



Wirtschaftspatent

Ermittelt gemäÙ § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

207 093

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 02 F 3/30

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 02 F/ 2347 558

(22) 11.11.81

(45) 15.02.84

- (71) VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE - KOMBINAT SYS -;DD;  
(72) BRACHER, PETER,DIPL.-CHEM.;RAMM, WOLFGANG,DIPL.-BIOL.;LOOS, REINHARD,DIPL.-CHEM.;  
HEEPE, REINHARD,DIPL.-WIRTSCH.;DD;  
RUETZEL, SIEGMAR,DR. DIPL.-CHEM.;WALTHER, KONRAD,DIPL.-ING.;LIST, ERWIN;DD;  
(73) siehe (72)  
(74) VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE, KOMBINAT SYS, BFS, 7817 SCHWARZHEIDE

(54) VERFAHREN ZUR BIOLOGISCHEN BEHANDLUNG VON NITRIT-/NITRATHALTIGEM ABWASSER

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur biologischen Behandlung von nitrit-, nitrathaltigem Abwasser zur Reduzierung des Stickstoffgehaltes von kommunalem und industriellem Abwasser. Ziel der Erfindung ist es, die Behandlung des nitrit-, nitratbelasteten Abwassers mittels mikrobieller Denitrifikation so vorzunehmen, daß dabei der Anfall von Überschußschlamm stark verringert bzw. ganz vermieden wird. Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Selektion von Mikroorganismen, die für ihren Stoffwechsel Stickstoff in reduzierter Form benötigen und bei Mangel oder Abwesenheit an solchem ihre Vermehrung und damit die Überschußschlammzeugung einstellen oder den Stickstoff abgestorbener Biomasse verwerten. Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß in einem Reaktor, der stufenlos vom Rohr- zum Schlaufenreaktor verändert werden kann, bei Strömungsgeschwindigkeiten von 3 bis 80 cm/s und einem Rücklaufschlammverhältnis von 1/20 bis zum 20fachen des Zulaufs und einer stufenweisen Belüftung, die fortschreitend vergrößert wird, wobei im Wechsel Sauerstoffsättigungs- und Sauerstoffmangelzustände erzielt werden, die gewünschten Mikroorganismen selektiert und zur Beeinflussung ihres Stoffwechsels reduzierter Stickstoff, berechnet als NH<sub>4</sub>-Ionen, im Verhältnis von 1:30 bis 100 zum Nitrat und/oder Nitrit des Zulaufs zugegeben wird ohne Beeinträchtigung des erforderlichen Nitrit-, Nitratbaus.

234755 8

Titel der Erfindung

"Verfahren zur biologischen Behandlung von nitrit-, nitrathaltigem Abwasser"

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren der mikrobiologischen Denitrifikation zur Reduzierung des Stickstoffgehaltes von kommunalem und industriellem Abwasser.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß in Wasser und Abwasser enthaltene Nitrit- und Nitratverbindungen durch Behandlung mit denitrifizierendem Belebtschlamm bei Mangel an gelöstem Sauerstoff und Anwesenheit geeigneter Wasserstoffdonatoren (organischer Kohlenstoffverbindungen) mittels anaerober Atmung zu molekularem Stickstoff reduziert und damit aus dem Wasser entfernt werden können. Da hierbei der Energiegewinn nur um etwa 10 % geringer als bei Verwendung von gelöstem Sauerstoff ist, ist die Bildung von Biomasse beim Denitrifikationsvorgang ähnlich hoch wie beim aeroben Belebtschlammverfahren. Dieses verfahrensbedingte Schlammwachstum erweist sich als ein Mangel bei der Anwendung der mikrobiologischen Denitrifikation, da der zwangsläufig erhaltene Überschussschlamm mit bekannten Technologien kostenaufwendig abgetrennt, eingedickt, stabilisiert und aufgearbeitet (z. B. durch partielle Naßluftoxidation) bzw. energieaufwendig verbrannt werden muß.

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren der mikrobiologischen Denitrifikation zu finden, bei dem der Anfall von Überschußschlamm vermieden, bzw. wesentlich unter die Menge gesenkt wird, die bei den bekannten Verfahren der mikrobiologischen Denitrifikation anfällt, um Investitionskosten für die Schlammbehandlung zu verringern oder ganz zu vermeiden und Behandlungskosten für die Schlammaufbereitung zu senken.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, zur Durchführung der mikrobiologischen Denitrifikation überwiegend solche Denitrifikanten zu selektieren, die den im Abwasserzulauf enthaltenen Nitrit- und/oder Nitratstickstoff nicht für ihren Stoffwechsel nutzen können und auf die Zufuhr von reduziertem Stickstoff, insbesondere als  $\text{NH}_4^+$ -Ionen für ihre Stoffwechselfvorgänge angewiesen sind, bei Mangel an  $\text{NH}_4^+$ -Ionen organisch gebundenen Aminstickstoff verwerten und bei Abwesenheit von reduziertem Stickstoff ihre Vermehrung und damit die Überschußschlammerzeugung einstellen bzw. den Aminosäurestickstoff abgestorbener Biomasse verwerten, jedoch ohne Beeinträchtigung des Denitrifikationsvorganges, damit der geforderte Grenzwert im Ablauf erreicht wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Selektion der Denitrifikanten in einem gesonderten Reaktor, in dem auch der Denitrifikationsvorgang abläuft, mit nachgeschaltetem Absetzbehälter zum Sammeln des Rücklaufschlammes, gearbeitet wird. Dieser Reaktor kann stufenlos in seiner Charakteristik vom Rohr- zum Schlaufenreaktor verändert werden. Dabei wird die Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von 3 bis 80 cm/s, vorzugsweise 10 cm/s, so gewählt, daß quer zur Strömungsrichtung 3 Schichten erhalten werden, wobei am Boden des Reaktors eine feste Schicht von 2 bis 30 %, vorzugsweise 15 %, des Querschnittes mit streng anaerobem Milieu, darüber eine zweite mittlere Schicht von 30 bis 90 %, vorzugsweise 75 %, des Quer-

schnittes als Freiwassersuspension mit aktivem Rücklaufschlamm und die dritte obere Schicht von 0 bis 25 %, vorzugsweise 10 %, bezogen auf den Querschnitt als schwimmendes Festbett aus langsam abbaubarem, organischem Material mit poröser Struktur, wie z. B. Schilf, Rohr, Stroh, Heu, Reisigbündel ausgebildet wird.

In Strömungsrichtung wird in der mittleren Freiwassersuspension durch Einstellung des Rücklaufschlammes zwischen 1/20 bis zum 20-fachen des Zulaufs eine schwache aerobe Denitrifikationszone von 0 bis 30 % des, vorzugsweise 10 % der Freiwassersuspension des Reaktors und bei gleitendem Übergang eine anaerobe Denitrifikationszone von 30 bis 90 %, vorzugsweise 60 % der Freiwassersuspension, in der der Denitrifikationsvorgang weitgehend abläuft, ausgebildet. Im sich anschließenden Belüftungsraum wird das anaerobe Schlamm/Wasser-Gemisch belüftet, wobei die Belüftung und die dadurch zwangsläufig erfolgende Umwälzung fortschreitend im Verhältnis 0,8 bis 1,2 : 1,6 bis 2,4 : 3,5 bis 5,5 : 7,8 bis 9,8, vorzugsweise im Verhältnis 1 : 2 : 4 : 8, vergrößert wird. Dabei werden mindestens 1 bis höchstens 8, vorzugsweise 2 bis 3, Wechsel zwischen aeroben Sauerstoffsättigungs- und Sauerstoffmangelzuständen erzielt. Die aeroben Sauerstoffsättigungszustände dauern 1 bis 60 min, vorzugsweise 9 bis 15 min, an, so daß das Schlammwassergemisch den Reaktor aerob verläßt und anschließend in den Absetzbehältern getrennt wird. Der aerobe Schlamm wird als Rücklaufschlamm dem Reaktoreingang zugeleitet. Die Menge und der aerobe Zustand des Rücklaufschlammes sind Mittel, den schwach aeroben Raumannteil der Freiwassersuspension zu beeinflussen. Die durch diese besondere Verfahrensweise selektierten Denitrifikanten werden nun der begrenzenden Wirkung von reduziertem Stickstoff unterworfen. Durch Zugabe von  $\text{NH}_4^+$ -Ionen, bzw. anderen Stickstoffquellen, die unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen  $\text{NH}_4^+$ -Ionen freisetzen, wie unbehandeltes kommunales Abwasser, Harnstoffabwasser, Gülle, Fäkalwasser, Biomasse aus anderen Reinigungsstufen, wird das Schlammwachstum, d. h. die Menge des Überschussschlammes beeinflusst. Erfindungsgemäß wird das Verhält-

nis des zugegebenen reduzierten Stickstoffs, berechnet als  $\text{NH}_4^+$ -Ionen, zum vorhandenen Nitrat und/oder Nitrit mit 1 : 30 bis 100, vorzugsweise 1 : 50, bemessen. Die Wirksamkeit dieser begrenzenden Stickstoffzugabe wird an Hand des Schlammspiegels in der Freiwassersuspension und/oder im Rücklaufschlamm kontrolliert. Der Denitrifikationsvorgang verläuft durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise so, daß auch bei Einsatz verschiedener Kohlenstoff/Wasserstoff-Quellen, wie z. B. Methanol, Ethanol, weitere niedere Alkohole, Alkansäuren, niedere Kohlehydrate, Rohabwasser, Bioschlamm, die Selektion der gewünschten Denitrifikanten erhalten bleibt und damit auch die Möglichkeit, die Überschussschlammzeugung ohne Beeinträchtigung der erforderlichen Denitrifikationsleistung durch den Einfluß der Zugabe von reduziertem Stickstoff zu unterbinden oder stark einzuschränken. Gleichzeitig hat die fortschreitende Belüftung und Umwälzung am Reaktorende den Vorteil, Überschüsse an Kohlenstoff/Wasserstoff-Quellen wirkungsvoll abzubauen. Weiterhin wird durch diese Belüftung das Auftreten von Schwimmschlamm verhindert. Ein zusätzlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich aus der Tatsache, daß durch langsames Auflösen des organischen Materials der Oberflächenschicht und durch die Zeretzungsprodukte der anaeroben Bodenschicht der Bedarf an Kohlenstoff/Wasserstoff-Quellen gesenkt wird. Aufgrund der praktisch entfallenen Überschussschlammmenge können bestehende Einrichtungen zur Schlammbehandlung ohne Erweiterung mitgenutzt und so zusätzliche Investitions- und Behandlungskosten vermieden werden. Vorteilhaft ist auch, daß das Verfahren im Rohrreaktor abläuft und dadurch keine Energie zum Aufwirbeln des Rücklaufschlammes benötigt wird.

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele veranschaulicht.

#### Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zur Nitrifizierung aerob behandeltes Industrieabwasser mit einem durchschnittlichen Anfall von  $300 \text{ m}^3/\text{h}$ , einem Nitratgehalt von  $300 \text{ mg/l}$ , einem  $\text{NH}_4^+$ -Gehalt von weniger als  $1 \text{ mg/l}$  und einem organischen Kohlenstoffgehalt von  $50 \text{ mg/l}$  wird in einem als Reaktionsgerinne ausgebildeten Rohrreaktor mit mehrfacher Belüftungsmöglichkeit mittels Druckstrahler und sich anschließendem Absetzbecken zur Abtrennung und Rückführung der selektierten Mikroorganismen in folgender Weise erfindungsgemäß behandelt. Bei einer Schlammrückführungsrate von 100 % des zufließenden Abwassers, einer Strömungsgeschwindigkeit von  $11 \text{ cm/s}$  und 50 %iger Abdeckung der Reaktoroberfläche mit Strohballen werden quer zur Strömungsrichtung etwa 15 % des Wasserkörpers als streng anaerobe Bodenschicht, etwa 75 % des Wasserkörpers als Freiwassersuspension mit aktivem Rücklaufschlamm und etwa 10 % des Wasserkörpers als schwimmendes Festbett ausgebildet sowie in Strömungsrichtung werden etwa 10 % der Freiwassersuspension als schwach aerobe Zone, etwa 65 % der Freiwassersuspension als anaerobe Zone und etwa 25 % der Freiwassersuspension als alterierend aerobe/anaerobe Zone erhalten. Die Belüftung mittels Druckstrahler erfolgt so, daß 3 Wechsel zwischen den Sauerstoffsättigungs- und den Sauerstoffmangelzuständen erzielt werden, wobei die aeroben Zustände 7 Minuten andauern. Als Kohlenstoff/Wasserstoff-Quelle für den Denitrifikationsprozeß wird Methanol zudosiert. Unter den erfindungsgemäßen Bedingungen vollzog sich die Selektion der Mikroorganismen in der gewünschten Weise, daß bei Einstellung von  $5 \text{ mg/l}$   $\text{NH}_4^+$  im Einlauf der Anlage sich im Verlauf der Denitrifikation ein konstanter Schamm Spiegel mit 10 bis  $15 \text{ g/l}$  Trübstoffen und einem DNS-Gehalt von  $500 \text{ mg/l}$  ausbildete und der erforderliche Grenzwert von  $50 \text{ mg/l}$   $\text{NO}_3^-$  im Ablauf deutlich unterschritten wurde.

Durch einen Anstieg der Eingangskonzentration auf durchschnittlich  $25 \text{ mg/l}$   $\text{NH}_4^+$  und  $70 \text{ mg/l}$   $\text{NH}_4^+$  als Spitzenwert infolge von Überlastung der vorangehenden Nitrifizierung stiegen innerhalb von 8 Tagen im Rücklaufschlamm die Trübstoffe auf  $29 \text{ g/l}$  und der

DNS-Wert auf 930 mg/l ohne Störung des Nitratabbaus an. In den nachfolgenden 10 Tagen wurde keine  $\text{NH}_4^+$ -Dosierung vorgenommen bis weniger als 1 mg/l  $\text{NH}_4^+$  (d. h. weniger als 1 Teil  $\text{NH}_4^+$  : 300 Teilen  $\text{NO}_3^-$ ) für die Mikroorganismen zur Verfügung stand. Dabei war ein stetiges Fallen des Trübstoffgehaltes bis auf 3,2 g/l, des DNS-Wertes auf weniger als 100 mg/l und ein Anstieg der  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration im Auslauf zu beobachten. Ab dem 8. Tag wurde der angestrebte Grenzwert von 50 mg/l  $\text{NO}_3^-$  im Auslauf überschritten.

Mittels der erfindungsgemäßen  $\text{NH}_4^+$ -Dosierung von 1/50 der  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration (d. h. von 6 mg/l  $\text{NH}_4^+$  im Zulauf) wurde der Ausgangszustand mit weniger als 50 mg/l  $\text{NO}_3^-$  im Ablauf und den entsprechenden Schlammwerten innerhalb von 3 Tagen wieder erreicht.

### Beispiel 2

Das im Beispiel 1 charakterisierte Industrieabwasser wird in der Anlage mit dem Ziel einer Senkung der Nitratlast auf weniger als 50 mg/l bei gleichbleibender Restbelastung an Kohlenstoff in folgender Weise behandelt. Durch Einstellung der Schlammrückführung von 10 % des zufließenden Abwassers, einer Strömungsgeschwindigkeit von 6 cm/s und 50 %iger Abdeckung der Reaktoroberfläche mit Strohballen und einer Belüftung mit 2-fachem Wechsel zwischen den aeroben und anaeroben Zuständen, bei einer Verweilzeit von 15 min im aeroben Zustand wird folgende Zonierung im Reaktor erhalten:

#### 1. quer zur Strömungsrichtung:

- 20 % des Wasserkörpers als streng anaerobe Bodenschicht
- 70 % des Wasserkörpers als Freiwassersuspension
- 10 % des Wasserkörpers als Festbett

#### 2. in Strömungsrichtung in der Freiwassersuspension:

- 15 % als schwache aerobe Zone
- 55 % als anaerobe Zone
- 30 % als alternierend aerobe/anaerobe Zone.

Als Kohlenstoff/Wasserstoff-Quelle für die Denitrifikation wird ein Abwasserteilstrom mit einem durchschnittlichen CSV von 50 g/l, der hauptsächlich Glykole enthält, zugeführt.

Die Selektion der Mikroorganismen vollzog sich unter diesen erfindungsgemäßen Bedingungen so, daß bei Einstellung der  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration von 1/50 der  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration (d. h. von 6 mg/l  $\text{NH}_4^+$  im Zulauf) ein konstanter Schlamm Spiegel mit 20 g/l Trübstoffen und einem DNS-Wert von 700 mg/l im Rücklaufschlamm zu verzeichnen war. Im Ablauf wurden 50 mg/l  $\text{NO}_3^-$  unterschritten. Bei versuchsweiser Fahrweise ohne  $\text{NH}_4^+$ -Dosierung fielen innerhalb von 5 Tagen die Rücklaufschlammwerte auf 6,3 g/l Trübstoffe und 130 mg/l DNS, wobei nach dem 3. Tag der erforderliche  $\text{NO}_3^-$ -Abbau nicht mehr gewährleistet war.

Innerhalb der folgenden 10 Tage wurden mittels erfindungsgemäßer  $\text{NH}_4^+$ -Einstellung auf 1/30 bis 1/20 der Nitratkonzentration (d. h. 10 - 15 mg  $\text{NH}_4^+$ ) im Zulauf Rücklaufschlammwerte von 30 g/l Trübstoffe und 1260 mg/l DNS erreicht. Gleichlaufend dazu verbesserte sich der Nitratabbau. Anschließend wurde durch  $\text{NH}_4^+$ -Dosierung von 1/50 der  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration der Normalzustand mit einem Nitratabbau unter 50 mg/l  $\text{NO}_3^-$  und den o. g. Rücklaufschlammwerten mit gleichbleibendem Restkohlenstoffgehalt wieder erreicht.

Die Selektion der gewünschten Mikroorganismen wurde durch die erfindungsgemäße Fahrweise über einen Zeitraum von 6 Monaten ohne Überschusschlammherzeugung und mit den erforderlichen Nitratabbauleistungen stabil aufrechterhalten. Auch das Auftreten von Schwimmschlamm war nicht zu verzeichnen.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur biologischen Behandlung von nitrit-, nitrat-haltigem Abwasser mittels mikrobieller Denitrifikation unter Vermeidung oder starker Verringerung der Überschussschlamm-erzeugung, gekennzeichnet dadurch, daß zur Denitrifikation eine Selektion von Mikroorganismen, die für ihren Stoffwechsel Stickstoff in reduzierter Form benötigen, erreicht wird, indem in einem Reaktor, der stufenlos über den Schlammrücklauf vom Rohr- zum Schlaufenreaktor verändert werden kann, die Strömungsgeschwindigkeit so gewählt wird, daß im Denitrifikationsraum des Reaktors quer zur Strömungsrichtung 3 Schichten ausgebildet werden und in Strömungsrichtung in der mittleren Schicht eine schwach aerobe Denitrifikationszone gefolgt von einer anaeroben Denitrifikationszone erhalten werden, die von der Belüftungszone, in welcher durch mehrmalige fortschreitende Belüftung im Wechsel aerobe und anaerobe Zustände in rascher Folge erzielt werden, abgelöst wird und die so selektierten Mikroorganismen zur Einschränkung oder Vermeidung der Überschussschlamm-erzeugung durch gezielte Zugabe von Stickstoff in reduzierter Form in ihrem Stoffwechsel beeinflußt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß durch die Wahl der Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von 3 bis 80 cm/s, vorzugsweise 10 cm/s quer zur Strömungsrichtung eine feste Schicht von 2 bis 30 %, vorzugsweise 15 %, bezogen auf den Querschnitt mit streng anaerobem Milieu am Boden des Reaktors, darüber die mittlere Schicht von 30 bis 90 %, vorzugsweise 75 %, bezogen auf den Querschnitt als Freiwassersuspension mit aktivem Rücklaufschlamm und die obere Schicht von 0 bis 25 %, vorzugsweise 10 %, bezogen auf den Querschnitt als schwimmendes Festbett aus langsam abbaubarem, organischem Material mit poröser Struktur ausgebildet wird.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß in der mittleren Freiwassersuspension durch Einstellung des Rücklaufschlammes zwischen 1/20 bis zum 20-fachen des Zulaufs 0 bis 30 %, vorzugsweise 10 %, des Denitrifikationsraumes als schwach aerobe Denitrifikationszone und 30 bis 90 %, vorzugsweise 60 %, des Denitrifikationsraumes als anaerobe Zone erhalten werden.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die mehrmalige Belüftung und die dadurch zwangsläufig erfolgende Umwälzung im Belüftungsraum des Reaktors fortschreitend im Verhältnis 0,8 bis 1,2 : 1,6 bis 2,4 : 3,5 bis 5,5 : 7,8 bis 9,8, vorzugsweise im Verhältnis 1 : 2 : 4 : 8 vergrößert wird und mindestens 1 bis höchstens 8, vorzugsweise 2 bis 3 Wechsel zwischen aeroben Sauerstoffsättigungs- und anaeroben Sauerstoffmangelzuständen, mit einer Dauer der Sauerstoffsättigungszustände von 1 bis 60 min, vorzugsweise 9 bis 15 min, vorgenommen werden und am Auslauf ein aerobes Schlammwassergemisch erhalten wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die gezielte Zugabe von reduziertem Stickstoff, berechnet als  $\text{NH}_4^+$ -Ion, im Verhältnis von 1:30 bis 100, vorzugsweise 1:50, zum Nitrit-/Nitratgehalt des Zulaufs vorgenommen wird.