



Doctoral Thesis

Mechanisms of N₂O production in biological wastewater treatment from pathway identification to process control

Author(s):

Wunderlin, Pascal

Publication Date:

2013

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010027252> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 21375

**MECHANISMS OF N₂O PRODUCTION IN BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT:
FROM PATHWAY IDENTIFICATION TO PROCESS CONTROL**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
PASCAL WUNDERLIN

Dipl. Umwelt-Natw. ETH

born on *10.9.1982*

citizen of Stein AG

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Hansruedi Siegrist, examiner

Prof. Dr. Kartik Chandran, co-examiner

Dr. Adriano Joss, co-examiner

Dr. Joachim Mohn, co-examiner

Prof. Dr. Eberhard Morgenroth, co-examiner

2013

ZUSAMMENFASSUNG

Lachgas (N_2O) ist ein starkes Treibhausgas und bedeutend an der Zerstörung der stratosphärischen Ozonschicht beteiligt. Seine Bildung und Freisetzung in die Atmosphäre ist deshalb von grosser Umweltrelevanz. In der biologischen Abwasserreinigung kann N_2O sowohl während der Nitrifikation (Oxidation von Ammonium zu Nitrat), wie auch durch die heterotrophe Denitrifikation (Reduktion von Nitrat zu Luftstickstoff) gebildet werden. Die simultane Aktivität mehrerer Bildungswege erschwert eine eindeutige Identifizierung der dominanten biochemischen Bildungsmechanismen. Auf Grund der grossen Umweltrelevanz von N_2O sowie des ungenügenden Prozessverständnisses der N_2O Bildung in der Abwasserreinigung, werden in dieser Arbeit die wichtigsten Bildungsprozesse sowie die relevanten Prozessparameter untersucht. Dazu wurde eine Methode angewandt, die es erlaubt die positionsabhängige Verteilung von ^{15}N (genannt Site Preference, SP), wie auch den Anteil von ^{15}N im N_2O Molekül zu bestimmen. Darauf aufbauend wurden Betriebsstrategien formuliert und getestet, welche die N_2O Emissionen aus der Abwasserreinigung minimieren.

Es konnte gezeigt werden, dass die N_2O Bildung unter aeroben Bedingungen durch die Nitrifikanten dominiert wird, wobei hohe Ammonium- und Nitrit- Konzentrationen die N_2O Produktion begünstigen. Ein Beispiel stellt die Dosierung von Faulwasser dar, in deren Folge die Ammonium- und Nitrit-Konzentrationen mit den N_2O Emissionen deutlich korreliert haben. In diesem Sinne wurde getestet, ob NO_2^- indirekt über die N_2O Messung detektiert werden kann. Dies wurde für ein Nitritations-Anammox Prozess getestet, bei welchem NO_2^- ein wichtiges Zwischenprodukt darstellt, da seine Konzentration ein Indikator für eine mangelnde Prozessstabilität ist. Der Zusammenhang zwischen gelöstem NO_2^- und erhöhter N_2O Emission konnte bestätigt werden, wobei weitere Bildungswege (z.B. die NH_2OH Oxidation) berücksichtigt werden müssen. Insgesamt sind die Resultate jedoch vielversprechend.

Die Mechanismen der N_2O Bildung sind jedoch noch nicht vollständig verstanden, was eine Abschätzung der Emissionsfaktoren schwierig macht. Zudem sind die Emissionen räumlich und zeitlich sehr variabel und werden durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst. Aus diesem Grund sind aktuelle Emissionsabschätzungen noch mit einer grossen Unsicherheit verbunden. Daraus wird gefolgert, dass für die gezielte Optimierung einer Anlage eine fix installierte kontinuierliche N_2O -Abluftmessung vorteilhaft ist. Damit kann neben der N_2O Emissionsüberwachung auch die Prozessstabilität überwacht werden. Abschliessend kann gesagt werden, dass auf Grund des N_2O Emissionspotentials energetische Optimierungen von Abwasserreinigungsverfahren, ohne Mitberücksichtigung der N_2O Emissionen, nicht sinnvoll erscheinen.

SUMMARY

Nitrous oxide (N_2O) is a strong greenhouse gas, and involved in the destruction of the stratospheric ozone layer. Emissions to the atmosphere are therefore harmful for the environment. In biological wastewater treatment, N_2O can be produced in different process steps: during nitrification (the oxidation of ammonia to nitrate) and during heterotrophic denitrification (the reduction of nitrate to dinitrogen gas). However, identifying the most important N_2O production pathways is a complex issue, since all of them might be active simultaneously. The aim of this work was therefore (i) to identify the most important N_2O production pathway in biological wastewater treatment based on isotopomeric analysis in combination with emission pattern, (ii) to evaluate the impact of relevant operating parameters as well as (iii) to test operating strategies reducing these emissions.

Results indicate that NO_2^- reduction (presumably by ammonia oxidizing bacteria) is the dominant N_2O production pathway under aerobic conditions. The contribution from NH_2OH oxidation in wastewater treatment, however, cannot be completely excluded, but is deemed only of minor importance in this investigation. The addition of digester liquid, equivalent to a temporary increase of the nitrogen load, to a pilot-scale activated sludge plant showed that high nitrogen loads accelerated N_2O emission significantly, correlating positively with the NO_2^- build-up in the nitrification activated sludge tanks. As such, operating strategies reducing NO_2^- accumulation are considered to emit only low amounts of N_2O . Given the correlation of soluble NO_2^- with N_2O emission, the application of N_2O analysis as a potential indirect measure for dissolved NO_2^- was tested for a nitrification-anammox process. Results clearly confirmed this correlation but showed that also other pathways are relevant for N_2O emission in this process (e.g. NH_2OH oxidation or yet undefined toxic components). Thus this is a promising approach and needs to be further investigated.

N_2O production is a complex issue, since strongly depending on the individual plant operating conditions. This makes it difficult to extrapolate from one treatment plant to another. Given the N_2O emission potential, plant optimization from an energetic point of view does not make sense without considering N_2O emission. Further, a continuous N_2O off-gas online monitoring concept for full-scale plants is considered favorable in order to minimize overall climate impact of wastewater treatment. A financial greenhouse gas crediting system could be a potent incentive to promote widespread adoption of the here proposed approach.