



(19)

österreichisches
patentamt

(10)

AT 502 391 B1 2007-03-15

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer:

A 1550/2005

(51) Int. Cl.⁸: C02F 3/30 (2006.01)
C02F 03/00 (2006.01)

(22) Anmeldetag:

2005-09-20

(43) Veröffentlicht am:

2007-03-15

(56) Entgegenhaltungen:

GB 2333522A

(73) Patentanmelder:

UNIVERSITÄT INNSBRUCK INSTITUT
FÜR UMWELTTECHNIK
A-6020 INNSBRUCK (AT)

(72) Erfinder:

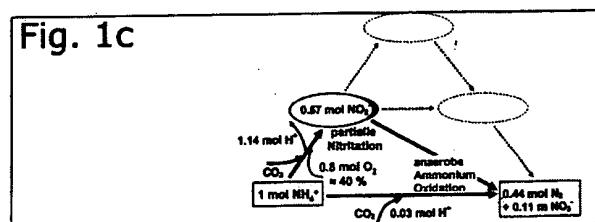
WETT BERNHARD DR.
INNSBRUCK (AT)

(54) VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON AMMONIUMHALTIGEM ABWASSER

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von ammoniumhaltigem Abwasser in einem Einschlamm-System in einem SBR-Reaktor, bei dem in einer ersten Reaktion Ammonium zu Nitrit umgesetzt wird und in einer parallel ablaufenden zweiten Reaktion Ammonium und Nitrit zu molekularem Stickstoff umgesetzt werden, wobei die Sauerstoffkonzentration im Reaktor auf einem niedrigen Niveau gehalten wird.

Ein robuster Verfahrensablauf wird dadurch erreicht, dass der pH-Wert des Systems durch Steuerung einer intermittierenden Belüftung auf einem Sollwert geregelt wird, wobei die Schwankungsbreite des pH-Werte maximal 0,05 und vorzugsweise maximal 0,02 beträgt, und dass die O₂-Konzentration in einem Bereich zwischen 0,2 und 0,4 mg/l vorzugsweise zwischen 0,25 und 0,35 mg/l gehalten wird.

Fig. 1c



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von ammoniumhaltigem Abwasser in einem Einschlamm-System in einem SBR-Reaktor, bei dem in einer ersten Reaktion Ammonium zu Nitrit umgesetzt wird und in einer parallel ablaufenden zweiten Reaktion Ammonium und Nitrit zu molekularem Stickstoff umgesetzt werden, wobei die Sauerstoffkonzentration im Reaktor auf einem niedrigen Niveau gehalten wird.

In herkömmlichen Kläranlagen wird Ammonium zu Stickstoff umgesetzt, indem zunächst zwei Oxidationsschritte durchgeführt werden, in denen Stickstoff zunächst zu Nitrit und im Anschluss daran zu Nitrat umgesetzt wird (Nitrifikation) und danach die erzeugten Nitrate in einem zweistufigen Reduktionsverfahren zunächst zu Nitrit und im Anschluss daran zu molekularem Stickstoff reduziert werden (Denitrifikation). Je nach Führung des Verfahrens können Nitrifikation und Denitrifikation zeitlich nacheinander im selben Reaktor durchgeführt werden oder in verschiedenen Reaktoren ablaufen.

Es ist bekannt, dass es energetisch günstiger ist, anstelle der vollständigen Nitrifikation und Denitrifikation einen Prozess einzusetzen, bei dem das zunächst erzeugte Nitrit nicht weiter zu Nitrat oxidiert wird, sondern direkt zu Stickstoff reduziert wird. Es laufen also Nitratation und Denitratation abwechselnd oder simultan ab. Die Schwierigkeit bei diesem energetisch günstigeren Stickstoffmetabolismus liegt in einer stabilen Unterdrückung des zweiten Oxidations schritts vom Nitrit zum Nitrat. Unter Bedingungen, wie sie in Kläranlagen zur Behandlung "normaler", d.h. kommunaler oder industrieller Abwässer vorliegen, weisen nitritoxidierende Mikroorganismen höhere Wachstums- und Umsatzraten auf als ammoniumoxidierende Mikroorganismen. Daher tritt das Zwischenprodukt Nitrit kaum auf. Allerdings sind hohe Temperaturen, hohe Ammoniak-Konzentrationen und niedrige Sauerstoff-Konzentrationen Einflussfaktoren zur Bevorzugung des ersten Oxidationsschrittes gegenüber dem zweiten. Solche Verfahren sind daher, ebenso wie das Verfahren der vorliegenden Erfindung, primär für die biologische Behandlung von stark ammoniumhaltigem Abwasser geeignet, also etwa Prozesswasser, Depo niersickerwasser oder Schweinegülle. Diese Abwässer weisen hohe Ammonium Konzentrationen auf und liegen im Allgemeinen bei relativ hohen Temperaturen vor.

In der EP 0 826 639 A ist ein Verfahren beschrieben, bei dem die zweite Oxidationsstufe weit gehend vermieden werden kann. Dabei wird in einem Chemostaten, das ist ein Reaktor ohne Schlammretention, das Schlammalter so eingestellt, dass sich die ammoniumoxidierenden Mikroorganismen noch etablieren können, während die nitritoxidierenden Mikroorganismen ausgeschwemmt werden.

Durch eine weitere Modifikation kann der oben beschriebene Prozess energetisch noch wesentlich günstiger gestaltet werden. Dabei wird ein Teil des Ammoniums zu Nitrit oxidiert und der übrige Teil des Ammoniums mit dem erzeugten Nitrit zu Stickstoff umgesetzt. Dieser Prozess wird in der Literatur auch als Anammox-Prozess bezeichnet.

Aus der US 6,383,390 ist ein Verfahren bekannt, das diesen energetisch günstigen Reaktions weg nützt. Dabei wird die partielle Nitritation in einem ersten Reaktor durchgeführt und im An schluss daran in einem zweiten Reaktor die Umsetzung zu Stickstoff mit den Anammox Mikroorganismen durchgeführt.

Aus der WO 00/05176 ist es auch bekannt, diese beiden Reaktionen simultan in einem Reaktor ablaufen zu lassen.

Sämtlichen bekannten Verfahren ist jedoch gemeinsam, dass eine zuverlässige großtechnische Umsetzung bisher nicht dokumentiert wurde. Die Ursache dafür liegt in der Tatsache, dass die anaerob Ammonium oxidierenden (bzw. autotroph Nitrit reduzierenden) Mikroorganismen schon durch relativ geringe Nitritkonzentration irreversibel gehemmt werden. Aufgrund der extrem geringen Wachstumsrate dieser Mikroorganismen können daher schon relativ geringfügige Schwankungen in den Reaktionsbedingungen zu schwerwiegenden Störungen des Prozesses

führen. Auch eine Absenkung des Sauerstoffgehaltes kann für sich allein genommen nicht zu einer Lösung dieser Probleme führen.

- Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass der pH-Wert des Systems durch Steuerung einer intermittierenden Belüftung auf einem Sollwert geregelt wird, wobei die Schwankungsbreite des pH-Wertes maximal 0,05 und vorzugsweise maximal 0,02 beträgt, und dass die O₂-Konzentration in einem Bereich zwischen 0,2 und 0,4 mg/l vorzugsweise zwischen 0,25 und 0,35 mg/l gehalten wird.
- Es ist an sich bekannt, dass der pH-Wert durch die Belüftung beeinflusst werden kann, das heißt, dass eine Regelung des pH-Wertes dadurch möglich ist, dass die Belüftung vom pH-Wert abhängig gemacht wird. Dies ist beispielsweise in der EP 0 872 451 B für ein gegenüber der Erfindung unterschiedliches Verfahren beschrieben.
- Wesentlich an der vorliegenden Erfindung ist jedoch die Erkenntnis, dass der pH-Wert auf einen extrem engen Bereich geregelt werden muss, gleichzeitig die Sauerstoffkonzentration auf einem eng definierten niederen Niveau gehalten werden muss und es darüber hinaus erforderlich ist, die Belüftung intermittierend zu gestalten. Dies bewirkt, dass während des Belüftungsintervalls eindeutig die Nitritbildung gegenüber der Nitritreduktion dominiert und während der Belüftungspause die Nitritreduktion vorherrscht. Da mit der Nitritbildung eine Freisetzung von H⁺ Ionen korrespondiert (Fig. 1c) und mit der Nitritreduktion eine H⁺ Bindung, kann über die Festlegung des pH-Steuerungsintervalls die maximale Nitritkonzentration im Reaktor vorgegeben werden. Die Wahl des niederen Sauerstoffgrenzwertes während des Belüftungsintervalls ermöglicht eine simultane Nitritreduktion und vermeidet damit zu häufiges Ein- und Ausschalten der Belüftung.

Überraschenderweise können unter den oben genannten Voraussetzungen besonders stabile Verfahrensbedingungen erreicht werden, mit denen Beeinträchtigungen durch die Hemmung der anaeroben Ammonium-Oxidierer durch Nitrit weitgehend ausgeschlossen werden können. Das System ist auch bei Schwankungen des Ammonium-Gehaltes im zugeführten Abwasser robust. Wie bereits oben ausgeführt, wird das Verfahren einstufig, also als Einschlamm-System in einer SBR-Anlage geführt. Im Vergleich zu einem herkömmlichen Nitritifikations/Denitrifikationsverfahren kann der Sauerstoffbedarf zur Umsetzung von Ammonium zu Stickstoff stoichiometrisch um 60% reduziert werden. Der Bedarf an organischem Kohlenstoff kann sogar um etwa 90% verringert werden.

Besonders hohe Umsatzraten können dadurch erreicht werden, dass der Sollwert des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Sauerstofftransfereffizienz OTE in einem Bereich liegt, der durch

$$pH_s = 7,55 - 3 * OTE / 100 \pm 0,05$$

definiert ist. Dabei wird die Sauerstofftransfereffizienz OTE in Prozent angegeben. Dieser Wert hängt beispielsweise von der Geometrie des verwendeten Reaktors ab und beträgt typischerweise für seichte Reaktoren etwa 10%. Nach der obigen Formel ergibt sich in einem solchen Fall ein optimaler Sollwert für den pH-Wert von 7,25 mit einer Schwankungsbreite von 0,1, das heißt, ein Intervall von 7,2 bis 7,3. Im Fall z.B. höherer Reaktoren kann OTE etwa 20% betragen. In diesem Fall liegt der optimale pH-Wert bei 6,95 mit der oben erwähnten Schwankungsbreite.

Aufgrund der beobachteten Schaumprobleme bei der Behandlung der hochkonzentrierten Abwässer hat es sich bei der Anwendung des gegenständlichen Verfahrens als günstig erwiesen, den Abwasserzulauf oberhalb des Wasserspiegels in konstanter Menge zuzuleiten und möglichst großflächig zu verteilen und damit den gebildeten Schaum niederzuspritzen. Dazu eignen sich Sprinkleranlagen oder eine Zulaufverteilung auf Auslaufdüsen oder Prallteller.

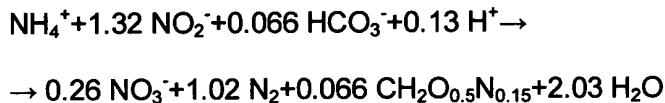
- Um eine stabile Population an langsam wachsenden anaeroben Ammonium-Oxidierern zu erhalten ist ein Schlammalter von mindestens 20 Tagen anzustreben. Dazu ist durch den Einsatz von Tauchwänden, Klappwehren, oberflächennahen Klarwasserabzügen oder Membranen eine ausreichende Schlammretention sicherzustellen. Gleichzeitig sollte jedoch die Schlamm-trockensubstanz nicht unnötig hoch ansteigen (möglichst nicht über 10 g TS/l), um einen signifikan-
5 kanten Abfall der Sauerstoffeintragseffizienz zu vermeiden. Das heißt, die Festlegung der Über-schussschlamm-Abzugsmenge (bzw. der Schlammabsetzdauer bei einem SBR ohne ÜS-Ab-zugseinrichtung) sollte auf ein Schlammalter von maximal 35 Tagen abzielen.
- 10 In der Folge wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen in Zusammenhang mit den beigefügten Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigen Fig. 1a, 1b, 1c Diagramme, die die Massenbilanz verschiedener Reinigungssysteme zeigen, Fig. 2 ein Diagramm, das die Effizienz des erfindungsgemäßen Verfahrens erklärt und
15 Fig. 3 ein Betriebsdiagramm, das die Verfahrensführung erklärt.

Fig. 1a zeigt einen herkömmlichen Nitrifikations/Denitrifikationsprozess, bei dem Ammonium, wie oben beschrieben, zunächst zu Nitrit und im Anschluss daran zu Nitrat oxidiert wird, welches über einen ersten Reduktionsschritt zu Nitrit und in einem zweiten Reduktionsschritt zu
20 Stickstoff reduziert wird. Es ist ersichtlich, dass pro mol verarbeitetes Ammonium 1,9 mol Sau-erstoff und eine erhebliche Menge an organischem Kohlenstoff erforderlich sind.

Fig. 1b zeigt ein Verfahren, bei dem die Bildung von Nitrat unterdrückt wird, so dass sich die erforderliche Sauerstoffmenge auf 1,4 mol Sauerstoff pro mol Ammonium beschränkt. Auch der
25 Kohlenstoffeinsatz ist gegenüber dem Verfahren nach Fig. 1a verringert.

Fig. 1c zeigt die Reaktion, die dem erfindungsgemäßen Verfahren zu Grunde liegt. Bei diesem Verfahren erfolgt eine nur teilweise Nitritation parallel zur autotrophen Reduktion des gebildeten Nitrits. Der Sauerstoffbedarf sinkt auf ca. 0,8 mol Sauerstoff pro mol Ammonium. Dieser Pro-
30 zess erfolgt dabei unter Einbeziehung unvermeidbarer Nebenreaktionen summarisch nach der folgenden Reaktionsgleichung:



Gemäß dieser Reaktionsgleichung benötigt die anaerobe autotrophe Ammonium-Oxidation mit Nitrit eine vorangehende aerobe autotrophe Oxidation von mindestens 57% des Gesamtammoniums, um dieses zu entfernen. Die Schwierigkeit bei der Entwicklung des bestehenden Sys-
40 tems lag im Übergang von einem bekannten und weithin eingesetzten Nitritations/ Denitritationssystem, also einem System, das im Wesentlichen die Zugabe von organischem Kohlenstoff benötigt, und mit heterotropher Biomasse arbeitet zu einem System mit langsam wachsender autotropher Biomasse. Bei der Entwicklung des Systems wurde schrittweise ein mehrstufiger Übergang vom Labormaßstab zum großtechnischen Maßstab durchgeführt. Aus-
45 gehend von 4 Liter Inoculum aus einer Pilotanlage wurde ein 300 Liter Reaktor beimpft. Danach wurde die Reaktorgröße in Schritten von ein bis zwei Größenordnungen auf letztlich 500 m³ vergrößert. Bei jedem Schritt war die Anreicherung der Biomasse ein empfindlicher Vorgang, bis ein robuster Prozess nach Erreichen einer kritischen Masse erreicht worden ist, die dann als Inoculum für den nächsten Reaktor gedient hat.

50 Fig. 2 zeigt ein Diagramm, bei dem über einer Zeitachse die pro Tag umgesetzte Ammonium-menge in Kilogramm Stickstoff pro Tag aufgetragen ist. Gleichzeitig ist der spezifische Energie-einsatz in Kilowatt-Stunden pro Kilogramm Stickstoff aufgetragen.

55 Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass in einer ersten Zeitperiode zwischen 11. November

2003 und 15. Mai 2004, also in einer Periode vor der Inoculation des Systems die pro Tag umgesetzte Ammoniummenge in der Mehrzahl der Tage zwischen 200 und 300 kg Stickstoff gelegen ist. Der spezifische Energieeinsatz in dieser Periode mit Nitritation/Denitritation (Fig. 1b) hat im Mittel 2,2 kWh/kg Stickstoff betragen. In der rechten Hälfte des Diagramms ist über einen Zeitraum zwischen 16. Juli 2004 und 18. Jänner 2005 der Verlauf der Messwerte nach der Inoculation aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass der Ammoniumumsatz von einem anfänglich sehr niedrigen Wert wieder auf 250 kg Stickstoff pro Tag angestiegen ist. Gleichzeitig ist der Energieeinsatz pro Tag von anfänglich hohen Werten auf einen Wert von letztlich 0,79 kWh/kg Stickstoff abgesunken. Der Energieeinsatz ist somit auf ca. ein Drittel des 10 sprünglichen Wertes zurückgegangen.

Fig. 3 zeigt ein Diagramm, in dem verschiedene Betriebsparameter über einen Zeitraum von 24 Stunden aufgetragen sind. Übereinander sind von unten zunächst der pH-Wert, dann der Prozesswasserzulauf in l/s, darüber die gespeicherte Prozesswassermenge in m³, darüber die Füllhöhe im Reaktor in mm und darüber die Sauerstoffkonzentration in mg/l aufgetragen. Der Prozessablauf untergliedert sich in 3 SBR-Zyklen von je 8 Stunden. Während der 6-stündigen Belüftungsphase erfolgt ein konstanter Prozesswasserzulauf mit einem kontinuierlichen Anstieg des Wasserspiegels. Die einzelnen Belüftungsintervalle erfolgen in einem pH-Intervall von 0,01 zwischen dem oberen und unteren Sollwert. Die tatsächlichen Schwankungen des pH-Werts sind aufgrund von Träigkeitseffekten etwas größer. Nach der Belüftungsphase wird Schlamm abgesetzt und anschließend das Klarwasser bis zum Ausgangswasserspiegel abgezogen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, Abwässer mit hohen Ammonium-Konzentrationen mit extrem niedrigem Ressourceneinsatz zu behandeln und dabei einen robusten und stabilen Betrieb herzustellen.

Patentansprüche:

- 30 1. Verfahren zur Behandlung von ammoniumhaltigem Abwasser in einem Einschlamm-System in einem SBR-Reaktor, bei dem in einer ersten Reaktion Ammonium zu Nitrit umgesetzt wird und in einer parallel ablaufenden zweiten Reaktion Ammonium und Nitrit zu molekularem Stickstoff umgesetzt werden, wobei die Sauerstoffkonzentration im Reaktor auf einem niedrigen Niveau gehalten wird, *dadurch gekennzeichnet*, dass der pH-Wert des Systems durch Steuerung einer intermittierenden Belüftung auf einem Sollwert geregelt wird, wobei die Schwankungsbreite des pH-Werte maximal 0,05 und vorzugsweise maximal 0,02 beträgt, und dass die O₂-Konzentration in einem Bereich zwischen 0,2 und 0,4 mg/l vorzugsweise zwischen 0,25 und 0,35 mg/l gehalten wird.
- 40 2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Sollwert des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Sauerstofftransfereffizienz OTE in einem Bereich liegt, der durch

$$pH_S = 7,55 - 3 * OTE / 100 \pm 0,05$$

- 45 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Abwasserzulauf über den Wasserspiegel während der Belüftungsphase konstant zugeleitet und möglichst großflächig verteilt wird.
- 50 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Schlamalter auf einen Wert von mindestens 20 Tagen und höchstens 35 Tagen eingestellt wird.



Fig. 1a

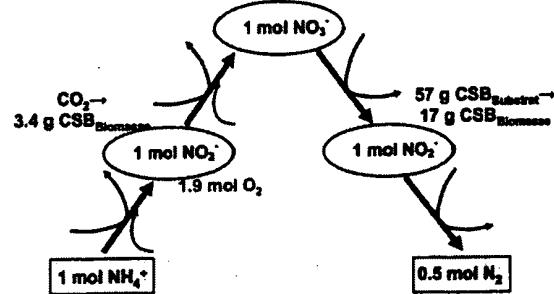


Fig. 1b

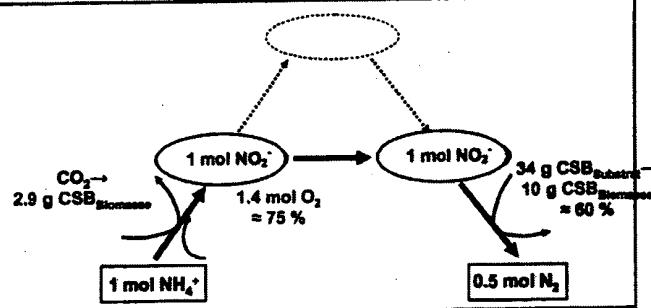
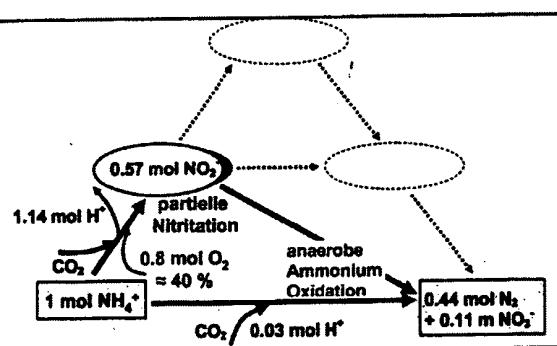


Fig. 1c



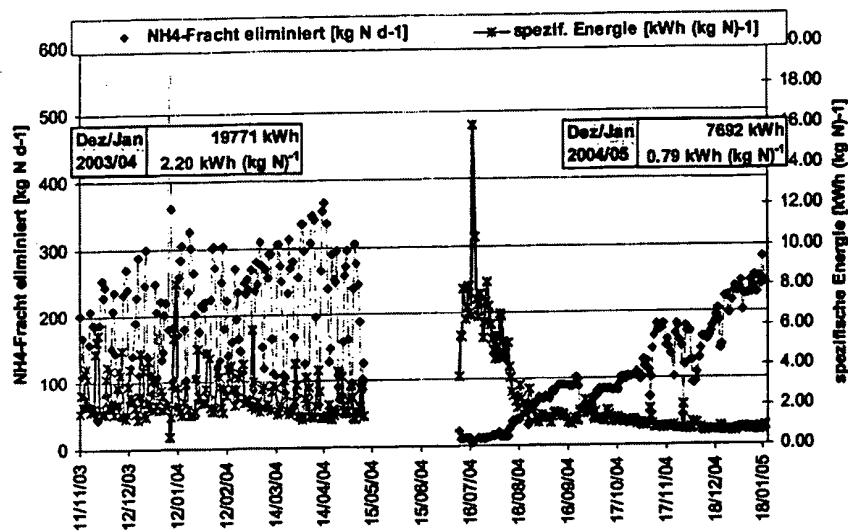


Fig. 2

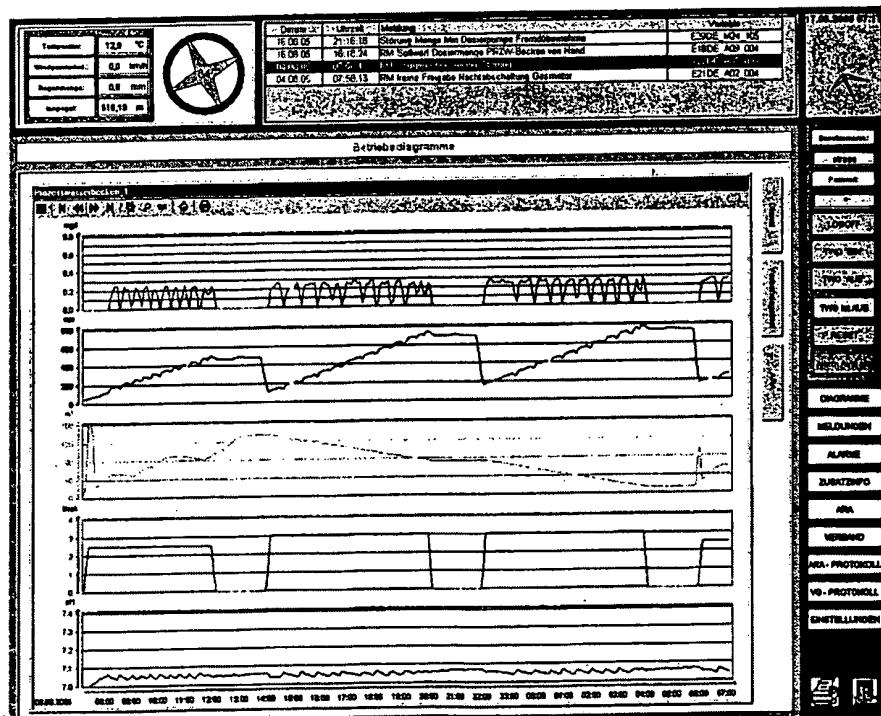


Fig. 3