



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 685 198 A5

(51) Int. Cl.⁶: C 02 F 3/00
C 01 F 11/18
C 01 D 7/07

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 3738/91

(22) Anmeldungsdatum: 17.12.1991

(30) Priorität(en): 30.01.1991 DE 4102685

(24) Patent erteilt: 28.04.1995

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 28.04.1995

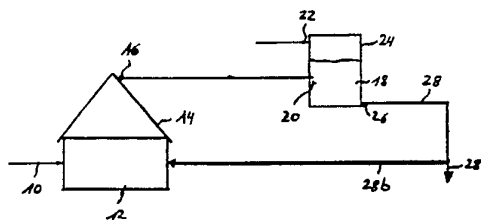
(73) Inhaber:
Envicon Klärtechnik Verwaltungsgesellschaft mbH,
Dinslaken (DE)

(72) Erfinder:
Pape, Stefan, Recklinghausen (DE)
Schulz, Judith, Duisburg 18 (DE)
Mackowiak, Jerzy, Bochum (DE)

(74) Vertreter:
Hans Rudolf Gachnang, Frauenfeld

(54) Verfahren und Vorrichtung zur biologischen Reinigung von Abwässern.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur biologischen Reinigung von Abwässern, bei dem freiwerdendes und aus dem Abwasser austretendes CO₂ aufgefangen und mit einem Alkali- und/oder Erdalkalioxid und/oder -hydroxid zu Alkali- und/oder Erdalkalicarbonat gebunden wird. Eine zugehörige Vorrichtung ist durch mindestens eine biologische Stufe zur Abwasserreinigung gekennzeichnet, in der das zuvor aufgefangene gasförmige CO₂ mit Alkali- und/oder Erdalkalioxid und/oder -hydroxid unter Bildung entsprechender Carbonate zur Reaktion bringbar ist, wobei die Abwasser-Reinigungsanlage (12) ganz oder teilweise von einem Dach (14) überdeckt ist, von dem aus eine Gasleitung für das aufgefangene CO₂ zur Reaktionskammer (24) verläuft.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur biologischen Reinigung von Abwässern. Dabei umfasst die Erfindung alle Arten der biologischen Abwasserreinigung, also zum Beispiel anaerobe Verfahren ebenso wie aerobe Verfahren und erstreckt sich gleichermassen zum Beispiel auf Festbettreaktoren oder Belebungsbecken.

In der Abwassertechnik ist es generell das Ziel, einen möglichst grossen Teil organischer Inhaltsstoffe des Abwassers in mineralische Endprodukte wie CO_2 und H_2O zu überführen. Beim Abbau organischer Substanzen werden die energiereichen, hochmolekularen Produkte umgesetzt.

Bei der aeroben Wasserreinigung werden die organischen Stoffe von den aeroben Bakterien durch Stoffwechselschritte bis zu den genannten anorganischen Endprodukten CO_2 und H_2O veratmet (oxidiert). Dabei werden etwa 50% des im Abwasser vorhandenen Kohlenstoffs zu CO_2 umgesetzt, das als Abluft anfällt. Die andere Hälfte des Kohlenstoffs bleibt in organischer Form im Klärschlamm.

Unter anaeroben Bedingungen werden die hochmolekularen organischen Substanzen des Abwassers überwiegend vergoren und nicht veratmet. Organische Stoffe werden dabei nur bis zu Zwischenprodukten wie Säuren und Alkoholen abgebaut. Im Vergleich zu den anorganischen Endprodukten beim aeroben Abbau ist der gewünschte Abbau hier jedoch noch nicht ausreichend. Deshalb wird bei anaeroben Abwassertechniken ein weitergehender Umsatz zu Biogas (CH_4 , CO_2) angestrebt, das aus dem Abwasser entweicht und die Kohlenstoffbelastung des Abwassers entsprechend verringert.

Beim sogenannten zweistufigen anaeroben Abbau fallen als Zwischenprodukte Säuren, Alkohole, CO_2 und H_2 an. In einem zweiten Abbauschritt setzen anaerobe Methanbakterien die Säuren hauptsächlich zu Methan und CO_2 um. Der Abbau eines komplexen organischen Stoffes zu Methan kann jedoch nur so schnell und in dem Umfang erfolgen, wie für die methanogenen Bakterien verwertbare Substrate bereitstehen.

Bei der anaeroben Wasserbehandlung wird angestrebt, 90 bis 95% des Kohlenstoffs in Biogas umzuwandeln, während der Rest im Überschussschlamm anfällt. Das Biogas selbst enthält wiederum ca. 30% CO_2 , je nachdem, wie der Abbauprozess geführt wird.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass angesichts der riesigen Abwassermengen, die täglich gereinigt werden, entsprechend grosse Mengen an CO_2 in die Atmosphäre abgegeben werden. Für den Bereich Westdeutschland wurden dabei über 1 000 000 Tonnen CO_2 /Jahr errechnet. CO_2 muss jedoch als Schadstoff bewertet werden, dessen in die Atmosphäre abgegebenen Mengen zu begrenzen sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt insoweit die Aufgabe zugrunde, eine Entsorgungs- und Verwertungsmöglichkeit für das bei der Abwasserreinigung anfallende Kohlendioxid anzugeben.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass dies auf überraschend einfache Weise da-

durch erreicht werden kann, dass das aus dem Abwasser gasförmig austretende Kohlendioxid (CO_2) aufgefangen und in Anwesenheit von Alkali- und/oder Erdalkalioxiden und/oder -hydroxiden zu Alkali- und/oder Erdalkalicarbonaten umgesetzt wird.

Dementsprechend betrifft die Erfindung in ihrer allgemeinsten Ausführungsform ein Verfahren zur biologischen Reinigung von Abwässern, bei dem freierwerdendes und aus dem Abwasser austretendes Kohlendioxid aufgefangen und mit einem Alkali- und/oder Erdalkalioxid und/oder -hydroxid zu Alkali- und/oder Erdalkalicarbonat gebunden wird. Die entsprechende Vorrichtung zur biologischen Reinigung von Abwässern weist in ihrer allgemeinsten Ausführungsform eine Sammel- und Auffangeinrichtung für während der biologischen Reinigung freierwerdendes CO_2 , sowie eine Reaktionskammer auf, in der das CO_2 mit den genannten Reagenzien unter Bildung entsprechender Carbonate zur Reaktion gebracht wird.

Es ist bekannt, dass zum Beispiel CaO aus der Luft CO_2 und Wasser unter Bildung von CaCO_3 anzieht. Diese Carbonatisierung kann auch durch völlig trockenes CO_2 ausgelöst werden, sie erreicht ein Maximum bei circa 600 bis 800°C und fällt bei circa 900°C auf Null, ist also eine Gleichgewichtsreaktion.

Ebenso ist die Reaktion von Ca(OH)_2 in Anwesenheit von CO_2 zu CaCO_3 und H_2O bekannt.

Dabei kann der gelöschte Kalk entweder trocken, leicht angefeuchtet (häufig reicht bereits 1 Gew.-% Überschussfeuchtigkeit) oder als Kalkmilch (weisse milchige Suspension) eingesetzt werden. Die Verwendung von feuchtem Ca(OH)_2 oder Kalkmilch ist dabei bevorzugt. Die Reaktionskinetik ist gut steuerbar. Durch die in jedem Fall bei der Reaktion mit CO_2 erfolgende Wasserabscheidung (dampfförmig oder flüssig) wird während der Reaktion weitere Feuchtigkeit frei. Diese kann zur Erzielung eines trockenen Endproduktes anschliessend durch Trocknung oder Filtration entfernt werden.

Diese Reaktionsmechanismen macht sich die Erfindung in einem völlig neuen Anwendungsbereich (Abwassertechnik) zunutze.

Das gasförmig aus einem Abwasser-Reinigungs-Becken freigesetzte CO_2 wird dazu zunächst aufgefangen. Am einfachsten erfolgt dies durch eine Überdachung der entsprechenden Kläranlage und einen Ventilator, über den das Gas abgesaugt wird. Danach wird das CO_2 je nach gewählter Carbonatisierungstechnologie mit dem betreffenden Reagenz (CaO , Ca(OH)_2 fest, Kalkmilch) in einem geeigneten Aggregat zur Reaktion gebracht.

Bei Verwendung von Calciumoxid oder festem Calciumhydroxid sollte dies vorzugsweise feinteilig vorliegen. Je höher die spezifische Oberfläche, um so vollständiger die Carbonatisierungsreaktion und um so höher die carbonatisch gebundene CO_2 -Menge. Als Reaktionsaggregat können zum Beispiel Wirbelbettreaktoren Verwendung finden, die ebenfalls eine hohe Kontaktierung des Gases mit dem Reagenz ermöglichen.

Dabei wird das Reagenz in stückiger oder feinteiliger Form über einen Rost geführt, wobei das Pro-

zessgas (Fluidisierungsgas) in diesem Fall das CO₂ selbst sein kann. Ansonsten wird CO₂ getrennt eingedüst. Es erfolgt damit im Wirbelstrom eine in-situ-Carbonatisierung.

Wird die Carbonatisierungsreaktion unter Verwendung von Kalkmilch durchgeführt, bietet es sich an, das gasförmige CO₂ in die entsprechende Suspension in möglichst feiner Verteilung einzudüsen. Dazu kann die Suspension in einen einfachen Behälter eingefüllt und über einen Auslass wieder abgezogen werden, wobei entlang des Weges zwischen Ein- und Auslass eine möglichst grosse Menge an CO₂ in feinverteilter Form in die Suspension eingedüst wird. Durch Zwangssagitation der Suspension, zum Beispiel durch Rührwerke, Vibratoren oder Ultraschalleinrichtungen etc. lässt sich die Umsetzung des CO₂ mit dem flüssigen Kalkhydrat ebenso beschleunigen wie durch gezielte Temperaturregulation, wie oben ausgeführt.

Auf verblüffend einfache Weise lässt sich erfindungsgemäss auch an bestehenden Kläranlagen (durch entsprechende Nachrüstung) eine teilweise oder vollständige Reaktion von umweltschädlichem CO₂ mit Alkali- und/oder Erdalkalioxyden und/oder -hydroxyden zu umweltverträglichen entsprechenden Carbonaten erreichen, und zwar – je nach gewähltem Verfahren – in Form von Schlamm oder – nach Trocknung – in fester, feinteiliger Form.

Ein besonderer Vorteil und eine besonders vorteilhafte Variante des erfindungsgemässen Verfahrens liegen darin, dass das gewonnene anorganische carbonatische Material, vor allem Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat oder Mischformen (Dolomit) anschliessend in der Kläranlage selbst wieder verwertet werden können.

Zum einen dient das carbonatische Material zur pH-Wert-Regulierung (Pufferung) des Abwassers. Gleichzeitig kann auf diese Weise aber auch eine wichtige und notwendige Substratquelle für Nitrifikanten im Abwasser bereitgestellt werden.

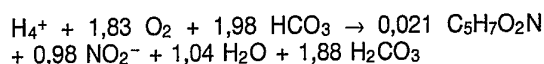
Bei der Nitrifikation werden H⁺-Ionen gebildet, und zwar gemäss folgender Reaktionsgleichung:



Durch die so gebildeten Säuren wird die Nitrifikation behindert. In Anwesenheit von CaCO₃ reagiert dieses mit den Säuren unter Bildung von Calciumhydrogencarbonat (Ca(HCO₃)₂). Gleichzeitig erfolgt entsprechend eine pH-Wert-Regulierung durch die gebildeten H⁺-Ionen. Die H⁺-Ionen reagieren mit den HCO₃⁻-Ionen im Wasser, wobei wiederum H₂O und CO₂-Gas gebildet werden. Das CO₂ wird von den Nitrifikanten als Kohlenstoffquelle aufgenommen.

Die Nitrifikation wird dabei entscheidend durch die Erhöhung der Konzentration von anorganischem Kohlenstoff begünstigt, der von den Nitrifikanten verbraucht wird.

Aus den anorganischen Kohlenstoffen bauen diese autotrophen Mikroorganismen (Nitrifikanten) Biomasse (C₅H₇O₂N) auf, zum Beispiel nach folgendem Reaktionsschema:



Ca wird als Ionen im Wasser gelöst.

Auf diese Weise kann ein «Kreisprozess» aufgebaut werden, bei dem während der Abwasserreinigung gebildetes CO₂ aufgefangen, in Carbonatform umgewandelt und anschliessend dem Prozess wieder zugeführt wird.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, wobei die einzige Figur in stark schematisierter Darstellung eine aerob-arbeitende Abwasser-Reinigungsanlage beschreibt.

Mit dem Bezugszeichen 10 wird dabei der Abwasser-Zulauf in eine insgesamt mit dem Bezugszeichen 12 dargestellte Kläranlage gekennzeichnet. Die Kläranlage 12 weist eine Überdachung 14 auf.

Aus den biologischen Stufen der Abwasserreinigung aufsteigendes Kohlendioxid wird unter der Überdachung 14 aufgefangen und von einem Ventilator 16 abgesaugt und in eine Kalkmilch-Suspension 18 eingedüst (Düsen 20), wobei die Suspension 18 über eine Zuführöffnung 22 in den Reaktionsbehälter 24 kontinuierlich zugeführt wird. Am unteren Ende des Reaktionsbehälters 24 (bei 26) ist ein Auslauf vorgesehen, über den die Suspension aus dem Reaktionsbehälter 24 wieder entnommen wird. Durch die Reaktion des Kalkhydrates mit dem eingedüsten Kohlendioxid-Gas kommt es im Reaktionsbehälter zur Bildung von Calciumcarbonat und Wasser, die beide über den Auslauf 26 ausgetragen werden.

Danach kann das so gebildete Calciumcarbonat (gegebenenfalls nach Trocknung) einer weiteren Verwendung (zum Beispiel als Baustoff) zugeführt werden (über die Transporteinrichtung 28a); es ist aber auch möglich, es zum Beispiel ganz oder teilweise zur pH-Wert-Pufferung oder als Substratquelle für Nitrifikanten in die biologisch wirksamen Stufen der Kläranlage zurückzuführen (über die Rückführeinrichtung 28b).

Aufgrund seiner besonderen Feinteiligkeit ist das gebildete Calciumcarbonat sowohl innerhalb der Kläranlage selbst als auch für fremde Anwendungszwecke besonders geeignet. Dabei kann es bei Bedarf aber ohne weiteres auch zu Formkörpern verpresst werden.

Patentsprüche

1. Verfahren zur biologischen Reinigung von Abwässern, bei dem freiwerdendes und aus dem Abwasser austretendes CO₂ aufgefangen und mit einem Alkali- und/oder Erdalkalioxyd und/oder -hydroxid zu Alkali- und/oder Erdalkalicarbonat gebunden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 mit der Massgabe, dass die Umsetzung des CO₂ zu Carbonat in feuchtem oder flüssigem Medium erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 mit der Massgabe, dass die Umsetzung des CO₂ zu Carbonat bei erhöhten Temperaturen bis 800°C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3

mit der Massgabe, dass das Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid als Suspension zur Verfügung gestellt und das CO₂ in die Suspension eingedüst wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit der Massgabe, dass das Alkali- und/oder Erdalkalioxid und/oder -hydroxid mit dem CO₂ in einem Wirbelbettreaktor kontaktiert wird.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit der Massgabe, dass das so gebildete Carbonat anschliessend in die biologischen Stufen der Abwasser-Reinigungsanlage eingeleitet wird.

10

7. Verfahren nach Anspruch 6 mit der Massgabe, dass das Carbonat in die Nitrifikationsstufe der Abwasserreinigungsanlage eingeleitet wird.

8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch mindestens eine biologische Stufe zur Abwasserreinigung, in der das zuvor aufgefangene gasförmige CO₂ mit Alkali- und/oder Erdalkalioxid und/oder -hydroxid unter Bildung entsprechender Carbonate zur Reaktion bringbar ist.

15

20

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, bei der die Abwasser-Reinigungsanlage ganz oder teilweise von einem Dach (14) überdeckt ist, von dem aus eine Gasleitung für das aufgefangene CO₂ zur Reaktionskammer (24) verläuft.

25

10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, bei der die Reaktionskammer aus einem Wirbelbett-Reaktor besteht, bei der das Alkali- und/oder Erdalkalioxid und/oder -hydroxid über einen Rost geführt wird, der von unten CO₂ durchströmbar ausgebildet ist.

30

11. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, bei der die Reaktionskammer (24) aus einem Behälter besteht, der einen Einlauf (22) und einen Auslauf (26) für in Suspensionsform zuführbares Alkali- und/oder Erdalkalioxid und/oder -hydroxid aufweist und mit einer Eindüseinrichtung (20) zum Eindüsen des CO₂ in die Suspension ausgebildet ist.

35

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, bei der vom Auslauf (26) der Reaktionskammer (24) eine Transporteinrichtung (28) für das gebildete Carbonat verläuft, die so ausgebildet ist, dass zumindest eine Teilmenge des Carbonates in die Abwasserreinigungsanlage (12) rückführbar ist.

40

45

50

55

60

65

4

