



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 367 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 02 F 3/30

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 02 F / 333 416 7 (22) 09.10.89 (44) 28.03.91

(71) VEB Projektierung Wasserwirtschaft, Thälmannplatz 2, O - 4020 Halle (Saale), DE
(72) Peukert, Volkmar, Dr. rer. nat.; Bitter, Heinz-Jürgen; Burkhardt, Sebastian, DE
(73) VEB Projektierung Wasserwirtschaft, O - 4002 Halle (Saale); VEB Wasserversorgung und Abwasserbehandlung, O - 1026 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Reinigung von Abwasser zur Erhöhung der Prozeßstabilität bei der biologisch-chemischen Phosphoreliminierung

(55) Phosphoreliminierung; biologische Phosphoreliminierung; biologisch-chemische Phosphoreliminierung; Abwasserreinigungsverfahren; Schwefelwasserstoff; Belüftung; gelöster Sauerstoff; Eisen(II)-sulfat; Fällungsmittel; Eisensulfid; Orthophosphat; Eisenphosphat

(57) Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Reinigung von Abwasser zur Erhöhung der Prozeßstabilität bei der biologisch-chemischen Phosphoreliminierung. Das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff beeinträchtigt die Prozeßstabilität bei der biologisch-chemischen Phosphateliminierung beträchtlich. Die Erfindung schlägt ein Verfahren, d. h. einen Verfahrensschritt vor, bei dem die toxische Wirkung von Schwefelwasserstoff und die Massenentwicklung schwefelwasserstoffnutzender Mikroorganismen ausgeschlossen werden. Durch kräftige Anreicherung des H₂S-haltigen Abwassers mit Sauerstoff durch Belüftung, durch die Überführung von 2wertigem Eisen zu 3wertigem Eisen, bindet das oxydierte Eisen den Schwefelwasserstoff in Form von Eisensulfid. Nach Verbrauch des Sauerstoffes erfolgt die bekannte biologisch-chemische Phosphateliminierung mit verbessertem Effekt. Außerdem können Fällungsmittel durch ungestörten Ablauf der mikrobiologischen Prozesse eingespart werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung von Abwasser zur Erhöhung der Prozeßstabilität bei der biologisch-chemischen Phosphoreliminierung unter den Bedingungen des Vorhandenseins von Schwefelwasserstoff im Einlauf der Abwasserbehandlungsanlage, bei Anwendung der biologisch-chemischen Phosphoreliminierung durch Gewährleistung anaerober-anoxischer und anschließend aerober Verhältnisse, der Verwendung von Eisen(II)-sulfat als Fällungsmittel, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Abwasser nach der Vorklärung mit gelöstem Sauerstoff von 2–6 mg/l angereichert wird, das Abwasser danach einem tubularartigen Reaktor zugeführt wird, an dessen Einlauf Eisen(II)-sulfat zudosiert wird, mittels Oxydation das 2wertige Eisen in eine 3wertige Form überführt und der gelöste Schwefelwasserstoff als Eisensulfat abgebunden wird und – nachdem der gelöste Sauerstoff verbraucht ist – nach bekanntem Verfahren die biologisch-chemische Phosphoreliminierung erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß nur eine Teilmenge von Eisen(II)-sulfat am Einlauf des tubularartigen Reaktors und eine weitere Teilmenge der aeroben Behandlungsstufe zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß nur eine Teilmenge von Eisen(II)-sulfat am Einlauf des tubularartigen Reaktors und weitere Teilmengen zu Beginn der anaeroben und zu Beginn oder während der aeroben Behandlungsstufe zugegeben werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß nur eine Teilmenge von Eisen(II)-sulfat am Einlauf des Tubularreaktors und eine weitere Teilmenge zu Beginn der anaeroben Behandlungsstufe zugegeben werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, daß im Bereich der Eisen(II)-sulfat-Zugabe im Tubularreaktor das 3wertige Eisen teilweise das im Abwasser gelöste Orthophosphat als Eisenphosphat bindet.

Anwendungsgebiet

Die Erfindung betrifft ein Abwasserreinigungsverfahren, bei dem unter den Bedingungen des Vorhandenseins von Schwefelwasserstoff im Einlauf von Abwasserbehandlungsanlagen eine Erhöhung der Prozeßstabilität bei der biologisch-chemischen Phosphoreliminierung erforderlich ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die biologische Phosphoreliminierung durch intrazelluläre Anreicherung von Polyphosphaten und deren Entfernung mit dem Überschußschlamm erfolgt in der Form, daß das Abwasser und der Belebtschlamm zuerst in einer anaerob-anoxischen und anschließend in einer belüfteten Stufe behandelt werden. Diesem mikrobiologischen Reinigungsverfahren wird seit Jahren in der Forschung und Anlagenrealisierung erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet. Unter bestimmten Bedingungen kann bei der Einhaltung niedriger Grenzwerte im Abwasserablauf auf den Einsatz von Fällungsmitteln nicht verzichtet werden. Als Fällungsmittel wird das kostengünstige Eisensulfat verwendet. Während das Abwasser-Belebtschlammgemisch in der aeroben Stufe umgewälzt und mit Sauerstoff angereichert wird, erfolgt die Zugabe von Fällungsmitteln. Dieser Verfahrensschritt, durch biologische und chemische Prozeßabläufe gekennzeichnet, stellt eine simultane Phosphoreliminierung dar.

Nun kann die Ursache für Störungen bei der biologischen Phosphoreliminierung eine hohe Konzentration von Schwefelwasserstoff im Zulauf zur Abwasserbehandlungsanlage sein. Im Abwasserableitungsnetz größerer Städte mit langen Zulaufleitungen kann durch anaeroben Abbau organischer Abwasserinhaltsstoffe Schwefelwasserstoff in größeren Mengen gebildet werden. Dieser Prozeß wird in Vorklärbecken mit langen Verweilzeiten noch verstärkt.

In Belebtschlammanlagen mit chemischer bzw. kombinierter biologisch-chemischer Phosphoreliminierung durch Zugabe von Eisensulfat als Fällungsmittel muß mit einem weiteren biochemischen Prozeß gerechnet werden, der zur Freisetzung erheblicher Schwefelwasserstoffmengen führen kann. Im streng anaeroben Vorklärbecken sowie in anaeroben Verfahrensstufen und zeitweilig auch im Nachklärbecken wird der Sauerstoff des Sulfations durch sulfatreduzierende Bakterien als Sauerstoffquelle genutzt. Dieser Prozeß bewirkt die Reduktion von Sulfat zu Schwefelwasserstoff und Wasser. Theoretisch können aus 1 kg Eisensulfat 0,2 kg Schwefelwasserstoff gebildet werden. Um das Phosphat von kommunalem Abwasser durch chemische Fällung zu binden, müssen pro m³ Abwasser etwa 100–150 g Eisensulfat zudosiert werden.

Schwefelwasserstoff ist ein stark toxisches Zellgift. Es schränkt die Stoffwechselintensität der für das Verfahren wichtigen Mikroorganismen ein, wie z. B. der hydrolytischen Bakterien, Denitrifikanten, P-speichernder Organismen. Dieses Gift läßt sich auch durch einen belüfteten Sandfang nicht entscheidend reduzieren. Es gelangt somit bei den bekannten Verfahren direkt in die verfahrensbedeutsame anaerob-anoxische Stufe.

Ein weiterer Nachteil ist mit dem Vorhandensein von Schwefelwasserstoff verbunden. Dieser Nachteil wird darin gesehen, daß diese Substanz das Wachstum bestimmter, bei der Abwasserbehandlung unerwünschter Mikroorganismen stimuliert. So können sich z. B. solche Organismen in Massen entwickeln, die ihren Energiebedarf aus der Oxydation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel decken. Dieser an sich positive biochemische Effekt wirkt sich bei der Abwasserbehandlung in der Weise nachteilig aus, daß sich diese Einzeller nicht an den Komplex der Belebtschlammflocke anlagern und somit eine Abtrennung in der

Nachklärung nicht bzw. nur begrenzt möglich ist. Sie bewirken im gereinigten Abwasser eine Trübung und beim Abbau der Zellsubstanz einen erhöhten Sauerstoffbedarf.

Zur Oxydation des sulfidischen Schwefels zum elementaren Schwefel kann gemäß DD-WP 256 426 ein ganz spezieller, in einem Anzuchtreaktor erzeugter Mikroorganismenstamm verwendet werden. Die Fixierung dieser Mikroorganismen erfolgt in Tropfkörperkolonnen. Unter aeroben Bedingungen wird der im Abwasser gelöste Schwefelwasserstoff zu Schwefel oxydiert. Dabei muß die in der Kolonne befindliche Biomasse periodisch, nachdem ihre Aktivität bei der H₂S-Oxydation abnimmt, durch frische Mikroorganismenzellen ersetzt werden. Der technologische Aufwand hinsichtlich der Anzucht der speziellen Mikroorganismen, der Trägerfixierung und damit verbunden die Errichtung von Tropfkörpern und die Biomasseerneuerung wird bei der Reinigung von großen Abwassermengen als recht erheblich eingeschätzt.

Ziel der Erfindung

Zur Erhöhung der Prozeßstabilität bei der biologisch-chemischen Phosphoreliminierung soll mit geringen bautechnischen und technologischen Aufwendungen der Schwefelwasserstoff eliminiert werden. Es soll die Nutzung bekannter Fällungsmittel erfolgen, die im Gesamtprozeß in keiner erhöhten Menge zugegeben bzw. teilweise eingespart werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der biologisch-chemischen Phosphoreliminierung eine Störung der mikrobiologischen Prozesse durch gelösten Schwefelwasserstoff in Abwasser auszuschließen.

Erfindungsgemäß wird folgendes vorgeschlagen:

Das schwefelwasserstoffhaltige Abwasser wird nach der Vorklärung durch Belüftung mit gelöstem Sauerstoff von mindestens 2 mg/l bis max. 6 mg/l angereichert. Danach gelangt das Abwasser in einen tubularartigen Reaktor, an dessen Einlauf Eisen(II)-sulfat zudosiert wird. Das an das Sulfat gebundene zweiwertige Eisen wird durch den gelösten Sauerstoff im Abwasser oxydiert und in die dreiwertige Form überführt. Das autoxydierte Eisen bindet den gelösten Schwefelwasserstoff in Form von unlöslichem feindispersen Eisensulfid. Gleichzeitig wird ein Teil des im Abwasser gelösten Orthophosphates als Eisenphosphat gebunden.

Die Verweilzeit des Abwassers in diesem Beckenbereich ist so bemessen, daß vor Zuführung in den anaerob-anoxischen Beckenbereich als Voraussetzung für eine biologische Phosphoreliminierung der Schwefelwasserstoff abgebunden, das Eisen weitgehend oxydiert und der gelöste Sauerstoff aufgebraucht ist. Im weiteren erfolgt die biologische Phosphoreliminierung nach den bekannten Verfahrensschritten, wobei der erfindungsgemäße Schritt der H₂S-Eliminierung die Grundlage für die Erhöhung der Prozeßstabilität bildet. Es kann erforderlich werden, zur Einhaltung bestimmter Grenzwerte auch dem Belebungsbecken Eisen(II)-sulfat zuzugeben. In diesem Falle wird am Einlauf des tubularartigen Reaktors lediglich eine Teilmenge Eisen(II)-sulfat zudosiert, jedoch so viel, daß die Eliminierung von Schwefelwasserstoff erfolgt.

Als Variante kann auch außer am Einlauf des tubularartigen Reaktors zu Beginn der anaeroben Verfahrensstufe die Zugabe von Eisen(II)-sulfat als Teilmenge erforderlich werden. Damit wird das Wachstum unerwünschter Mikroorganismen, auf deren Auftreten unter dem Abschnitt „Charakteristik der bekannten Lösungen“ bereits hingewiesen wurde, sicher unterdrückt. Unter Berücksichtigung bisheriger Ausführungen kann letztendlich auch so verfahren werden, daß Teilmengen am Einlauf des tubularartigen Reaktors, zu Beginn der anaeroben Stufe und zu Beginn oder während der aeroben Behandlungsstufe zugegeben werden.

Durch die Erfindung wird der stark toxische Schwefelwasserstoff vollständig in eine physiologisch unbedenkliche Form überführt. Mit der Erhöhung der Prozeßstabilität des biologischen Verfahrens wird gleichzeitig eine Einsparung von Fällungsmitteln erreicht.

Für die schwefelwasserstoffnutzenden Mikroorganismen wird die Lebensgrundlage entzogen. Massenentwicklungen mit Einfluß auf die Trübe und den BSB des gereinigten Abwassers werden dadurch ausgeschlossen. Das gebildete Eisensulfid lagert sich an der Belebtschlammflocke an und kann mit dem Überschussschlamm aus der Anlage entfernt werden. Die Flocken sedimentieren auch besser.

Das durch Oxydation gebildete dreiwertige Eisen kann sofort in der meist mit Phosphaten angereicherten anaerob-anoxischen Stufe wirksam werden durch Bildung von Eisenphosphat.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel erläutert werden.

Nach der Vorklärung wird die dem Belebungsbecken zulaufende Abwassermenge von 1000 m³/h durch kurze und kräftige Belüftung mit etwa 4 g O₂/m³ angereichert. Das Abwasser gelangt nunmehr in einen tubularartigen Reaktor. An dessen Einlauf wird Eisensulfat in einer Menge von 60 g/m³ bzw. 60 kg/h kontinuierlich zudosiert. Das zweiwertige Eisen des Fällungsmittels wird innerhalb weniger Minuten in eine dreiwertige Form oxidiert. Der durch anaeroben Abbau organischer Stoffe im Kanalsystem und dem Vorklärbecken und der durch Reduzierung des mit dem Überschussschlamm in das Vorklärbecken gelangten Sulfats entstandene Schwefelwasserstoff wird durch oxidierte Eisenionen zu unlöslichem, feindispersen jedoch toxikologisch unbedenklichem Eisensulfid gebunden. Durch überschüssige Eisenionen wird ein Teil des im Abwasser gelösten Phosphats chemisch gebunden.

Nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes und dem vollständigen Verbrauch des gelösten Sauerstoffs sind die Voraussetzungen für eine stabile Phosphoreliminierung nach bekanntem Prozeßablauf gegeben. Gleichzeitig ist dadurch die Voraussetzung für das massenhafte Auftreten der den Schwefelwasserstoff nutzenden Mikroorganismen in dem Belebungsbecken nicht mehr gegeben. Bei Anlagen mit länger anhaltendem Sauerstoffmangel im Nachklärbecken kann in dieser Verfahrensstufe ebenfalls durch Sulfatreduktion Schwefelwasserstoff entstehen. Auch in den anaeroben und anoxischen Stufen ist dieser biochemische Prozeß zu erwarten. Der auf diese Weise gebildete Schwefelwasserstoff kann den biologischen

Eliminierungsprozeß nicht entsprechend stören, er kann jedoch eine Massenentwicklung schwefelwasserstoffnutzender Bakterien stimulieren. Es wird daher ein Teilstrom der Fällungschemikalie, z. B. 20 g/m^3 bzw. 20 kg/h , kontinuierlich in die anaerobe Stufe bzw. am Übergang von anaerob in die aerobe Stufe zudosiert. Auf diese Weise wird vor der aeroben Stufe sämtlicher Schwefelwasserstoff chemisch gebunden. Der als Eisensulfit gebundene Schwefelwasserstoff wird dem System mit dem Überschussschlamm entnommen.

Die verbesserte biologische Phosphoreliminierung macht einen insgesamt verringerten Fällungsmiteinsatz möglich und trägt auch zur Verringerung der Umweltbelastung bei. Der Fällungsmittelbedarf wird im Vergleich zur bisherigen Verfahrensvariante um mind. 20–30% vermindert.