

Erhöhte Biologische Phosphorelimination

Modellierung der biologischen und chemischen Prozesse

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

MAX MAURER

Dipl. Chem. Ing. ETHZ

geboren am 24. Dezember 1966

von Oberstammheim (ZH)

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. Willi Gujer, Referent

Dr. ir. M.C.M. van Loosdrecht, Korreferent

Einleitung

Die erhöhte biologische Phosphorelimination (EBPE) in kommunalen Abwasserreinigungsanlagen stellt eine attraktive Alternative zur chemischen Phosphorfixierung dar. Dabei wird die Eigenschaft gewisser Organismen ausgenutzt, unter anaeroben Bedingungen Kohlenstoffverbindungen im Austausch gegen intrazelluläre Phosphate zu speichern. Steht anschließend ein Elektronenakzeptor wie Nitrat oder Sauerstoff zur Verfügung, dann können diese organischen Substanzen für das Biomassewachstum genutzt werden. Ein Teil der dabei anfallenden Energie wird für die Aufnahme von Phosphaten und die Speicherung als Polyphosphat verwendet. In dieser Phase kann diese zusätzliche Phosphorfraktion mit dem Überschussschlamm entfernt werden.

Ziel

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine Brücke zwischen den unter streng kontrollierten Laborbedingungen entstandenen Erkenntnissen und der erhöhten Phosphorelimination in der Abwasserreinigung zu schlagen. Dabei sind insbesondere folgende Fragestellungen bearbeitet worden:

- Können die Eliminationskapazitäten einer Abwasserreinigungsanlage mit EBPE unter kohlenstofflimitierten Bedingungen quantitativ beschrieben werden?
- Welches sind die dafür verantwortlichen Prozesse und wie sind sie quantitativ zu beschreiben?

Pilotanlage

Grundlage für die Untersuchungen ist eine kontinuierlich mit Abwasser der Stadt Zürich gespeisten Pilotanlage. Sie zeigte ohne chemische Fällung eine durchschnittliche P-Eliminationsleistung von $5.2 \text{ gpm}^{-3} \text{ Zulauflauf}$, wobei insbesondere nach Wochenenden oder Regenperioden die Abflusskonzentrationen Spitzen aufwiesen.

Die Phosphorfraktionierung nach Psenner hat im Belebtschlamm der Pilotanlage einen maximalen organischen Phosphoranteil von $0.016 \text{ gpk}^{-1} \text{ CSB, TSS}$ nachgewiesen. Der Rest besteht zu 60% aus mobilem Polyphosphat und 40% aus anorganischen Fällprodukten.

Biologisch induzierte Phosphor-Ausfällungen

Aufgrund der im Vergleich mit dem Stoffumsatz deutlich schnelleren Diffusionsgeschwindigkeit ist im Belebtschlamm nicht mit lokalen pH- und Stoffgradienten zu rechnen. Das dynamische Modell für die Ausfällung von Calciumphosphaten verzichtete aus diesem Grund auf Transportprozesse. Es beinhaltet eine zweistufige Fällung:

- I. Bildung von Hydroxydicalciumphosphat (HDP) als reversibler Oberflächenkomplex.
- II. Die Umkristallisation von HDP zu Hydroxyapatit (HAP).

Die Parameterschätzungen aus Versuchen mit inertisiertem Schlamm ergaben für HDP ein Löslichkeitsprodukt von $10^{-22.3} \text{ M}^5$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) und eine Bildungsenthalpie von $71.4 \text{ kJmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Biochemisches Modell

Das biochemische Modell von Mino *et al.* (1987) wird um den aeroben Aspekt erweitert. Ausserdem wird die Hypothese aufgestellt, dass Glykogen nicht nur zum Ausgleich der Re-

duktionsäquivalente, sondern auch für die Deckung des anaeroben Energiebedarfs verwendet wird.

■● Batchexperimente mit Belebtschlamm aus der Pilotanlage und ^{13}C -markiertem Acetat wurden durchgeführt. Mittels Festkörper-Kernspinnresonanz konnten die intrazelluläre Poly-(Hydroxyalkanoat)-Bildung (PHA), dessen aerobe und anoxische Umlagerung zu Glykogen und der anaerobe Einbau von Glykogen in PHA nachgewiesen werden. Die Detektion von Poly-(Hydroxyvalerat) (PHV) und der im Verhältnis zur Acetataufnahme überstöchiometrische Glykogenabbau deuten auf dessen energetische Nutzung hin. Ausserdem zeigen die Resultate, dass im Belebtschlamm Glycogen über den ENTNER-DOUDOROFF-Weg abgebaut wird.

●● Mit dem Modell kann gezeigt werden, dass der Ertragskoeffizient durch den Unterhalt eines Glykogen- und Polyphosphatpools um etwa 15% verringert wird und dass Acetat bei der Polyphosphatbildung eine spezielle Stellung einnimmt.

Stationäres und Dynamisches Modell

●● Für die stationäre Abschätzung der Eliminationskapazität von Stickstoff und Phosphor werden neben dem physiologischen Nährstoffbedarf die Prozesse Polyphosphatbildung, biologisch induzierte Calciumphosphatfällung und Denitrifikation mit Speicherstoffen als Substratquelle berücksichtigt. Alle Berechnungen werden jeweils für ein Becken durchgeführt. Auf diese Weise wird eine modulare Modellstruktur erreicht, mit der man ein beliebiges (kontinuierliches) Verfahrensschema erfassen kann.

●● Das dynamische Modell basiert auf dem weit verbreiteten Activated Sludge Model No. 2 der IAWQ. Zusätzlich wurden anoxische Prozesse für die phosphorakkumulierenden Organismen und die biologisch induzierte Fällung eingeführt. Die stöchiometrischen Koeffizienten harmonisieren mit den gemachten biochemischen Überlegungen.

■● Für beide Modelle wurde anhand von Betriebsdaten ein Parametersatz geeicht, der befriedigende Resultate ergibt.

Introduction

●■ Enhanced biological phosphorus removal (EBPR) is an attractive possibility to remove phosphorus from waste water. The process uses the ability of certain organisms to store organic compounds under anaerobic conditions in exchange for intracellular phosphate. Providing there is an electron acceptor such as nitrate or oxygen afterwards available, the organisms are able to utilise the stored organic substances for growth. A part of the produced energy is employed to take up phosphate again and store it as polyphosphate. This phosphorus fraction can be removed together with the excess sludge.

Goal

●■ Goal of the presented work is to build a bridge between the knowledge gained from pure laboratory systems and the enhanced phosphorus removal in waste water treatment plants. The following questions were of special interest:

- Is it possible to give a quantitative description of the phosphorus elimination capacity of an EBPR-plant under carbon limited conditions?
- Which are the responsible processes?

Pilot Plant

●■ Basis for the experiments was a pilot plant fed with communal waste water from the city of Zürich (CH). It showed an average phosphorus elimination capacity of $5.2 \text{ gPm}^{-3} \text{ Influent}$. After weekends and rainy periods distinct phosphorus peaks in the effluent were observed.

●■ Psenner-fractionation of the activated sludge showed an organic phosphorus content of $0.016 \text{ gPkg}^{-1} \text{ COD,TSS}$. The rest consisted of 60% mobile polyphosphate and 40% inorganic phosphorus.

Biological Induced Phosphorus Precipitation

●■ Diffusion rate into sludge flocs is much quicker than the transformation rates. Therefore there are no pH and concentration gradients in the activated sludge. For this reason, transport processes are neglected in the dynamic model for the precipitation of calciumphosphates. The model contains a two-step precipitation:

- I. Precipitation of a reversible surface complex ($\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2$; HDP)
- II. Transformation of HDP to a stable product hydroxyapatite (HAP).

●■ Parameter estimation from experiments with inert sludge gave a solubility product for HDP of $10^{-22.3} \text{ M}^5$ (20 °C) and a heat of formation of $71.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Biochemical Model

●■ The biochemical model of Mino *et al.* (1987) is enhanced for aerobic and anoxic conditions. In addition a hypothesis of the anaerobic use of glycogen for the production of reduction power *and* energy (with balancing the reduction power) within the same metabolism is proposed.

●■ Batch experiments with activated sludge from the pilot plant and ^{13}C -labeled acetate as substrate were performed. With solid state NMR the intracellular formation of PHA (polyhydroxyalcanoates), its aerobic and anoxic conversion to glycogen and the anaerobic insertion

of glycogen in PHA could be shown. The detection of PHV (poly-hydroxyvalerate) and the overstoichiometric anaerobic breakdown of carbohydrates suggests an energetic use of glycogen. Further the results indicate that the ENTNER-DOUDOROFF-pathway is used for glycogen degradation.

••• The model shows that the maintenance of a glycogen and polyphosphate pool results in a decrease of the yield coefficient and that acetate is a special substrate for phosphorus elimination.

Steady-State and Dynamic Model

••• A steady state model for nitrogen and phosphorus was developed. It includes the physiological nutrient requirement of the biomass, formation of polyphosphate, biological induced precipitation and denitrification with storage substances as substrate. All calculations are performed in one reactor. With this modular set-up any continuous flowscheme can be considered.

••• The dynamic model bases on the Activated Sludge Model No. 2. ASM No. 2 was enhanced for the anoxic processes for the phosphorus accumulating organisms and for biologically induced precipitation. Stoichiometric coefficients were modified under the consideration of the biochemical processes.

••• For both models, a set of parameters was calibrated with the help of measured data.