
Octrooi



[10] A **Terinzagelegging** [11] **7802124**

Nederland

[19] NL

[54] **Werkwijze ter verwijdering van organische stoffen en stikstofverbindingen uit afvalwater.**

[51] Int.Cl²: C02C1/17.

[71] Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.

[74] Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
Geleen.

[21] Aanvraag Nr. 7802124.

[22] Ingediend 25 februari 1978.

[32] Voorrang vanaf 2 maart 1977.

[33] Land van voorrang: Nederland (NL).

[31] Nummer van de voorrangsaanvraag: 7702236.

[23] --

[61] --

[62] --

[43] Ter inzage gelegd 5 september 1978.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

uitvinders:

Abraham Klapwijk te Wageningen
Gatze Lettinga te Ede

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter verwijdering van organische stoffen en stikstofverbindingen uit afvalwater met behulp van microorganismen, waarbij te behandelen afvalwater continu achtereenvolgens door een denitrificatiezone en een nitrificatiezone wordt geleid, een gedeelte van de uit de nitrificatiezone tredende vloeistof naar de denitrificatiezone wordt teruggeleid en het overige wordt afgevoerd.

Een dergelijke werkwijze is beschreven in het Engelse octrooischrift 1438697. Blijkens deze octrooiaanvraag was het bekend dat huishoudelijk afvalwater van ammoniumstikstof kan worden bevrijd door deze ammoniumstikstof met behulp van nitrificerende micro-organismen in biologisch actief slib met moleculaire zuurstof tot nitraatstikstof te oxyderen en deze met behulp van denitrificerende microorganismen tot moleculair stikstof te reduceren. Hierbij wordt ook eventueel reeds in het afvalwater aanwezige nitraatstikstof verwijderd, inclusief nitrietstikstof.

In deze aanvraag worden ammoniak, ammoniumionen en verbindingen, die in de loop van het proces ammoniak of ammoniumionen geven samengevat onder de term "ammoniumstikstof" en zullen nitraationen en nitrietionen worden samengevat onder de term "nitraatstikstof".

Voor de tweede trap van deze bekende werkwijzen, de denitrificatie, is een zuurstofacceptor nodig, waarvoor bijvoorbeeld een oxydeerbare organische stof, zoals methanol, kan dienen. Een bruikbare oxydeerbare organische stof is doorgaans ook in het te behandelen afvalwater aanwezig, maar slechts een klein gedeelte van deze oxydeerbare organische stof uit het afvalwater kan de tweede trap van het zuiveringsproces bereiken, daar in de nitrificatiestap het gehalte aan organische stof door biologische oxidatie met behulp van zuurstof uit de lucht reeds verregaand wordt gereduceerd.

In het Engelse octrooi is nu voorgesteld de volgorde van de behandeling om te keren en het afvalwater derhalve eerst aan een denitrificatie en vervolgens aan een nitrificatie te onderwerpen. Het voornaamste voordeel van deze werkwijze is, dat de voor de denitrificatie benodigde zuurstofacceptor door het te behandelen afvalwater wordt geleverd in de vorm van de daarin aanwezige oxydeerbare organische stoffen. Omdat de uit de nitrificatiezone tredende vloeistof niet vrij is van nitraat, wordt meer dan 50 % van die vloeistof teruggeleid naar de denitrificatiezone om het nitraatgehalte van de afgevoerde vloeistof te verlagen.

7802124

In de denitrificatiezone, die bij de bekende werkwijze als eerste behandelingszone wordt toegepast, wordt nitraatstikstof tot moleculaire stikstof gereduceerd en worden de organische verontreinigingen geoxideerd.

Voor deze oxidatie van de aangevoerde organische stoffen is een
5 bepaalde hoeveelheid nitraat nodig. Wanneer er relatief weinig stikstofverbindingen in het afvalwater aanwezig zijn, zoals bij huishoudelijk afvalwater het geval is, zal de aanvoer van nitraat naar de denitrificatiezone onvoldoende zijn voor de oxidatie van de aangevoerde organische verontreinigingen. Hierdoor gaan er processen optreden, zoals ophoping van organisch materiaal in het slib,
10 waardoor bacterie-groei in een minder gewenste richting optreedt en andere ongewenste anaerobe processen, die de slibkwaliteit, met name wat betreft de bezinkeigenschappen, nadelig beïnvloeden. Dit betekent dat de concentratie gesuspendeerd slib in het systeem klein is en er een grote reactor nodig is. Bovendien heeft dit tot gevolg dat de nabezinking aanzienlijk groter
15 gedimensioneerd moet worden omdat de bezinksnelheid lager is, terwijl dit slib bij verdere verwerking, zoals drogen, mogelijk problemen kan geven.

Gevonden werd nu, dat men dit nadeel kan opheffen, door niet al het te behandelen afvalwater aan de denitrificatiezone, doch een gedeelte daarvan rechtstreeks aan de nitrificatiezone toe te voeren. Het voordeel van deze
20 maatregel is, dat de denitrificatiezone met een geringere hoeveelheid organische stoffen wordt belast, terwijl de toevoer van nitraat aan de denitrificatiezone, die nodig is voor een optimale verwijdering van de oxydeerbare organische stoffen, volledig in de hand kan worden gehouden.

Bij voorkeur wordt bij de werkwijzen volgens de uitvinding de
25 verhouding van de afvalwaterstroom die in de denitrificatiezone wordt geleid tot de afvalwaterstroom die naar de nitrificatiezone wordt geleid, alsmede de grootte van het gedeelte van de uit de nitrificatiezone stromende vloeistof dat naar de denitrificatiezone wordt teruggeleid zodanig geregeld, dat in de uit de denitrificatiezone stromende vloeistof steeds nitraat aanwezig is. Bij
30 voorkeur is dit nitraatgehalte ten minste 0,5 mg per liter, berekend als stikstof. Als dit nitraatgehalte lager is, of als helemaal geen nitraat in de uit de denitrificatiezone stromende vloeistof aanwezig is, treden de problemen op met betrekking tot de slibkwaliteit, welke bij de bespreking van de stand van de techniek vermeld zijn.

35 Volgens de uitvinding wordt ten minste 25 % van de uit de nitrificatiezone afgevoerde vloeistof naar de denitrificatiezone teruggeleid; de juiste hoeveelheid is echter afhankelijk van de samenstelling van het afvalwater.

7802124

De werkwijze volgens de uitvinding is bij uitstek geschikt voor het zuiveren van afvalwater waarin de verhouding van het aanwezige organische materiaal (uitgedrukt als CZV, bepaald volgens de bichromaatmethode, in mg/lit.) tot de totale hoeveelheid stikstof (mg/lit.) tenminste 3 bedraagt. Bij lagere
5 waarden dan 3 doen zich in het algemeen bij de bekende werkwijze geen problemen voor met de slibkwaliteit, zodat de werkwijze volgens de uitvinding dan geen extra voordelen biedt.

Bij waarden gelegen tussen ongeveer 3 en 7, is het afhankelijk van de samenstelling van het afvalwater, of de bekende werkwijze nog toegepast kan
10 worden. Bij de zuivering van afvalwater, dat als organische component hoofdzakelijk foezelolie of verwante stoffen bevat, moet men reeds bij een waarde van ca. 3 de werkwijze volgens de uitvinding toepassen, terwijl bij bepaalde typen huishoudelijk afvalwater dat pas bij 6-7 noodzakelijk is. De bekende werkwijze is bij een verhouding hoger dan 7 meestal niet meer toepasbaar.

Bij voorkeur voert men bij de werkwijze volgens de uitvinding de
15 denitrificatie uit in een opwaarts stromende reactor. Een dergelijke reactor is beschreven in Water Research 9 (1975), blz. 95-101. Het voordeel van een dergelijke reactor is dat daarin een zeer hoge concentratie aan actief slib kan worden gehandhaafd, waardoor het reactorvolume aanmerkelijk kan worden
20 verkleind, terwijl toch de vereiste zuiveringsgraad behaald wordt. Dit slib is niet op een drager aangebracht. Afhankelijk van het type afvalwater kan men hierbij slib concentraties van 20-70 gram droge stof per liter bereiken, tegenover ongeveer 4 gram droge stof per liter bij een conventionele installatie.

De toepassing van een opwaarts doorstroomde reactor vereist wel dat
25 de zuivering uitgevoerd wordt met een twee slib soorten systeem. Maar aangezien in de opwaarts doorstroomde reactor een zeer goed bezinkend slib ontstaat, dat zelfs bij oppervlaktelnelheden van 1-3 m/h (afhankelijk van het type afvalwater) niet met het water uit de denitrificatiezone wordt afgevoerd, heeft dit nagenoeg geen consequenties voor de slibverwerking. Het is wel noodzakelijk, dat de uit
30 de nitrificatie afkomstige retourstroom van slib bevrijd wordt, voordat de vloeistof naar de denitrificatie gevoerd wordt.

In de opwaarts doorstroomde reactor wordt tijdens de zuivering van afvalwater ook slib gevormd. Dit slib kan men periodiek of continu afvoeren uit de reactor. Zoals hierboven al is opgemerkt heeft dit slib zeer goede bezink-
35 eigenschappen, zodat voor dit slib geen speciale bezinkinstallatie nodig is, maar volstaan kan worden met een eenvoudige vloeistof/vastestof afscheider, zoals een filtratie-eenheid of een zeefbocht.

7802124

Deze voorkeursuitvoering van de werkwijze volgens de uitvinding heeft het grote voordeel, dat het mogelijk is met eenvoudige middelen een bestaande biologische zuiveringsinstallatie, zoals een oxidatiesloot, oxidatiebed e.d. aan te passen aan veranderde eisen of omstandigheden, zodat naast organische
5 materiaal ook stikstofverbindingen uit het afvalwater verwijderd kunnen worden. Er hoeft slechts één, betrekkelijk kleine, opwaarts doorstroomde reactor bij een bestaande installatie geplaatst te worden om dit doel te bereiken.

Bij voorkeur zorgt men er voor dat de vloeistof in de opwaarts doorstroomde reactor een pH van 8 of hoger heeft. Hierdoor precipiteren fosfaten
10 en eventueel zware metalen en wordt het gehalte daarvan in het afvalwater verlaagd. De pH in de denitrificatiezone kan gemakkelijk geregeld worden door dosering van alkali in de uit de nitrificatiezone afkomstige retourstroom.

Bij voorkeur past men twee of meer in serie geschakelde opwaarts doorstroomde denitrificatiereactoren toe, waardoor het mogelijk is het gehalte
15 aan fosfaten tot een lage concentratie terug te brengen.

De vloeistof, die uit de nitrificatiereactor wordt afgevoerd, zal altijd enig nitraat bevatten. Wanneer het nitraatgehalte zo hoog is, dat directe lozing van het water bezwaarlijk is, kan dit water nog in een extra denitrificatiezone worden behandeld, die relatief klein kan zijn, omdat deze
20 slechts de netto vloeistofstroom te verwerken heeft. Wanneer het aan deze denitrificatiereactor toegevoerde water te weinig oxydeerbare organische stof bevat, kan een zuurstofacceptor worden toegevoegd, die uiteraard zo weinig mogelijk ammoniumstikstof moet bevatten.

Een andere mogelijkheid voor het omlaag brengen van het stikstofgehalte
25 van de uit de nitrificatiereactor stromende vloeistof is het behandelen van deze stroom (d.w.z. het gedeelte, dat na het passeren van een slibafscheider niet teruggeleid wordt naar de denitrificatiezone) in een alternerend beluchte reactor. De zuurstofacceptor mag dan ook ammoniumstikstof bevatten. Deze zuurstofacceptor wordt bij voorkeur in de anaerobe periode aangevoerd. Voor het
30 verder omlaag brengen van het ammoniumstikstofgehalte kan vóór de slibafscheider van de alternerend beluchte reactor een zone met continue beluchting geplaatst worden.

Een volgende mogelijkheid voor het omlaag brengen van het stikstof-
gehalte van de uit de nitrificatiereactor stromende vloeistof is het alternerend
35 beluchten van de nitrificatiereactor. Hierdoor is het mogelijk het denitrificatie-
proces ook in deze reactor te laten plaatsvinden. In de aerobe periode wordt

ammoniumstikstof genitrificeerd en in de anaerobe periode wordt nitraat gedenitrificeerd. Zo nodig kan de ammoniumconcentratie zover mogelijk omlaag gebracht worden door tussen de alternerend beluchte nitrificatiereactor en de daaropvolgende slibafscheider een beluchte reactor te plaatsen.

5 Ook kan men twee alternerend beluchte nitrificatiereactoren naast elkaar bedrijven, waarbij de ene niet belucht is wanneer de andere belucht wordt. Het ruwe afvalwater wordt bij voorkeur aangevoerd in de niet beluchte reactor en het gedenitrificeerde water bij voorkeur in de beluchte reactor.

10 Indien het afvalwater van zichzelf onvoldoende organische stoffen voor het denitrificatieproces bezit, kan men aan de denitrificatiereactor water met een verhoudingsgewijs hogere C/N-verhouding doseren. Dit kan men ook in de nitrificatiereactor of in beide reactoren doen. Hierdoor kan onder alle omstandigheden een vergaande elimineratie van organische stoffen en van stikstof worden verkregen.

15 Zoals reeds opgemerkt verdient het de voorkeur om als denitrificatiezone een opwaarts doorstroomde reactor met gesuspendeerd slib toe te passen. Als nitrificatiezone heeft men een dergelijke voorkeur niet. Men kan hierbij elk gangbaar nitrificatiesysteem toepassen zoals gesuspendeerd slib, al dan niet in een opwaarts doorstroomde reactor, of slib op een drager, bijvoorbeeld een
20 oxidatiebed of een kolom met een gepakt bed.

De onderhavige werkwijze wordt toegelicht aan de hand van de tekeningen, waarin enige uitvoeringsvormen van de onderhavige werkwijze schematisch zijn toegelicht.

Bij de in fig. 1 schematisch weergegeven werkwijze stroomt een deel
25 van het te zuiveren afvalwater (1) naar de denitrificatiereactor (2). Het gedenitrificeerde water stroomt via leiding (3) naar nitrificatiereactor (4), waar ook het overige gedeelte van het ruwe afvalwater (5) toegevoerd wordt. Het genitrificeerde water (6) stroomt naar een slibafscheider (7). Het afgescheiden
30 slib stroomt (via 8) terug naar de denitrificatiereactor (2) en het van slib ontdane water wordt afgevoerd. Via leiding (21) wordt overtollig slib afgevoerd. Via leiding (10) wordt een gedeelte van het genitrificeerde water uit de nitrificatiereactor (4) naar denitrificatiereactor (2) gerecirculeerd. De
35 verhouding tussen de afvalwaterstromen (1) en (5) wordt geregeld op basis van het nitraatgehalte in leiding (3). Leiding (10) kan eventueel weggelaten worden. In dat geval moet er voor gezorgd worden dat via leiding (8) voldoende nitraat teruggevoerd wordt om de nitraatbehoefte in de denitrificatiezone (2) te dekken.

In fig. 2 is de toepassing van een opwaarts doorstroomde denitrificatiereactor (2) toegelicht. In leiding (3) kan eventueel een slibafscheider worden opgenomen, waarbij het afgescheiden slib naar reactor (2) wordt teruggeleid. Via leiding (22) voert men overtollig slib uit de reactor af. Het uit nitrificatiereactor (4) via leiding (6) afgevoerd water wordt in slibafscheider (7) van slib ontdaan, welk slib via leiding (12) naar reactor (4) wordt teruggeleid. Via leiding (11) wordt genitrificeerd en van slib ontdaan water teruggeleid naar denitrificatiereactor (2).

Fig. 3 illustreert een uitvoeringsvorm, waarmee een verdere verlaging van het nitraatgehalte van het volgens de werkwijzen van fig. 2 gezuiverde water kan worden bereikt. Via leiding (9) stroomt genitrificeerd water naar een alternerend beluchte reactor (14). Via leiding (13) wordt een deel van het ruwe afvalwater aangevoerd. Het slibwatermengsel stroomt van (14) naar een continu beluchte zone (15) en gaat vervolgens naar een slibafscheider (16). Het slib wordt via leiding (17) teruggevoerd naar reactor (14) terwijl via leiding (23) overtollig slib afgevoerd wordt.

In fig. 4 is een modificatie van de werkwijze volgens fig. 2 weergegeven, waarbij de nitrificatiereactor (4) alternerend wordt belucht. Voor het verder omlaag brengen van het gehalte aan ammoniumstikstof kan in reactor (19) een extra beluchting plaatsvinden.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt aan de hand van de volgende voorbeelden nader verduidelijkt.

Voorbeeld 1

Aan de installatie volgens het schema van fig. 2 werd via leidingen (1) en (5) huishoudelijk afvalwater toegevoerd, dat 55 mg ammoniumstikstof (berekend als stikstof), geen nitraatstikstof, en organische stoffen in een concentratie van 500 mg per liter bevatte. Het gehalte aan organische stoffen is berekend als chemische zuurstofverbruiker (CZV; dichromaatmethode). De slibconcentratie in de opwaarts doorstroomde reactor (2) was 20 mg per liter. In leiding (1) werd 40 % van het afvalwater en in leiding (5) 60 % van het afvalwater aangevoerd. De verblijftijd van het afvalwater in de opwaarts doorstroomde reactor (2) bedroeg 1,2 uur. Het gedenitrificeerde water in leiding (3) bevatte 4,5 mg ammoniumstikstof per liter, minder dan 1 mg nitraat-stikstof per liter en 65 mg CZV per liter.

In nitrificatiereactor (4) bedroeg de verblijftijd van het rechtstreeks via leiding (5) toegevoerde ruwe afvalwater 12 uren. Het via leiding (9)

78 02 124

afgevoerde water bevatte 11 mg nitraatstikstof per liter, minder dan 1 mg ammoniumstikstof per liter en 50 mg CZV per liter. Van de uit slibafscheider (7) tredende stroom vloeistof werd 80 % via leiding (11) naar reactor (2) gerecirculeerd. Voor de verwijdering van organische stof bedroeg het rendement dus 87 % en voor stikstof ca. 90 %.

Voorbeeld 2

De werkwijze van voorbeeld 1 werd herhaald, met dit verschil dat er volgens het schema van fig. 3 achter de installatie van fig. 2 een alternerend beluchte zone (14) geplaatst werd. Hieraan werd 10 % van het ruwe afvalwater toegevoerd via leiding (13). Via leiding (5) stroomde 50 % van het afvalwater en via leiding (1) weer 40 %. In de afvoerleiding (18) was 50 mg CZV per liter, 2 mg nitraatstikstof en 1 mg ammoniumstikstof per liter aanwezig. Het rendement bedroeg voor organische stoffen 90 % en voor stikstof 95 %.

Voorbeeld 3 en vergelijkingsvoorbeeld

De werkwijze volgens voorbeeld 1 werd herhaald waarbij alleen de bezinkeigenschappen van het slib in de denitrificatiezone beoordeeld werd. Dit gebeurde aan de hand van de slibvolume index (SVI). Dat is het volume dat een waterige slibsuspensie welke 1 gram droge stof bevat, inneemt na 30 minuten bezinken (in ml).

Bij toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding, dat wil zeggen dat de te zuiveren vloeistof zodanig over denitrificatie en nitrificatie verdeeld was, dat het effluent van de denitrificatie nitraat bevatte, lag de SVI tussen 35 en 90 ml/g DS. Bij volledige toevoer van het te zuiveren water aan de denitrificatiezone, dat wil zeggen bij de werkwijze volgens de stand van de techniek, bedroeg de SVI ongeveer 215 ml/g DS, hetgeen een extra bezinking nodig maakte.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze ter verwijdering van organische stoffen en stikstofverbindingen uit afvalwater met behulp van microorganismen, waarbij te behandelen afvalwater continu achtereenvolgens door een denitrificatiezone en een nitrificatiezone wordt geleid, een gedeelte van de uit de nitrificatiezone
5 tredende vloeistof naar de denitrificatiezone wordt teruggeleid en het overige wordt afgevoerd, met het kenmerk, dat een deel van het te behandelen afvalwater rechtstreeks aan de nitrificatiezone wordt toegevoerd.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de verhouding van het debiet van de afvalwaterstroom die in de denitrificatiezone wordt geleid
10 tot het debiet van de afvalwaterstroom die naar de nitrificatiezone wordt geleid, alsmede de grootte van het gedeelte van de uit de nitrificatiezone stromende vloeistof dat naar de denitrificatiezone wordt teruggeleid zodanig worden geregeld, dat in de uit de denitrificatiezone stromende vloeistof nitraat aanwezig is.
- 15 3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het nitraatgehalte van de uit de denitrificatiezone stromende vloeistof ten minste 0,5 mg per liter is.
4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat ten minste 25 % van de uit de nitrificatiezone afgevoerde vloeistof naar de denitrificatie-
20 zone wordt teruggeleid.
5. Werkwijze volgens conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de denitrificatie wordt uitgevoerd in een opwaarts doorstroomde reactor.
6. Werkwijze volgens conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de denitrificatie wordt uitgevoerd in twee of meer in serie geschakelde opwaarts doorstroomde
25 reactoren.
7. Werkwijze volgens conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de pH in de opwaarts doorstroomde reactor(en) op 8,0 m of hoger gehouden worden.
8. Werkwijze volgens conclusies 1-7, met het kenmerk, dat de uit de nitrificatie-
30 zone stromende vloeistof, nadat het slib daaruit afgescheiden is en een deel gerecirculeerd is naar de denitrificatiezone, behandeld wordt in een alternierend beluchte zone waaraan een deel van het ruwe afvalwater toegevoerd wordt.

7802124

9. Werkwijze volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de nitrificatiezone alternerend wordt belucht.
10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de nitrificatiezone bestaat uit twee parallel geschakelde nitrificatiereactoren, die beide
5 alternerend worden belucht en wel zodanig, dat wanneer de ene wordt belucht de andere niet belucht wordt.
11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de stroom ruw afvalwater wordt toegevoerd aan de niet beluchte reactor.
12. Werkwijze volgens conclusies 1-7, met het kenmerk, dat de uit de nitrificatie-
10 zone stromende vloeistof, voordat het slib daaruit afgescheiden is wordt onderworpen aan een extra beluchtingstrap.
13. Werkwijze volgens conclusie 1, zoals in hoofdzaak beschreven en toegelicht aan de hand van de voorbeelden I-III en de figuren.

7802124

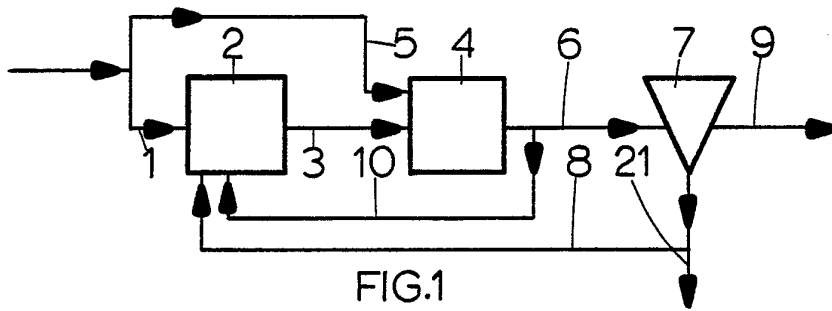


FIG.1

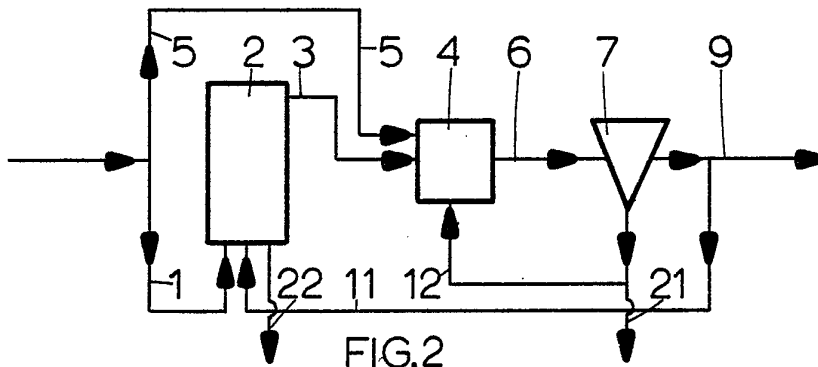


FIG.2

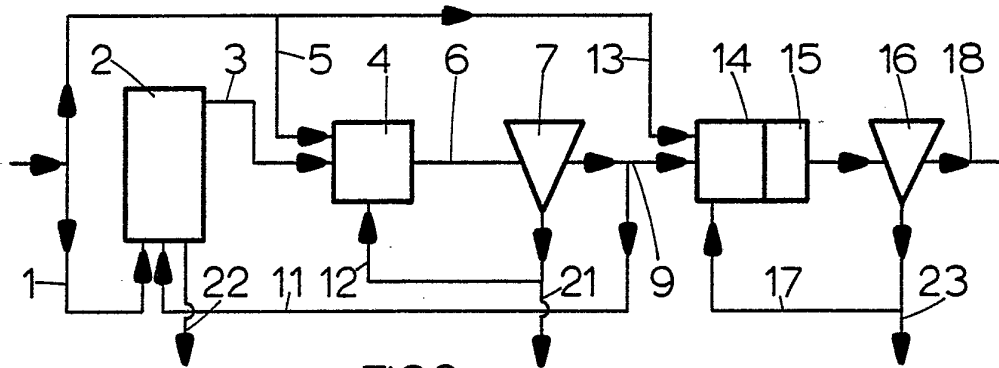


FIG.3

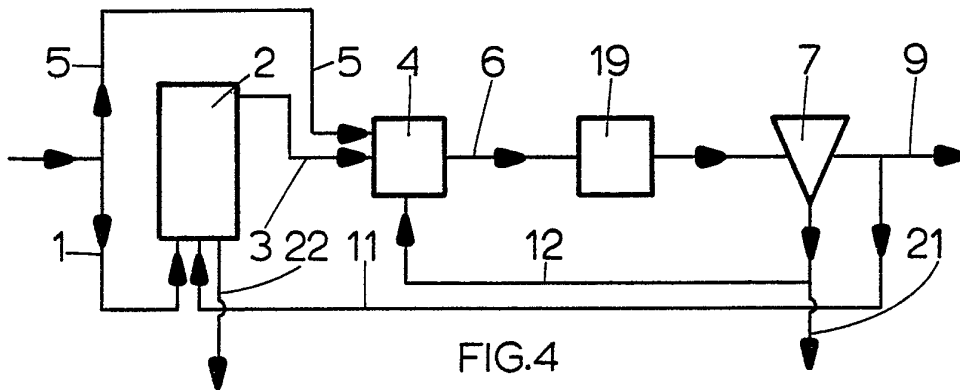


FIG.4

7802124