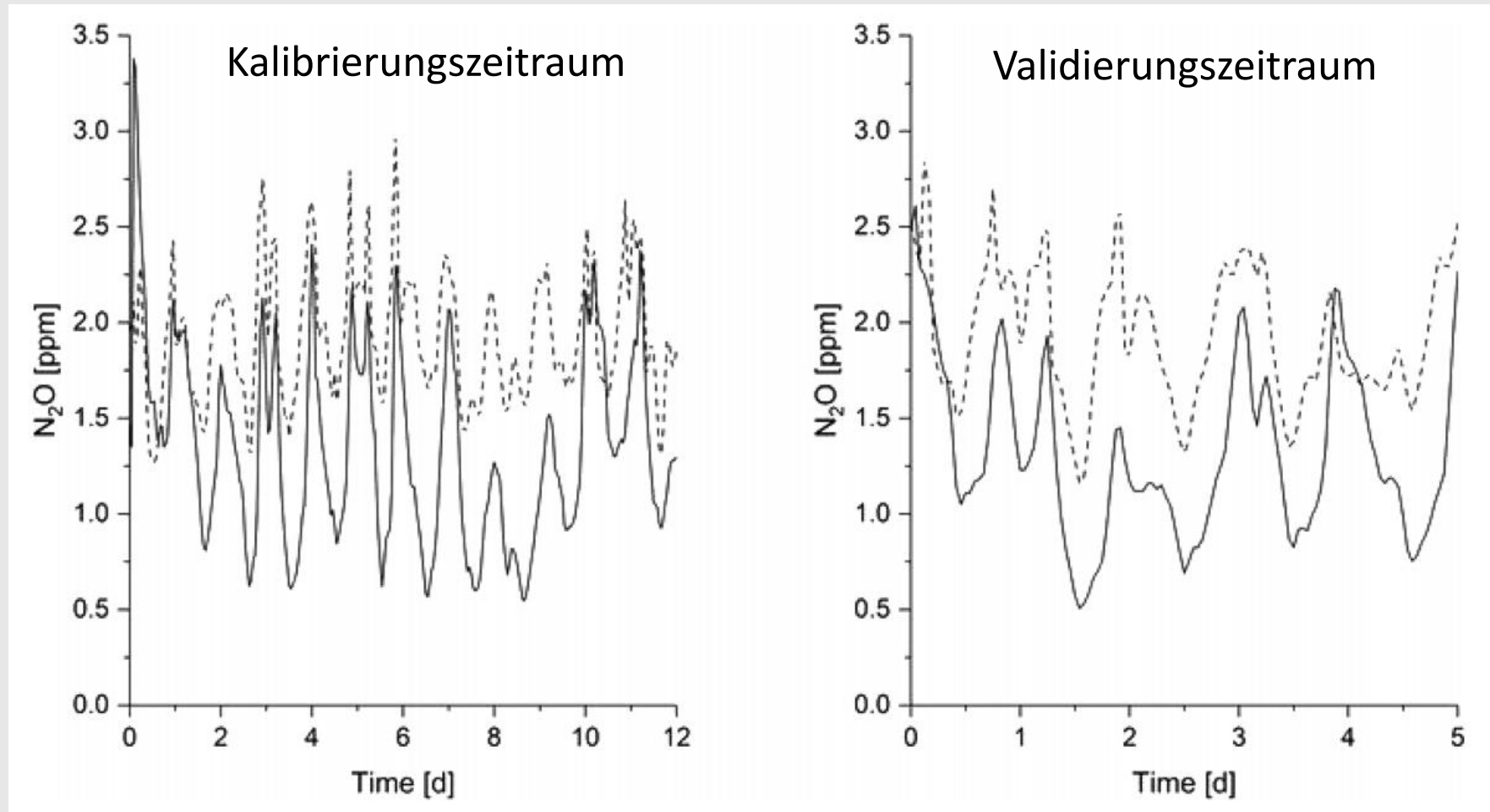


Abb. Simulierte, ausgestrippte N_2O -Emissionen (aus Blomberg et al., 2018)

3. Zusammenfassung und Ausblick

Begünstigende Faktoren für die N_2O Produktion in Belebungsanlagen

aerobes Milieu

- Autotrophe Denitrifikation
 - Geringe O_2 Konzentration (0,2 – 1,1 mg/L)
 - Hohe NO_2^- Konzentration (> 10 mg/L)
- Hydroxylamin Oxidation
 - Hohe NH_4^+ Konzentration (> 10 mg/L)
 - hohe O_2 Konzentration (> 1 mg/L)
 - geringe NO_2^- Konzentration
 - pH-Wert Erhöhung
- Reduktion des Schlammalters
- Temperaturerhöhung (> 25 °C)

anoxisches Milieu

- Heterotrophe Denitrifikation
 - Geringes C:N Verhältnis → zu wenig abb. CSB
 - Gelöster Sauerstoff ist vorhanden (0,3 – 1 mg/L)
 - Erhöhte NO_2^- Konzentration

Aber N_2O -Konzentrationen in der Flüssigphase der DB geringer in der Flüssigphase der belüfteten Zonen (VA, Dorsten, Viikinmäki).

Zudem N_2O -Konzentrationen in der Flüssigphase verringert sich tendenziell im NKB.

N_2O -Emissionen bei 0,1%(VA) – 1,9% bez. auf $TN_{zu,KA}$

3. Zusammenfassung und Ausblick

Weitere Erkenntnisse...

- Aussalzmethode
 - Aussalzmethode kann ergänzend verlässlich angewendet werden
 - Natriumbromid ist das Salz mit der höchsten Wiederfindungsrate für N_2O
 - N_2O -Austrippungen liegen in der KA-Praxis bei etwa 2% der gesamten N_2O -Emissionen

•

Mathematische Simulation

- ASM3-basiertes Modell lässt sich nach Kalibrierung für die Simulation mittlerer Konzentrationen gut einsetzen
- Die Dynamik wird in Teilen getroffen
- Modell ist höchst überbestimmt, die Wahl der Modellparameter ist mit Unsicherheiten behaftet

Eigene Literatur aus den Projekten

Kosse, P (2018). Energy balance and greenhouse gas emissions of municipal wastewater treatment systems, Dissertation am Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik, Ruhr-Universität Bochum

Kosse, P., Lübken, M., Schmidt, T. C., Lange, R.-L., & Wichern, M. (2019). Assessing potential impacts of phosphate precipitation on nitrous oxide emissions and the carbon footprint of wastewater treatment plants. *Environmental Technology*, 40(16), 2107–2113. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1437781>

Blomberg, K., Kosse, P., Mikola, A., Kuokkanen, A., Fred, T., Heinonen, M., Mulas, M., Lübken, M., Wichern, M., & Vahala, R. (2018). Development of an extended ASM3 model for predicting the nitrous oxide emissions in a full-scale wastewater treatment plant. *Environmental Science & Technology*, 52(10), 5803–5811. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00386>

Kosse, P., Kleeberg, T., Lübken, M., Matschullat, J., & Wichern, M. (2018). Quantifying direct carbon dioxide emissions from wastewater treatment units by nondispersive infrared sensor (NDIR): a pilot study. *The Science of the Total Environment*, 633, 140–144. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.174>

Kosse, P., Knoop, O., Lübken, M., Schmidt, T., & Wichern, M. (2018). Methane emissions from wastewater treatment plants : assessment and review of quantification methods. *GWF Wasser + Abwasser*, 159, 92–95.

Kosse, P., Lübken, M., Schmidt, T. C., & Wichern, M. (2017). Quantification of nitrous oxide in wastewater based on salt-induced stripping. *The Science of the Total Environment*, 601–602, 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.053>

Kosse, P., Blomberg, K., Mikola, A., Heinonen, M., Kuokkanen, A., Lange, R.-L., Lübken, M., & Wichern, M. (2016). Climate change and green-house gas emissions within the context of urban waste water management. *WaterSolutions*, 2, 89–94.

Messung und Modellierung von Lachgasemissionen auf Kläranlagen

Workshop Ruhrverband 02. Mai 2022

Marc Wichern, Ronja Voss, Lothar Klauke

Vielen Dank!

OPTIBELD

FutureWater

Projektpartner:



Förderung:

Bundesministerium für
Wirtschaft und Energie



Förderung: MIWF-NRW

Mentoring: EGLV

Zusammenarbeit: Helsinki Region Environmental
Services Authority (HSY), Aalto University Helsinki

Leitung Future Water: Uni Duisburg-Essen, ZWU



Ministerium für Innovation,
Wissenschaft und Forschung
des Landes Nordrhein-Westfalen

