



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 28 443 T2** 2006.08.03

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 144 318 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 28 443.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR99/03280**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 961 167.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/039034**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.12.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **06.07.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **16.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.08.2006**

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

C02F 3/06 (2006.01)

C02F 3/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9816508 23.12.1998 FR

(73) Patentinhaber:

OTV SA, Saint Maurice, FR

(74) Vertreter:

Eisenführ, Speiser & Partner, 28195 Bremen

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**PAYRAUDEAU, Michèle, F-95600 Eaubonne, FR;
LE TALLEC, Xavier, F-33610 Canestan-Cestas, FR**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON ABWASSER IN EINEM BIOFILTER MITTELS GLEICHZEITIGER NITRIFIKATION/DENITRIFIKATION**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft den Bereich der Abwasserbehandlung und insbesondere den Bereich der Behandlung von Industrie- oder Haushaltsabwässern.

[0002] Genauer gesagt, betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Behandlung von Stickstoffverunreinigungen, die in solchen Abwässern enthalten sind, die in einem biologischen Filter (auch „Biofilter“ genannt) behandelt werden sollen.

[0003] Biologische Filter werden bei der Behandlung von Abwässern verwendet, um unter anderem darin enthaltene Stickstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen zu entfernen oder zumindest stark zu reduzieren. Sie verwenden einen Träger der Biomasse, der aus Teilchen besteht, die dichter oder weniger dicht als Wasser sein können, und durch den das Abwasser auch physikalisch gefiltert werden kann.

[0004] Die Entfernung von Stickstoffverunreinigungen wird herkömmlich durch zwei verschiedene Biomasse-typen realisiert:

- der erste sogenannte autotrophe Typ wandelt Ammoniakverunreinigungen in Nitrate um. Dieser Nitrifizierung genannte Vorgang erfordert die Anwesenheit von Sauerstoff im zu behandelnden Wasser. Dieser Vorgang findet somit in einer aeroben Zone des biologischen Filters statt;
- der zweite sogenannte heterotrophe Typ wandelt die Nitrate in gasförmigen Stickstoff um. Dieser Denitrifizierung genannte Vorgang erfordert die Anwesenheit von Kohlenstoffverunreinigungen, die von der heterotrophen Biomasse als Substrat verwendet werden, und die Abwesenheit von molekularem Sauerstoff. Der durch die Nitrate in die sauerstofflose Zone des Reaktors gebrachte Sauerstoff wird von den Bakterien zur Entfernung der Kohlenstoffverunreinigungen verwendet.

[0005] Die Nitrifizierung und Denitrifizierung kann bei der Behandlung von Abwässern mit zwei Hauptverfahren durchgeführt werden. Das erste besteht in einer Vordentrifizierung, bei der die im zu behandelnden Wasser vorhandenen Kohlenstoffverunreinigungen genutzt werden, und einer anschließenden Nitrifizierung. Das zweite besteht in einer Vordentrifizierung und einer anschließenden Denitrifizierung, für die dann eine externe Kohlenstoffquelle benötigt wird.

[0006] Es gibt zwei große Gruppen von biologischen Filtern, die aufsteigenden Biofilter, in denen das zu behandelnde Wasser entlang eines aufsteigenden Stroms befördert wird, und die absteigenden Biofilter, in denen das zu behandelnde Wasser entlang eines absteigenden Stroms befördert wird. Diese beiden Biofiltertypen können auf verschiedene Art und Weise kombiniert werden. Im Falle der Verwendung eines aufsteigenden Biofilters können die Nitrifizierung und die Denitrifizierung über zwei Biofilter hintereinander durchgeführt werden, wobei

der eine unter Sauerstoffmangel und der andere unter Anwesenheit von Sauerstoff arbeitet, oder in nur einem Biofilter. Im Falle nur eines Biofilters werden in einer Zwischenzone des Filters Luftspritzmittel vorgesehen, wodurch in diesem eine untere sauerstofflose Zone und eine obere aerobe Zone vorgesehen werden kann. Durch Rezirkulation wird ein Teil des behandelten Wassers wieder in die sauerstofflose Zone geleitet, um die dort befindlichen heterotrophen Bakterien mit Substrat zu versorgen. Wählt man dagegen die Technologie des Biofilters mit absteigendem Strom, erfordern die Nitrifizierung und Denitrifizierung unbedingt zwei hintereinander installierte Filter, von denen der eine unter Sauerstoffmangel und der andere unter Anwesenheit von Sauerstoff arbeitet.

[0007] Ein Nachteil solcher Verfahren nach dem aktuellen Stand der Technik ist:

- dass diese entweder häufig den Einsatz von zwei Filtern (ein belüfteter nitrifizierender Filter und ein nicht belüfteter denitrifizierender Filter) für die Behandlung von Stickstoffverunreinigungen implizieren und damit erhöhte Konstruktions- und Betriebskosten nach sich ziehen;
- oder dass diese die Installation einer Belüftungsrampe im Material erfordern, was bauliche Einschränkungen mit sich bringt.

[0008] Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Behandlung der Stickstoffverunreinigungen von Abwässern vorzuschlagen, das keine solchen Nachteile aufweist.

[0009] Ein Ziel der Erfindung ist es insbesondere, ein Verfahren vorzuschlagen, das bei der Konstruktion der Anlagen für seine Durchführung im Vergleich zu den Anlagen nach dem aktuellen Stand der Technik einen wirtschaftlichen Nutzen bringt.

- [0010]** Ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren vorzuschlagen, bei dessen Durchführung Energie eingespart werden kann.
- [0011]** Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren vorzuschlagen, bei dem eine bessere Qualität des behandelten Abwassers erreicht werden kann.
- [0012]** Diese Ziele werden durch die Erfindung erreicht, die ein Verfahren zur biologischen Behandlung durch Nitrierung/Denitrifizierung von Abwässern gemäß Anspruch 1 betrifft.
- [0013]** Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es also, in ein und dem selben biologischen Filter (Biofilter) die vollständige Behandlung der Stickstoffverunreinigungen eines Abwassers durch Nitrierung/Denitrifizierung durchzuführen, jedoch ohne im Bett aus dem körnigen Material, das den Biofilter bildet, eine unter Sauerstoffmangel arbeitende und eine unter Anwesenheit von Sauerstoff arbeitende Zone physikalisch abzugrenzen.
- [0014]** Im Vergleich zu Techniken, bei denen ein mit einer Zwischenrampe zur Sauerstoffzufuhr versehener Biofilter verwendet wird, ermöglicht es ein solches Verfahren, eine höhere Leistung der Sauerstoffzufuhr zu erreichen und so erheblich die Betriebskosten zu senken.
- [0015]** Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es ferner, eine bessere Qualität des abgeleiteten Wassers als bei Verfahren nach dem aktuellen Stand der Technik zu erreichen.
- [0016]** Es versteht sich, dass der im Fall des vorliegenden Verfahrens verwendete Einstellwert in Abhängigkeit von der Art des behandelten Abwassers variieren kann. Gemäß einer bevorzugten interessanten Variante des Verfahrens wird dieser Einstellwert in Abhängigkeit von der Stickstoffbelastung des Abwassers oder durch den am Ausgang des besagten Biofilters gemessenen Verunreinigungsgrad bestimmt.
- [0017]** Gemäß einer anderen Variante des Verfahrens beinhaltet dieses einen zusätzlichen Schritt, der darin besteht, mindestens einen Teil des behandelten Abwassers wieder in den Bioreaktor einzuleiten. Es ist zu bemerken, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren die Rezirkulationsrate verringert werden kann.
- [0018]** Man könnte in Erwägung ziehen, das erfindungsgemäße Verfahren in einem Bioreaktor mit fixierten Kulturen durchzuführen, in dem das Abwasser durch einen aufsteigenden Strom befördert wird.
- [0019]** Der für den Sauerstoffverbrauch der auf dem Biofilter fixierten Kulturen repräsentative Parameter, der im Rahmen des vorliegenden Verfahrens gemessen wird, könnte insbesondere durch die Konzentration des im Abwasser gelösten Sauerstoffs, durch das Potential der Oxidations-Reduktion desselben oder auch durch seine Ammoniumkonzentration, seine Nitratkonzentration oder seine NADH-Konzentration (Nikotinsäureamid-adenosin-dinukleotidhydrogenase) bestimmt werden. Die Messung dieses Parameters erfolgt am behandelten Abwasser, das aus dem Bioreaktor austritt, aber auch am Abwasser, das in dessen Inneren befördert wird. Es versteht sich also, dass dieser Messschritt innerhalb oder außerhalb des Biofilters durchgeführt werden kann.
- [0020]** Gemäß einer bevorzugten Variante wird der für den Sauerstoffverbrauch der auf dem Biofilter fixierten Kulturen repräsentative Parameter durch die Konzentration des im behandelten Abwasser gelösten Sauerstoffs bestimmt (gemessen entweder am Ausgang des Reaktors oder in dessen Innerem, zum Beispiel in dem Wasserstreifen, der sich vor dem Abwasserausgang des Reaktors befindet), und das Verfahren wird so durchgeführt, dass eine Konzentration des im Abwasser gelösten Sauerstoffs zwischen 3 und 8 mg pro Liter und vorzugsweise zwischen 4 und 7 mg pro Liter beibehalten wird. Dieser Wert kann durch eine fortlaufende Messung im behandelten Wasser (zum Beispiel NH_4) oder in Abhängigkeit von der Temperatur des Wassers definiert und festgelegt werden.
- [0021]** Wenn es das erforderliche Qualitätsniveau des abfließenden Wassers notwendig macht, beinhaltet das Verfahren einen zusätzlichen Schritt, der darin besteht, dass dem besagten Abwasser mindestens eine Kohlenstoffquelle zugeführt wird. Ein solcher Fall tritt ein, wenn man ein Abwasser erreichen möchte, das einen geringen Gesamtstickstoffgehalt aufweist, und wenn es im zu behandelnden Abwasser nicht genügend biologisch abbaubaren organischen Kohlenstoff gibt.
- [0022]** Wenn das gereinigte Abwasser einen besonders geringen Nitratgehalt haben soll, kann das erfindungsgemäße Verfahren auch einen zusätzlichen Schritt der Nachdenitrifizierung enthalten.

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner alle für die Durchführung des vorstehend beschriebenen Verfahrens speziell entwickelten Anlagen, die mindestens einen biologischen Filter mit fixierten Kulturen gemäß Anspruch 9 enthalten.

[0024] Wie vorstehend angegeben, kann das Verfahren mit allen Typen von Bioreaktoren mit fixierten Kulturen gemäß Anspruch 9 durchgeführt werden. Jedoch weist die Anlage vorzugsweise einen Bioreaktor des aufsteigenden Typs auf und beinhaltet ein einschichtiges fluidisiertes Bett aus mindestens einem körnigen Material sowie Mittel zur Rezirkulation des behandelten Abwassers.

[0025] Ferner beinhalten die betreffenden Messmittel vorzugsweise mindestens einen Sensor zur Messung der Konzentration des gelösten Sauerstoffs, der in dem Wasserstreifen oberhalb des besagten Bettes aus körnigem Material mit einem Abstand von vorzugsweise 5 bis 40 cm über dessen oberer Fläche installiert wird.

[0026] Die Anlage kann ferner mindestens ein Element zur Trennung des behandelten Abwassers und des körnigen Materials sowie Messmittel enthalten, die in diesem Fall günstigerweise am Ausgang des besagten Elements installiert sind.

[0027] Die Erfindung wird leichter verstanden mit Hilfe der folgenden Beschreibung eines nicht einschränkenden Verfahrens zur Durchführung derselben gemäß den Zeichnungen, in denen:

[0028] [Abb. 1](#) eine Anlage für die Durchführung des Verfahrens darstellt;

[0029] [Abb. 2](#) die Änderung der Konzentration an Ammoniakstickstoff und Nitraten eines Abwassers nach der Behandlung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und eines Abwassers nach der Behandlung mit einem herkömmlichen Verfahren darstellt;

[0030] [Abb. 3](#) die Luftgeschwindigkeiten und die Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff am Ausgang des Biofilters im Falle des erfindungsgemäßen Verfahrens und im Fall des herkömmlichen Verfahrens darstellt.

[0031] Das Verfahren wurde mit einer in [Abb. 1](#) gezeigten Anlage durchgeführt, die aus einem Biofilter **1** mit absteigendem Strom besteht, der ein Filterbett **2** beinhaltet, das aus mindestens einem körnigen Material, das leichter ist als Luft (Polystyrolkugeln), aus einer an der Basis des Biofilters vorgesehenen Belüftungsrampe **3** des Filterbettes **2**, aus im unteren Teil des Filters vorgesehenen Zufuhrmitteln **4** für das zu behandelnde Wasser, aus im oberen Teil des Biofilters vorgesehenen Ableitungsmitteln **5** für das zu behandelnde Wasser, aus Rezirkulationsmitteln **6** für einen Teil des behandelten Wassers, aus Messmitteln **7** für die Konzentration des im Abwasser gelösten Sauerstoffs und aus Regelungsmitteln **8** für den Betrieb der Belüftungsmittel **3** in Abhängigkeit von den Ergebnissen der durch die besagten Messmittel **7** durchgeführten Messungen, besteht.

[0032] Eine Anlage nach dem aktuellen Stand der Technik, die sich von der in [Abb. 1](#) dargestellten nur durch die Position der Belüftungsrampe im Inneren des Filterbettes (die so positioniert ist, dass in diesem eine obere Zone unter Anwesenheit von Sauerstoff und eine untere Zone unter Sauerstoffmangel vorgesehen wird) und durch das Nichtvorhandensein von Messmitteln und Regelungsmitteln unterscheidet, wurde ferner als Vergleichsanlage verwendet. Die Filterbetten der beiden Anlagen weisen eine Filtermaterialhöhe von 2,75 m auf.

[0033] Die Filtergeschwindigkeit wurde auf 3,0 m/h und die Rezirkulation auf eine Rate von 100% der Zufuhrleistung festgelegt.

[0034] In den beiden Anlagen wurde dasselbe Wasser behandelt.

[0035] Tabelle 1 zeigt die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren im Laufe eines Behandlungstages erzielten Ergebnisse (Tagesmittel) im Fall des erfindungsgemäßen Verfahrens und im Fall des herkömmlichen Verfahrens.

	N-NH4 Mittel geklärtes Wasser (mg/l)	N-NH4 Mittel behandeltes Wasser (mg/l)	N-NO3 behandeltes Wasser (mg/l)	Luftgeschwin- digkeit Nm ³ /h/m ²	Leistung in % bei N-NH4 + N-NO3
N-DN herkömm- licher Filter	68	9,0	21,3	10,1	54%
N-DN simultan (Erfindung)	68	1,7	21,4	5,3	65%

[0036] In dieser Tabelle werden nur Mittelwerte angegeben. Die über 24 Stunden ermittelten, diesen Mittelwerten entsprechenden Werte werden in [Abb. 2](#) angegeben.

[0037] Die in [Abb. 2](#) dargestellten Kurven zeigen deutlich, dass das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelte Abwasser einen geringeren Ammoniakstickstoffgehalt aufweist, als das mit dem herkömmlichen Verfahren behandelte Abwasser.

[0038] [Abb. 3](#), die die im Filter nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und die im Filter nach dem herkömmlichen Verfahren verwendeten Luftgeschwindigkeiten vergleicht, beweist einen Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, und gibt einen besseren Koeffizienten der Sauerstoffübertragung und somit einen geringeren Luftverbrauch an.

[0039] Zusammenfassend weist das erfindungsgemäße Verfahren im Vergleich zu den Verfahren zur Stickstoffentfernung mit einem oder zwei Reaktoren mit fixierten Kulturen folgende Vorteile auf:

- Es erfordert nicht die Installation einer Zwischenrampe im Material, um im selben Reaktor zwei verschiedene Zonen, eine belüftete und eine unbelüftete, abzugrenzen;
- Es erfordert nicht die Verwendung von zwei getrennten Reaktoren, eines belüfteten für die Nitrierung und eines unter Sauerstoffmangel arbeitenden für die Denitrierung;
- Es impliziert einen wirtschaftlichen Nutzen beim Betrieb der Anlage und möglicherweise sogar einen wirtschaftlichen Nutzen bezüglich ihrer Größe;
- Es ermöglicht eine Energieersparnis beim Betrieb, da aufgrund der Tatsache, dass die eingeleitete Luft eine größere Materialhöhe mit einer geringeren einzuleitenden Luftmenge durchquert, als in herkömmlichen Verfahren empfohlen wird, die einen oder zwei Reaktoren einsetzen, eine bessere Belüftungsleistung erreicht werden kann;
- Es kann eine bessere Qualität des behandelten Wassers erreicht werden.

[0040] Die Anlagen für die Durchführung eines solchen Verfahrens können außerdem mit einem einfachen System überwacht werden.

[0041] Abschließend ist zu bemerken, dass durch ein solches Verfahren eine alte Anlage mit geringen Kosten saniert werden kann.

[0042] Die Art und Weise der Umsetzung der hier beschriebenen Erfindung hat nicht zum Ziel, deren Anwendungsbereich einzuschränken.

Patentansprüche

1. Verfahren zum biologischen Klären von Abwässern durch Nitrierung/Denitrierung, darin bestehend, dass das Abwasser durch einen Biofilter des aufsteigenden Typs mit auf einem körnigen Material fixierten Kulturen zirkuliert, wobei der Filter an der Basis über Mittel für die Sauerstoffzufuhr verfügt, **dadurch gekennzeichnet**, dass es im Wesentlichen im kontinuierlichen Belüften des gesamten Bettes aus körnigem Material besteht, im Messen mindestens eines für den Sauerstoffverbrauch durch die erwähnten fixierten Kulturen re-

präsentativen Parameters am behandelten Abwasser und im Regeln der Funktion der Mittel für die Sauerstoffzufuhr als Funktion der Ergebnisse der erwähnten Messung des besagten Parameters und eines Einstellwertes desselben besteht, wobei das Verfahren eine im Wesentlichen die gleichzeitige Nitrierung/Denitrierung der Abwasser gestattet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Einstellwert des erwähnten Parameters als Funktion der Stickstoffbelastung des Abwassers oder durch einen am Ausgang des Biofilters gemessenen Verunreinigungspegel festgelegt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es einen zusätzlichen Schritt umfasst, bei dem mindestens ein Teil des behandelten Abwassers durch den Reaktor rezirkuliert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem zusätzlichen Rezirkulierungsschritt, die Rezirkulierungsrate des Abwassers 75 % bis 400 % und bevorzugt 100 % bis 200 % beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der erwähnte mindestens ein Parameter aus der Gruppe gewählt wird, welche aus der Konzentration des gelösten Sauerstoffs, dem Oxydations-Reduktions-Potential, der Ammonkonzentration, der Nitratenkonzentration und der NADH-Konzentration des behandelten Abwassers besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim erwähnten Parameter um die Konzentration des gelösten Sauerstoffs handelt, wobei dieses Verfahren angewandt wird, um die erwähnte Konzentration bei einem zwischen 3 und 8 mg/l liegenden Wert und bevorzugterweise zwischen 4 und 7 mg/l zu halten.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es einen zusätzlichen Schritt umfasst, bei dem mindestens eine Kohlenstoffquelle dem Abwasser hinzugefügt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es einen zusätzlichen Schritt der nachträglichen Denitrierung umfasst.

9. Besonders zum Anwenden des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8 konzipierte Anlage, bestehend aus einem Biofilter des aufsteigenden Typs mit auf einem körnigen Material fixierten Kulturen, wobei der Filter an der Basis über Mittel für die Sauerstoffzufuhr verfügt, dadurch gekennzeichnet, dass diese Anlage über Mittel zum Messen von mindestens einem für den Sauerstoffverbrauch durch die erwähnten fixierten Kulturen repräsentativen Parameters am behandelten Abwasser sowie über Mittel zum Regeln der Funktion der Mittel für die Sauerstoffzufuhr als Funktion der Ergebnisse der erwähnten Messung verfügt.

10. Anlage nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die erwähnten Mittel zum Messen mindestens einen Fühler für die Konzentration des gelösten Sauerstoffs umfassen, wobei dieser) Fühler in der oberhalb des körnigen Materialbetts vorhandenen Wasserschicht angebracht ist und der Abstand zur oberen Fläche dieses Materialbetts zwischen 5 cm und 40 cm betrifft.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

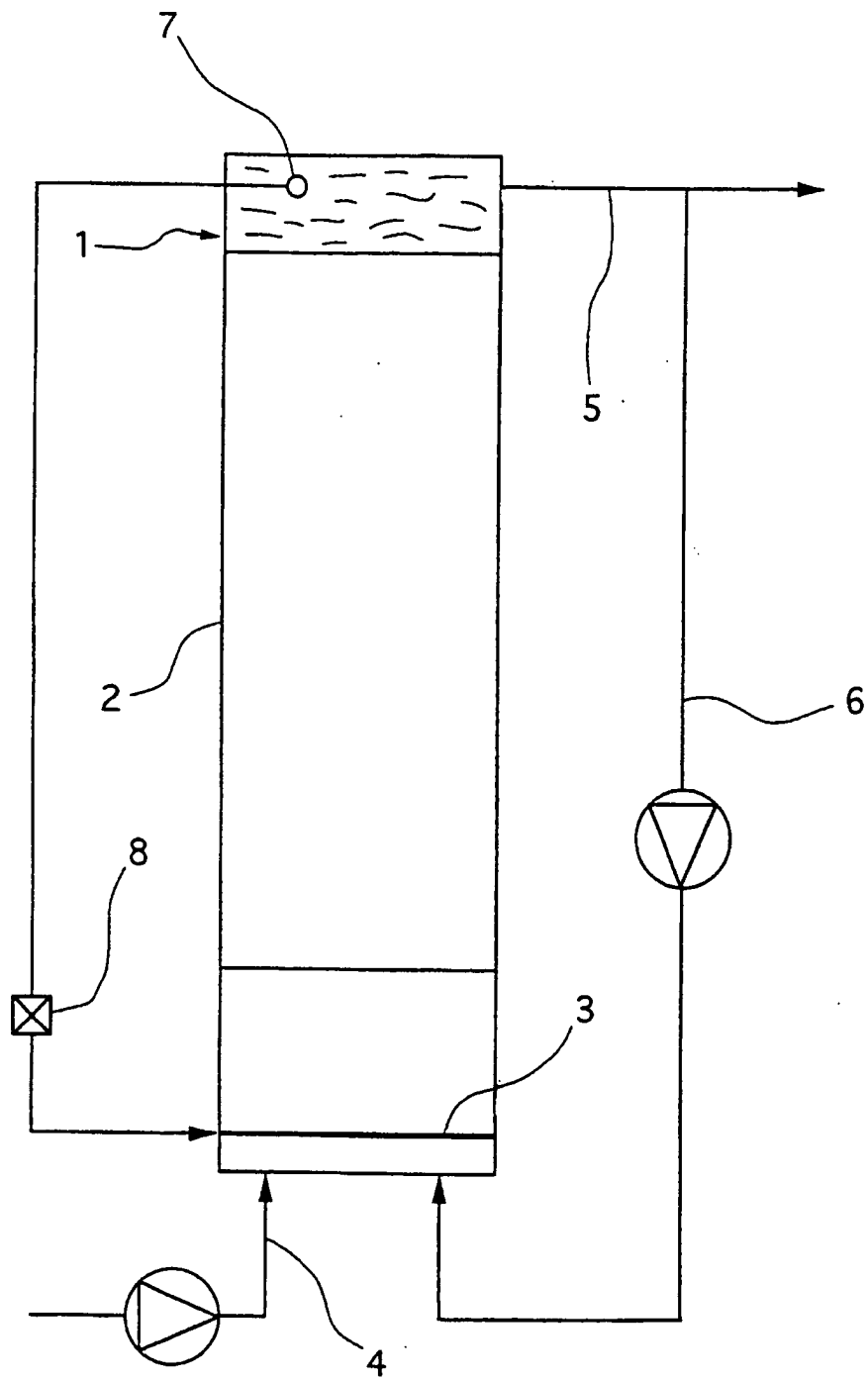


Fig. 1

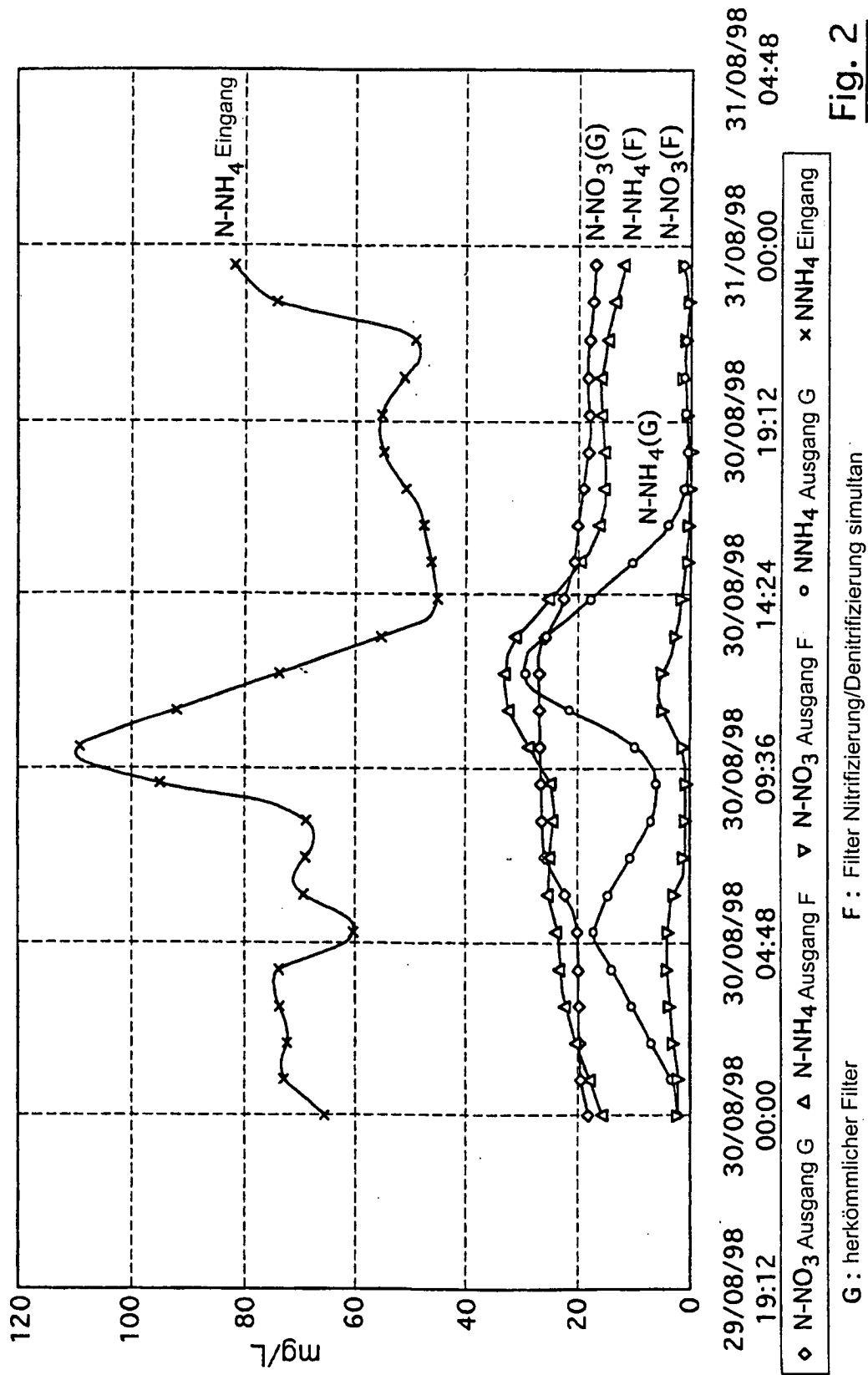


Fig. 2

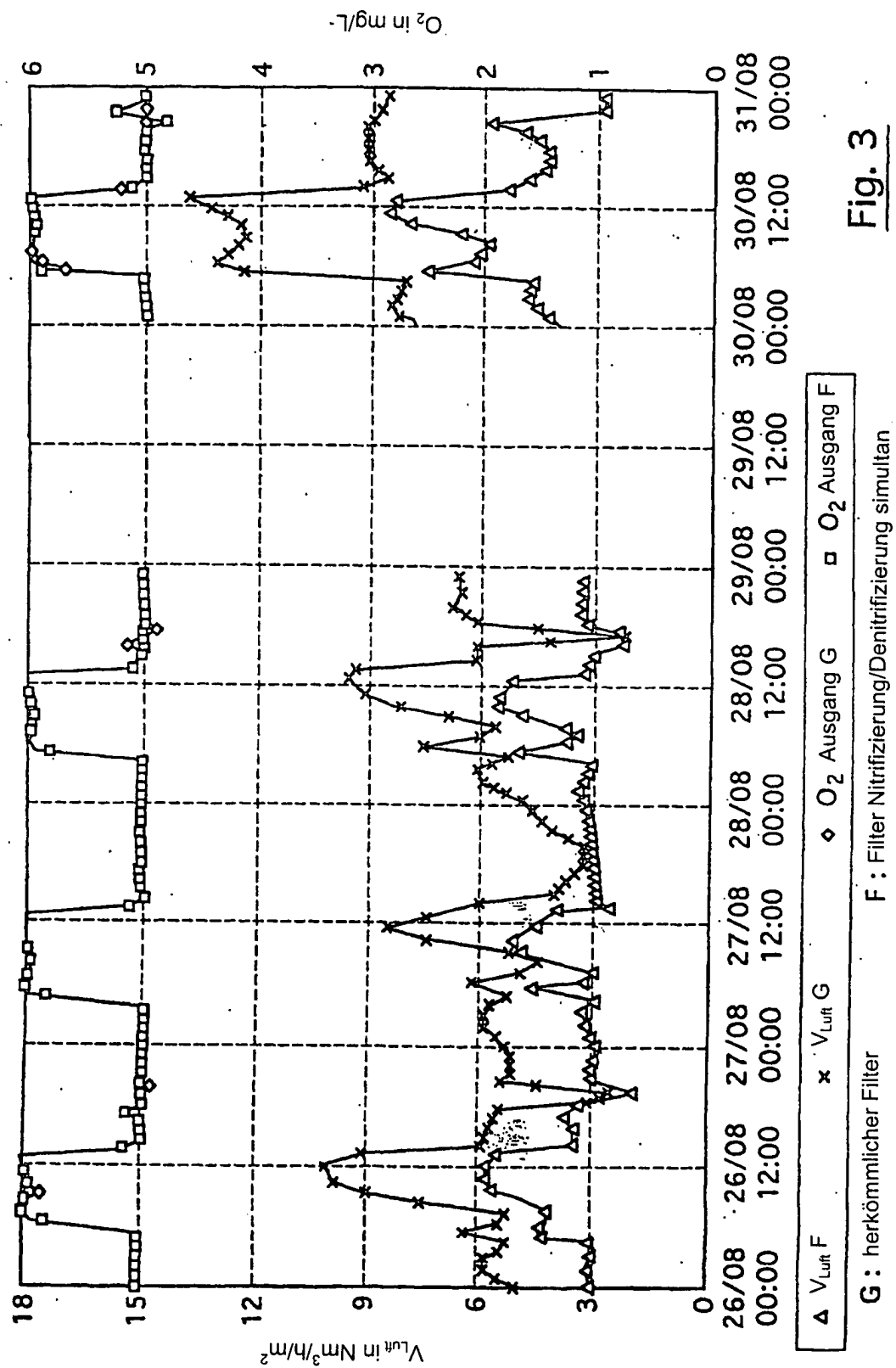


Fig. 3