

# Denitrifikation Grundsätze

## 1 Denitrifikation

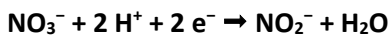
Unter **Denitrifikation** versteht man die Umwandlung des im [Nitrat](#) ( $\text{NO}_3^-$ ) gebundenen [Stickstoffs](#) zu molekularem Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) und [Stickoxiden](#), durch bestimmte [heterotrophe](#) und einige [autotrophe Bakterien](#), die demnach als *Denitrifikanten* bezeichnet werden. Der Vorgang dient den Bakterien zur Energiegewinnung. Dabei werden bei Abwesenheit von molekularem Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) ([anoxische](#) Bedingungen) verschiedene oxidierbare Stoffe ([Elektronendonatoren](#)), wie organische Stoffe, Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) und molekularer Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ), mit Nitrat als [Oxidans](#) (Oxidationsmittel) oxidiert. Der Vorgang ist also eine Möglichkeit des [Energiestoffwechsels](#), und zwar eines oxidativen Energiestoffwechsels.

## 2 Reaktionen

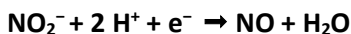
Der Prozess ist an [Membranen](#) der Bakterien gebunden, in seinem Verlauf wird Energie in Form eines [Protonen-Konzentrationsunterschieds](#) zwischen den durch die Membran getrennten Räumen konserviert. Es handelt sich somit um eine Form der [anaeroben Atmung](#), die auch als *Nitratatmung* bezeichnet wird.

Die einzelnen Schritte der mehrstufigen Reaktion werden durch die [Metalloenzyme](#), [Nitratreduktase](#), [Nitritreduktase](#), [Stickstoffmonoxid-Reduktase](#) und [Distickstoffmonoxid-Reduktase](#) katalysiert:

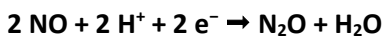
### (1) Nitratreduktase



### (2) Nitritreduktase

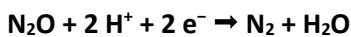


### (3) Stickstoffmonoxid-Reduktase



{hier ist wichtig, dass  $\text{N}_2\text{O}$  gelöst bleibt, und in der Folge zu  $\text{N}_2$  umgewandelt werden kann (TP)}

### (4) Distickstoffmonoxid-Reduktase



Da die [Redoxpotentiale](#) aller Einzelschritte der Denitrifikation positiv sind, können diese Bakterien Nitrat als [Elektronenakzeptor](#) ([Oxidationsmittel](#)) für ihren oxidativen [Energiestoffwechsel](#) ([oxidative Phosphorylierung](#)) nutzen, wenn kein oder nur begrenzt molekularer Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) verfügbar ist ([anoxische](#) beziehungsweise [hypoxische](#) Verhältnisse). Bei der Oxidation von einem Mol Glucose mit Nitrat wird maximal 2670 kJ Energie frei ( $\Delta G_0' = -2670 \text{ kJ}$ ).<sup>[1]</sup>

Die aus der Oxidation der organischen oder anorganischen Stoffe stammenden Elektronen ( $\text{e}^-$ ) beziehungsweise der daraus stammende Wasserstoff (H) wird durch Elektronen- und Wasserstoffüberträger übertragen, die sich je nach den unterschiedlichen Enzymen und Bakterien unterscheiden. In der Regel dienen [Cytochrome](#) und [Chinone](#) als Elektronen- bzw. Wasserstoffüberträger. Der Elektronentransport führt mittels der [chemiosmotischen Kopplung](#) zur Synthese von [ATP](#) und damit zur Energiekonservierung. Neben  $\text{N}_2$  wird allerdings auch immer eine kleinere Menge der Zwischenstufe  $\text{N}_2\text{O}$  (gasförmig) freigesetzt. Dieser Prozess findet in der Natur überall statt, wo Nitrat und durch Denitrifizierer oxidierbare organische Stoffe unter anoxischen oder hypoxischen Bedingungen zur Verfügung stehen (z.B. [Sümpfe](#), [Böden](#), [Sedimente](#) in [Flüssen](#) und [Seen](#)). Von bestimmten Bakterien können auch molekularer [Wasserstoff](#) ( $\text{H}_2$ ), [Schwefelwasserstoff](#) ( $\text{H}_2\text{S}$ ), [Ammonium](#) ( $\text{NH}_4^+$ ), Eisen(II)-Ionen ( $\text{Fe}^{2+}$ )<sup>[2]</sup> sowie [Methan](#)<sup>[3]</sup> mit Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) unter Bildung von molekularem Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) oxidiert werden.

### 3 Denitrifikanten

Beispiele für denitrifizierende Bakterien sind:

- *Paracoccus denitrificans* (autotroph, Oxidation von  $H_2$  oder Thiosulfat ( $S_2O_3^{2-}$ ))
- *Thiobacillus denitrificans* (autotroph, Oxidation von Sulfid ( $S^{2-}$ ) oder Thiosulfat ( $S_2O_3^{2-}$ ))
- *Pseudomonas stutzeri* (heterotroph, Oxidation von organischen Stoffen)
- *Vogesella indigofera*
- Einige Arten von *Flavobacterium*<sup>[4]</sup>
- *Azoamicus ciliaticola* (Mitochondrien-ähnliche endosymbiontische Bakterien, die deren Wirts-Protisten ermöglichen Nitrat statt Sauerstoff zu atmen)<sup>[5][6]</sup>

Allgemein ist die Fähigkeit zur Denitrifikation innerhalb der Prokaryoten weit verbreitet; Häufungen gibt es in der Alpha-, Beta- und Gamma-Klasse der Proteobakterien.

### 4 Anmerkungen TP:

Bei der Zugabe von „Kohlenstoffquellen“ wie Methanol, Essigsäure, Melasse, Glycerinderivate etc. zur Unterstützung der Denitrifikation von Nitrat zu elementarem Stickstoff verbleibt abzüglich von  $H^+$  und  $e^-$  das Gerüst der Kohlenstoffverbindungen zurück (BSB<sub>5</sub>/ CSB/ TOC). Die verbleibenden Kohlenstoffverbindungen müssen dann durch Verwendung von Sauerstoff in  $CO_2$  unter Energieverbrauch (Strom) aus dem Abwasser entfernt werden.

Quelle (außer Anmerkungen): [Denitrifikation – Wikipedia](#) abgerufen am 05.01.2023 um 14:30

### 5 Wege der Stickstoffelimination aus dem Abwasser

In einer jüngst abgeschlossenen Studie in der Schweiz an 14 repräsentativ ausgewählten Kläranlagen 2022 wurde die Entstehung von  $N_2O$  in Kläranlage als ein wesentlicher Bestandteil der Treibhausgasbilanz benannt.

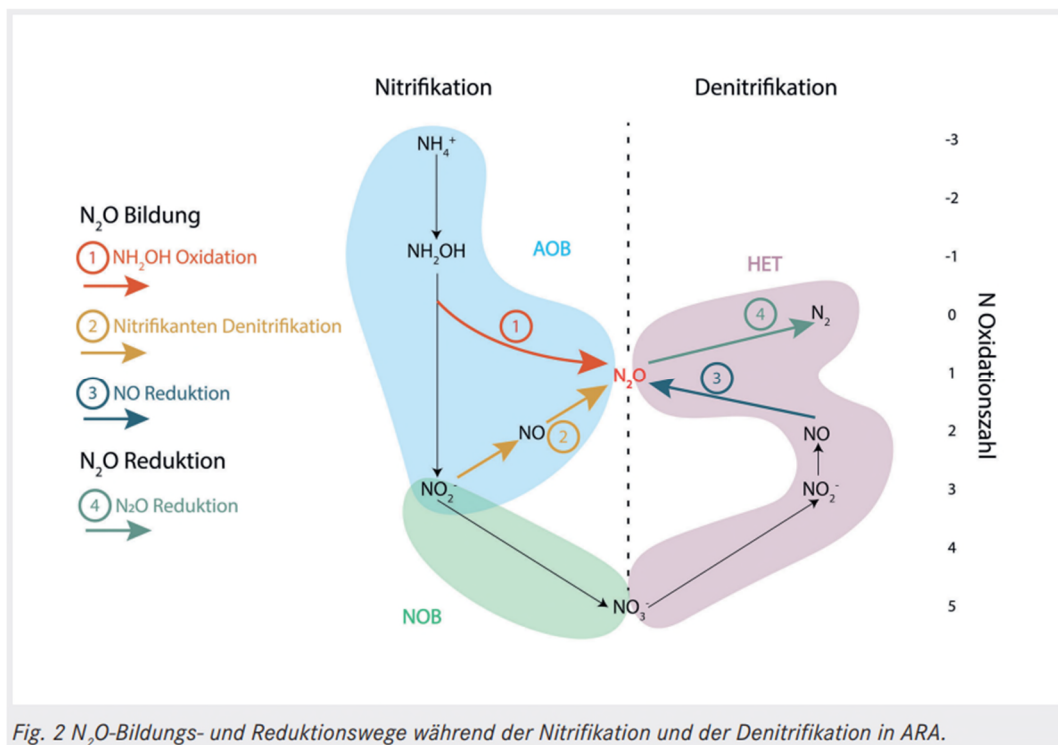


Fig. 2  $N_2O$ -Bildungs- und Reduktionswege während der Nitrifikation und der Denitrifikation in ARA.

Quelle: Gruber, W.; Niederdorfer, R.; Bürgmann, H.; von Känel, L.; Braun, D.; Mohn, J.; Morgenroth, E.; Lachgasimmissionen aus ARA – Reduktionsmassnahmen zeichnen sich ab Aqua & Gas (1) 2022 Seite 14 - 22

## 6 Technische Ausführungen der Denitrifikation<sup>[1]</sup>

Die Denitrifikation erfordert das Zusammentreffen der folgenden 4 Bedingungen:

1. Es müssen möglichst viel leicht abbaubare organische Verbindungen vorhanden sein (aus dem Zulauf oder künstlich zugefügt).
2. Es muss Belebtschlamm in möglichst großer Konzentration verfügbar sein, damit die Biomassenkonzentration hoch ist.
3. Es soll kein Sauerstoff vorhanden sein, weil dieser von den Mikroorganismen bevorzugt genutzt wird und deshalb die Denitrifikation hemmt.
4. Es muss Nitrat vorhanden sein.

Beschreibung der gängigsten technologischen Verfahren der Denitrifikation:

- In der vorgeschalteten Denitrifikation wird in einem ersten anoxischen Becken denitrifiziert. Da die aerobe Nitrifikation erst anschließend erfolgt, müssen die gebildeten Nitrate über den Rücklaufschlamm und ev. interne Rezirkulationen in die Denitrifikation zurückgeführt werden. **Es ist als nie eine vollständige Denitrifikation möglich**, weil im Ablauf immer ungefähr die gleiche Nitratkonzentration vorhanden ist wie in den Rückläufen.
- In der simultanen Denitrifikation fließt das Abwasser - Belebtschlamm - Gemisch im Kreise. Während einer 1. Phase nach dem Belüftungsaggregat herrschen aerobe Verhältnisse, anschließend, wenn der Sauerstoff gezehrt ist, dominieren anoxische Verhältnisse. Die Fließgeschwindigkeit im Becken wird zu ca.  $0,2 - 0,3 \text{ m s}^{-1}$  gewählt, sodass sich der Belebtschlamm nicht absetzen kann. Bei einer Beckenlänge von z.B. 100 m dauert ein Umlauf also ca. 5 - 8 Minuten. Der rasche Wechsel zwischen aeroben und anoxischen Bedingungen führt zu scheinbar simultanen Prozessen.
- In der nachgeschalteten Denitrifikation folgt das Denitrifikationsbecken der aeroben Nitrifikation. Historisch ist das das älteste Verfahren. Da die Denitrifikation aber nur noch langsam abläuft, wird es in der Praxis meist nur in Kombination mit der vorgeschalteten Denitrifikation eingesetzt, um die Restkonzentration des Nitrates noch weiter zu verringern.
- Die alternierende Denitrifikation: Hier werden aerobe und anoxische Phasen durch zu- und abschalten der Belüftung erreicht. Die einzelnen Phasen dauern länger als in der simultanen Denitrifikation (z.B. um die Motoren der Belüftungsaggregate zu schonen).

## 7 „Simultane“ Nitrifikation/ Denitrifikation mit dem C-N-P – Verfahren

Die PRO-Entec-Gruppe (C-N-P – Gruppe) hat in zahlreichen umgesetzten Anwendungen des C-N-P – Konzepts über teilweise Jahrzehnte nachgewiesen, dass eine simultane Nitrifikation/ Denitrifikation in einem Belebungsbecken möglich ist. Die technischen Voraussetzungen dafür sind:

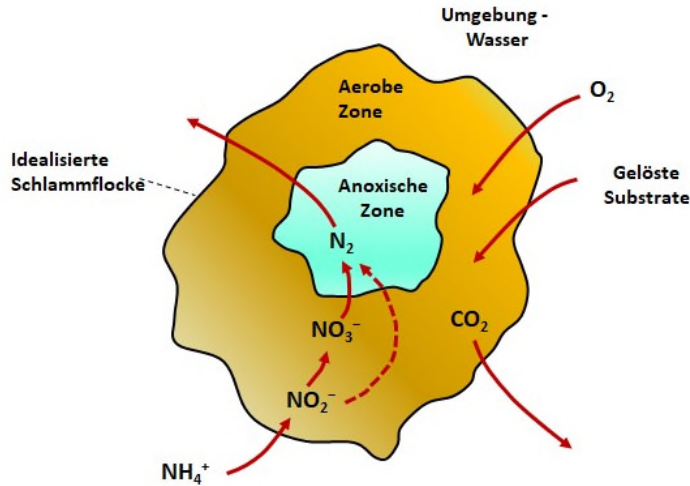
- eine gute, großformatige Flockenstruktur hervorgerufen durch ein speziell konzipiertes Kombipräparat auf Polyaluminiumhydroxidbasis zu erzeugen. Ziel ist es eine möglichst groß vernetzte hydrophobe Flockenstruktur mit guten Absetzeigenschaften und Entwässerbarkeit zu schaffen
- Wechsel von belüfteten/ unbelüfteten Zonen mit möglichst niedrigen Sauerstoffkonzentrationen nahe Null. Wenn möglich Umstieg auf Redox-Steuerung/ Regelung. Die oft praktizierte „Überbelüftung“ soll vermieden werden. Dadurch sinkt die totale Zersetzung der kohlenstoffhaltigen Verbindungen zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{o-PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  etc. Die Konservierung der organischen Stoffe in der Schlammflocke unterstützt den hydrophoben Charakter der Schlammflocke
- Durch die verminderte Luftsauerstoffanforderung im Belebungsbecken kann die Leistung und die Laufzeit der eingesetzten Gebläse gesenkt werden. Dadurch ergibt sich ein niedriger Energieverbrauch (Strom) und entsprechende Kosteneinsparungen

---

<sup>1</sup> Gujer, W.; Grundlagen der Nitrifikation und der Denitrifikation in Belebungsanlagen VSA-Fortbildungskurse 1993 Nährstoffelimination in der biologischen Abwasserreinigung ETH/EAWAG 8600 Dübendorf

- In die Schlammflocke eingelagerte Kohlenstoffverbindungen führen in der anaeroben Behandlung unter idealen Bedingungen zu einer Erhöhung an Klärgas. Bei der stofflichen Verwertung führt der erhöhte Kohlenstoffgehalt zu einer vermehrten Humusbildung

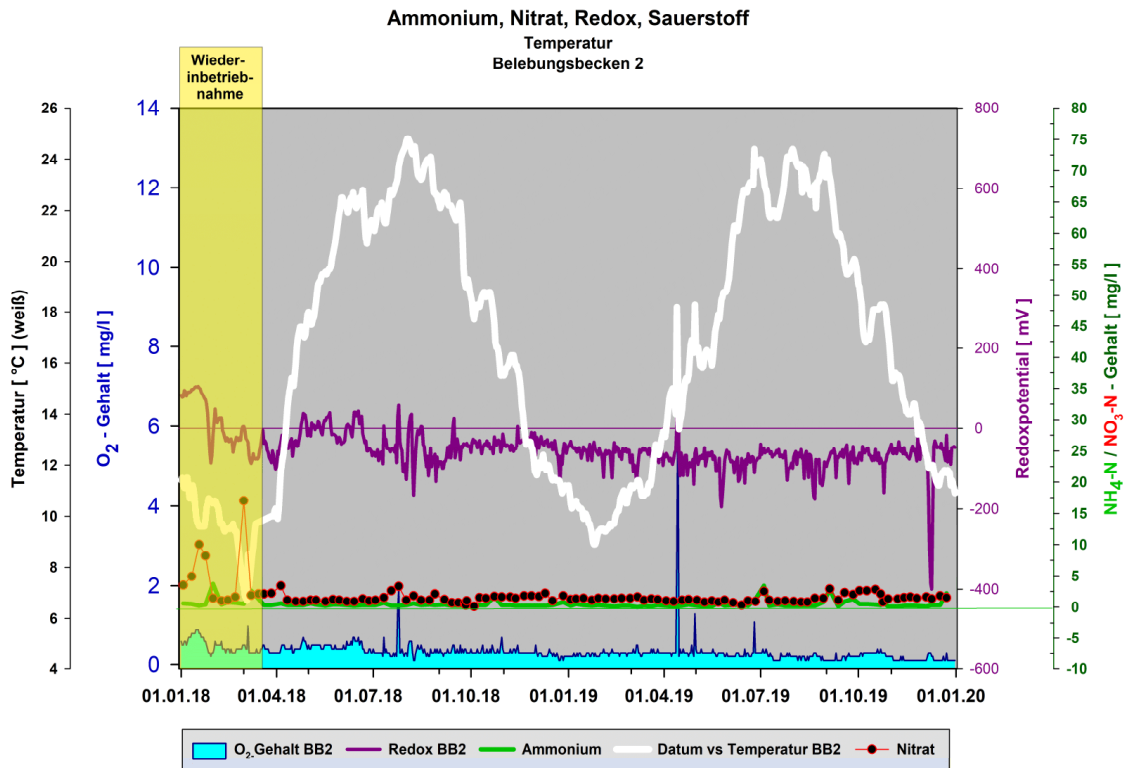
Hinweise in Publikationen für eine in einer entsprechend erzeugte Flocke im Belebungsbecken gibt es schon länger, wie die untenstehende Abbildung zeigt.



**Schematische Darstellung einer Belebtschlammflocke**  
Metcalf & Eddy; Wastewater engineering treatment and reuse  
4th ed. Boston: McGraw – Hill, 2013 (modifiziert)

Zunächst einmal muss durch die Flockengrenzfläche gelöste Substrate als Nahrung, Sauerstoff zur Veratmung und Ammonium in das abgeschlossen System eintreten. Infolge von Sauerstoffzehrung für die Oxidation von Kohlenstoff- und Stickstoffverbindung sinkt der Sauerstoffgehalt gemäß der Aktivität der Mikroorganismen ab. Im Inneren der Flocke entsteht dann eine anoxische Zone, in denen denitrifizierende Mikroorganismen ihre Arbeit aufnehmen können. Die im Außenbereich gebildeten Stickstoffoxide  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  wandeln sich über mehrere Schritte durch Reduktion in elementaren, gasförmigen Stickstoff um. Die gasförmigen Produkte der Abbauprozesse diffundieren aus der Flocke in das umgebende Schlamm/ Wasser – Gemisch.  $\text{CO}_2$  geht dabei in das Kohlensäuregleichgewicht ein. Der Stickstoff geht über die Wasserphase klimaneutral in die Luft über.

– Gemisch.  $\text{CO}_2$  geht dabei in das Kohlensäuregleichgewicht ein. Der Stickstoff geht über die Wasserphase klimaneutral in die Luft über.



Praxisbeispiel für ein unter C-N-P – Bedingungen gefahrenen Belebungsbecken und erreichte Stickstoffentfernung selbst bei tiefen Abwassertemperaturen (2018 – 2020). Der  $\text{N}_{\text{ges}}$  liegt deutlich unter 5 mg/l,  $\text{NH}_4\text{-N}$  ist kaum zu messen