



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **261 921 A3**4(51) **B 29 C 71/02**
C 08 J 9/36

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP B 29 C / 297 102 4

(22) 05.12.86

(45) 16.11.88

(71) VEB Projektierung Wasserwirtschaft, Thälmannplatz 2, Halle, 4020, DD

(72) Haldenwang, Lutz, Dr. rer. nat.; Peukert, Volkmar, Dr. rer. nat., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung eines schwimmfähigen körnigen Trägermaterials für biotechnologische Prozesse**

(55) Wasserbehandlung, Abwasserbehandlung, schwimmfähiges Trägermaterial, biotechnologische Prozesse, Dichte, Mikroorganismen, Wirbelschichtverfahren, Belebtschlammverfahren, Schwimmkornfilter, Schaumpolystyrol, Flocken, thermische Einwirkung

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung eines schwimmfähigen Trägermaterials für biotechnologische Prozesse mit einer spezifischen Dichte unter $0,5 \text{ g cm}^{-3}$. Es eignet sich besonders für Verfahren, bei denen Mikroorganismen im Reaktionsraum zurückgehalten und konzentriert werden sollen sowie für Verfahren mit hoher hydraulischer Turbulenz, wie z. B. die Wasserbehandlung mit dem Wirbelschichtverfahren im Abstrom oder die Abwasserbehandlung mit Belebtschlammverfahren, weiterhin für Verfahren, bei denen Mikroorganismen für spezielle Stoffwandlungen oder Produktsynthesen immobilisiert werden müssen sowie für den Einsatz in Schwimmkornfiltern. Erfindungsgemäß wird Schaumpolystyrol in Form von Flocken durch thermische Einwirkung unterhalb der Verkohlungstemperatur des Schaumpolystyrols geschrumpft und anschließend abgekühlt. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise bei 150°C – 250°C so lange, bis keine Veränderung des Materials mehr eintritt. Eventuelle Verbackungen können durch mechanische Behandlung getrennt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines schwimmfähigen körnigen Trägermaterials für biotechnologische Prozesse mit einer spezifischen Dichte unter $0,5 \text{ g cm}^{-3}$, **gekennzeichnet dadurch**, daß Schaumpolystyrol in Form von Flocken durch thermische Einwirkung unterhalb der Verkohlungstemperatur des Schaumpolystyrols geschrumpft und anschließend abgekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die thermische Einwirkung im Temperaturbereich von 150°C bis 250°C so lange erfolgt, bis keine Veränderung des Materials mehr eintritt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß Verbackungen des Materials durch mechanische Behandlung getrennt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Flocken eine Größe von 5 bis 10 mm besitzen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines als Aufwuchsträger für Mikroorganismen geeigneten, schwimmfähigen körnigen Materials, daß sich sehr vorteilhaft bei allen biotechnologischen Verfahren einsetzen läßt, bei denen Mikroorganismen im Reaktionsraum zurückgehalten und konzentriert werden sollen. Aufgrund seiner relativ geringen spezifischen Dichte und hohen Festigkeit ist das Material besonders für Verfahren mit hoher hydraulischer Turbulenz geeignet (z.B. Wirbelschichtverfahren im Abstrom, Belebtschlammverfahren) sowie für Verfahren, bei denen Mikroorganismen für spezielle Stoffwandlungen oder Produktsynthesen mobilisiert werden müssen. Darüber hinaus eignet sich das Material für den Einsatz in Schwimmkornfiltern.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In den letzten Jahren gewinnen nach dem Wirbelschichtprinzip arbeitende Reaktoren für biologische Verfahren bei der Wasseraufbereitung und auf anderen Gebieten gegenüber den herkömmlichen Festbettreaktoren immer weiter an Bedeutung. Durch die Wirbelschichttechnik gelingt es, die Mikroorganismen in sehr hoher Konzentration im Reaktor zu immobilisieren und gleichzeitig in größtmöglichem Kontakt mit dem Medium zu halten. Gewöhnlich wird ein Aufwuchsträgermaterial mit einer spezifischen Dichte größer als Eins im Reaktor von unten nach oben durchströmt. Vor einigen Jahren wurde ein Verfahren zur Erzeugung einer Wirbelschicht beschrieben und patentiert (US 4256573), bei dem ein Schwimmkorn eingesetzt und von oben nach unten durchströmt wird. Dieses Verfahren hat gegenüber dem herkömmlichen Prinzip u. a. zwei entscheidende Vorzüge. Erstens führen die am Aufwuchsträger entstehenden und anhaftenden Gasbläschen aus der biologischen Gasproduktion in diesem Fall nicht zum Auswaschen des Trägers, zweitens kann die überschüssige Biomasse am Reaktorboden sedimentieren. Die entscheidende Größe für die Ausbildung und Stabilität des Wirbelbetts sowie für den biologischen Bewuchs ist die Beschaffenheit des Aufwuchsträgers. Neben Größe, Form und Oberflächenbeschaffenheit ist dabei die spezifische Dichte der ausschlaggebende Parameter für das Verhalten eines Teilchens in der Wirbelschicht. Je näher die spezifische Dichte des Aufwuchsträgermaterials bei Eins liegt, desto größer ist die Expansion des Wirbelbetts bei einer bestimmten hydraulischen Geschwindigkeit. Damit verringert sich einerseits die Stabilität des Wirbelbetts und andererseits sinkt das Verhältnis zwischen aktiver Trägeroberfläche und Reaktorvolumen. Im Falle biologischer Verfahren steigt mit zunehmendem Biomassebewuchs des Trägers die Gesamtdichte des Teilchens an, weil die spezifische Dichte von Biomasse bei etwa $g = 1,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ liegt. Außerdem werden mit steigendem Bewuchs alle Zellen unterhalb der Oberfläche wegen des größeren Diffusionsweges zunehmend schlechter versorgt, so daß die spezifische biologische Leistung abfällt.

Aus diesen beiden Gründen ist es notwendig, den Biomassebewuchs auf ein bestimmtes Maß zu begrenzen.

Die Begrenzung des Biomassebewuchses kann dadurch geschehen, daß eine bestimmte hydraulische Geschwindigkeit und damit eine bestimmte Turbulenz im Reaktor nicht unterschritten werden. Unter diesen Bedingungen stellt sich dann ein Gleichgewicht zwischen Biomassezuwachs und Biomasseabrieb ein. Um diese Mindestturbulenz bzw. hydraulische Geschwindigkeit einstellen und ein stabiles Wirbelbett aufrecht erhalten zu können, ist bei biologischen Verfahren entsprechend der beschriebenen Zusammenhänge ein spezielles Trägermaterial notwendig, das neben einer Reihe anderer Grundvoraussetzungen eine verhältnismäßig niedrige Dichte aufweisen muß. Die Dichte sollte vorzugsweise zwischen $0,2$ und $0,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ liegen.

Mit solch einem Trägermaterial ließe sich ein Wirbelbett bilden, das auch bei vollständigem biologischem Bewuchs und hoher hydraulischer Geschwindigkeit bzw. Turbulenz stabil wäre, sowie ein gutes Verhältnis von aktiver Oberfläche zum Reaktorvolumen aufweisen würde. Die Dichte darf aber einen bestimmten Wert, etwa $0,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, nicht unterschreiten, weil in diesem Fall das Material aufschwimmt und kein Wirbelbett ausbildet. Aus der Entwicklung der Verfahren zur Abwasser- und Schlammbehandlung in den letzten Jahren ergibt sich ebenfalls die dringende Forderung nach einem als Aufwuchsträger geeigneten Stoff mit einer niedrigen spezifischen Dichte. Durch die damit mögliche Immobilisierung der Mikroorganismen im Reaktionsraum können auch in diesem Bereich die biologischen Leistungen wesentlich gesteigert werden. Die besonderen Vorteile dieser Verfahrensweise bestehen darin, daß sich durch die Bindung am Träger die Mikroorganismenkonzentration pro Reaktorvolumen beträchtlich erhöht und daß sich eine den jetzigen Milieubedingungen angepaßte spezifische Population ausbildet. Außerdem kann unter diesen Umständen die bei konventionellen Abwasserbehandlungsverfahren erforderliche, aufwendige Abtrennung der Biomasse von gereinigtem Wasser und ihre Rückführung in den Reaktionsbehälter minimiert und gegebenenfalls völlig eingespart werden.

Aus den beschriebenen Zusammenhängen wird deutlich, daß der Einsatz eines schwimmfähigen Trägermaterials mit niedriger spezifischer Dichte für Mikroorganismen im Wirbelschichtverfahren und in weiteren Prozessen mit hydraulischer Turbulenz,

insbesondere auf dem Gebiet der Wasseraufbereitung, der Abwasserbehandlung und auch der Fermentationstechnik, eine Steigerung der biologischen Leistungsfähigkeit, eine Verringerung des spezifischen Reaktorvolumens und des spezifischen Energiebedarfs sowie gegebenenfalls eine verfahrenstechnische Vereinfachung ermöglichen würde.

Die Suche nach einem als Trägermaterial geeigneten Stoff wurde neben der Grundforderung nach einer niedrigen spezifischen Dichte durch weitere Forderungen nach biologischer und chemischer Beständigkeit, Abriebfestigkeit, rauher Oberfläche und möglichst hygienischer Unbedenklichkeit bei niedrigen Kosten zusätzlich erschwert. Bei Auswertung der Literatur wurde kein geeignetes Material gefunden, obwohl in dem oben genannten Patent zur Wirbelschichtbildung nach dem Abstromprinzip ausführlich auf diesen Punkt eingegangen wird. Dort wird die Dichte des Trägermaterials mit „...weniger als 1,0 oder vorzugsweise als 0,9...“ angegeben. Zusätzlich wird eine ganze Reihe verschiedener Materialien aufgeführt, deren spezifische Dichte im Bereich zwischen 0,7 und $1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ liegt. Es handelt sich dabei um Schaumplasten, Glaskugeln und Leichtbaustoffe auf der Grundlage natürlicher Gesteine, die als „am günstigsten“ beschrieben werden.

Von den Verfassern des vorliegenden Patentes wurden in umfangreichen Untersuchungen im Abstromwirbelschichtreaktor Zwischen- und Finalprodukte der einheimischen Plast-, Schaumstoff- und Leichtbaustoffproduktion sowie eine große Anzahl weiterer schwimmfähiger Materialien getestet. Bimsstein und Kork wurden nicht untersucht. In allen Fällen wurde ein Granulat mit einer Körnung im Bereich zwischen ein und vier Millimetern eingesetzt. Daraus ergibt sich das folgende Bild:

Eine relativ große Anzahl schwimmfähiger Materialien ist für den Einsatz als Schwimmkorn ungeeignet, weil sie Wasser absorbieren und nach relativ kurzer Zeit absinken. Allgemein bekannte Materialien wie Sägespäne, Holzkohle usw. verlieren ihre Schwimmfähigkeit bereits innerhalb weniger Stunden bzw. Tage vollständig. Alle geschäumten Produkte auf Polyvinylchlorid (PVC)- und ebenso auf Polyurethanbasis (SYS-PUR-Palette) eignen sich aufgrund kontinuierlicher Treibmitteldiffusion bzw. Wasseraufnahme ebenfalls nicht und sinken in der angegebenen Korngröße innerhalb weniger Tage bis Wochen vollständig ab. PUR-Schaumstoffflocken und LEUNAPOR (Schaumstoff auf Polyethylenbasis) verklumpen aufgrund ihrer Form und Konsistenz.

Schaumpolystyrol besitzt eine spezifische Dichte von etwa $0,02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und schwimmt auf, ohne ein Wirbelbett auszubilden. Von Schaumglas, vorbehandeltem Blähton und einer Reihe weiterer schwimmfähiger Stoffe werden unterschiedliche Anforderungen an das Trägermaterial nicht erfüllt.

Polyethylen und Polypropylen werden zwar von Mikroorganismen bewachsen, liegen aber mit ihrer spezifischen Dichte so nahe bei Eins, daß die einleitend beschriebenen Bedingungen nicht eingehalten und kein stabiles Wirbelbett eingestellt werden kann.

Das Wofatit „KS 10 — Überkornpolymerisat“ eignet sich nur bedingt als Aufwuchsträgermaterial. In umfangreichen Untersuchungen zur Nitrateliminierung wurden zwar hohe absolute, aber nur niedrige relative Abbauraten zwischen 50 und 75 % erreicht. Verantwortlich für diese ungenügende prozentuale Leistung ist entsprechend der relativ hohen spezifischen Dichte des Wofatits von etwa $0,75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ die geringe hydraulische Geschwindigkeit im Reaktor und der daraus resultierende dichte Biomassebewuchs bzw. große Diffusionsweg zwischen Substrat und Biomasse.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Herstellung eines schwimmfähigen, körnigen Aufwuchsträgermaterials relativ niedriger spezifischer Dichte für Mikroorganismen zum Einsatz in biotechnologischen Prozessen, insbesondere für Verfahren mit hoher hydraulischer Turbulenz.

Es soll hygienisch unbedenklich sowie unkompliziert, kostengünstig und möglichst aus Sekundärrohstoffen herstellbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung eines Trägermaterials für Mikroorganismen mit einer auch unter Wasser gleichbleibenden spezifischen Dichte unter $0,5 \text{ gcm}^{-3}$, aber größer als $0,1 \text{ gcm}^{-3}$. Das Material soll biologisch und chemisch stabil sein, eine große und rauhe bzw. zerklüftete Oberfläche besitzen und somit die Ansiedlung von Mikroorganismen in möglichst kurzer Zeit und hoher Konzentration ermöglichen, ohne daß eine Verklumpungsgefahr erwächst. Auch bei einer hohen hydraulischen Geschwindigkeit soll das Trägermaterial den mechanischen Beanspruchungen standhalten und die Ausbildung einer stabilen Wirbelschicht ermöglichen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Schaumpolystyrol in Form von Flocken, welche aus Abfallstücken handelsüblichen Schaumpolystyrols durch Zerreißen hergestellt werden können und deren Größe sich nach der gewünschten Körnung des daraus herzustellenden Aufwuchsträgers richtet, thermisch behandelt und damit auf einen Bruchteil seines ursprünglichen Volumens geschrumpft wird.

Die Temperatur sowie die Einwirkungszeit werden so gewählt, daß das zu behandelnde Material nicht verkohlt. Vorzugsweise wird das Ausgangsmaterial bei 150°C bis 250°C einige Minuten behandelt, bis keine Veränderung mehr eintritt.

Die damit erreichte Dichte des Materials liegt bei etwa $0,35 \text{ gcm}^{-3}$. Nach dem beschriebenen Verfahren ist es auch möglich, gezielt ein Material zu produzieren, dessen Dichte im Bereich zwischen der Dichte des Ausgangsmaterials und der Dichte des vollständig geschrumpften Materials liegt. Dazu wird der Prozeß vor Erreichen des beschriebenen Endzustandes des Materials unterbrochen. Nach Erzielung des gewünschten Endzustandes läßt man das Material abkühlen. Eventuelle Verbackungen können durch einfache mechanische Behandlung des Materials getrennt werden. Gegebenenfalls kann das so erhaltene Material klassiert werden.

Durch die erfindungsgemäße Herstellung wurde erstmalig ein schwimmfähiges körniges Material mit einer auch unter Wasser gleichbleibenden Dichte unter $0,5 \text{ g cm}^{-3}$ gefunden, das außerdem biologisch mechanisch und chemisch stabil ist sowie eine für die Ansiedlung von Mikroorganismen günstige große, rauhe und zerklüftete Oberfläche besitzt. Das erfindungsgemäße Material läßt sich sehr vorteilhaft bei modernen biotechnischen Prozessen mit höchster Effektivität einsetzen. Es ist hygienisch unbedenklich und damit in der Trinkwasseraufbereitung anwendbar. Seine Herstellung ist unkompliziert und kostengünstig aus Sekundärrohstoffen möglich, wodurch auch eine Umweltlastung von Abfallstoffen erzielt wird.

Ausführungsbeispiele

Nachfolgend soll die Erfindung an 3 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Im ersten Ausführungsbeispiel wird Trägermaterial für die biologische Denitrifikation bei der Trinkwasseraufbereitung hergestellt und im Wirbelschichtreaktor im Abstrom erprobt.

Es bestand die Aufgabe, ein Aufwuchsträgermaterial für Mikroorganismen mit einer spezifischen Dichte zwischen $0,3$ und $0,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ für den Einsatz bei der Nitrateliminierung im Wirbelschichtreaktor nach dem Abstromprinzip herzustellen.

Dazu wurden Schaumpolystyrolabfälle, für die keine weitere Nutzungsmöglichkeit bestand, in einer Plastzerkleinerungsmaschine (Siebgröße 10 mm) zu Teilchen mit einer Größe hauptsächlich zwischen 6 und 9 mm zerrissen. Dieses Granulat wurde auf Bleche mit einer Schichthöhe zwischen zwei und drei Zentimetern aufgebracht und drei Minuten lang einer Temperatur von 180°C ausgesetzt. Nach dem Abkühlen konnten die teilweise zusammen gebackenen Teilchen durch einfache mechanische Behandlung zu einem Granulat mit einer Korngröße zwischen etwa 1 und 4 mm zerbrochen und nach Bedarf ausgesiebt werden.

Die spezifische Dichte dieses nach dem Abkühlen festen Materials betrug $0,35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Es erwies sich bei seinem Einsatz als Aufwuchsträger für eine Mischpopulation nitratabbauender Mikroorganismen im Wirbelschichtreaktor in der Körnung $1,0$ – $3,15 \text{ mm}$ als außerordentlich gut geeignet.

Die raue Oberfläche und die Zerklüftung des Materials erwiesen sich als besonders vorteilhaft für die Haftung der Mikroorganismen, so daß die Einarbeitungszeit der Reaktoren bei nur 5 – 10 Tagen lag. Die relativ geringe spezifische Dichte des beschriebenen Materials ermöglichte eine hohe hydraulische Geschwindigkeit und entsprechend hohe Turbulenz im Reaktor einzustellen und dabei ein stabiles Wirbelbett über mehrere Monate aufrecht zu erhalten. Dabei konnten sowohl absolut als auch prozentual sehr hohe Nitrateliminierungsleistungen nachgewiesen werden.

Beispiel 2

Im zweiten Ausführungsbeispiel wird das beschriebene Trägermaterial für die anaerobe Abwasserbehandlung hergestellt und ein Belebtschlammverfahren erprobt.

Das Trägermaterial mit einer Dichte von $0,35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ wurde entsprechend der Beschreibung im Ausführungsbeispiel 1 aus ungenutzten Schaumpolystyrolabfällen gewonnen und in einer kleintechnischen Versuchsanlage im Belebtschlammverfahren in einer Menge zwischen 15 und $30 \text{ Vol.}\%$ eingesetzt. Aufgrund des großen Auftriebs des Materials konnte trotz der sehr starken Turbulenz im Becken schon durch einfache Tauchwände ein Austrag der bewachsenen Träger verhindert werden. Dabei schwamm das Trägermaterial nicht auf und wurde in der gewünschten Form vollständig verwirbelt. Die poröse Oberfläche und die starke Zerklüftung des Materials erwiesen sich als sehr günstig für die Ansiedelung und den Halt der Biomasse unter den Bedingungen sehr starker hydraulischer Turbulenz. Andererseits wurden durch die festen Teilchen dauernd größere Belebtschlammflocken zerschlagen bzw. zu kleineren Flocken zerrieben und gleichzeitig der Aufbau großer Flocken verhindert. Dieser Effekt wirkte sich auf die Leistung des Verfahrens sehr günstig aus, weil im Inneren großer Belebtschlammflocken die Nährstoffversorgung der Mikroorganismen stark behindert ist. Daraus ergibt sich außerdem eine höhere Ausnutzung des mechanisch in das Becken eingetragenen Sauerstoffs. Ein zusätzlicher positiver Effekt bei Einsatz des beschriebenen Trägermaterials zeigte sich in der Tatsache, daß sich durch die Fixierung der Mikroorganismen für unterschiedliche Verfahrensstufen verschiedene speziell angepaßte Populationen mit spezifischen Leistungen (z.B. Nitrifikation, Denitrifikation, Phosphatakkumulation u. a.) herausbilden lassen.

Beispiel 3

Im dritten Ausführungsbeispiel wird das neuartige Trägermaterial für die Stabilisierung kommunaler Abwasserschlämme eingesetzt. Alle bekannten Verfahren zur Schlammstabilisierung beruhen auf dem Abbau eines Großteils der Schlamminhaltsstoffe durch spezialisierte Mikroorganismen. Die meist kleinen Reproduktionsraten und die relativ hohe Austragungsgeschwindigkeit dieser Organismen aus den Reaktoren wirken sich auf die Effektivität der verschiedenen Verfahren nachteilig aus. Durch Einbringen des beschriebenen Aufwuchsträgers können aufgrund der günstigen Oberfläche der Teilchen die entsprechenden Mikroorganismen leicht angesiedelt und im Reaktor zurückgehalten werden. Durch die für das Verfahren günstige spezifische Dichte des Materials wird einerseits ein Aufschwimmen der Träger, andererseits — mit Hilfe einfacher Entnahmerohre — ein Austragen bewachsener Träger verhindert. Auf diese Weise wird im Reaktor eine Biomasse angesiedelt und konzentriert, die dem Verfahren speziell angepaßt ist und eine hohe Geschwindigkeit der Schlammstabilisierung erlaubt.