



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 403 046 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1900/95

(51) Int.Cl.⁶ : C02F 3/08

(22) Anmeldetag: 22.11.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 3.1997

(45) Ausgabetag: 27.10.1997

(56) Entgegenhaltungen:

DE 4207560A1

(73) Patentinhaber:

SÖLKER MARMOR GES.M.B.H.
A-8961 STEIN/ENNS, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

HABERMANN WOLFGANG DR.
MAINZ (DE).
MATSCHINER HERMANN DR.
HALLE (DE).
SCHEFFER MATTHIAS
ALTMARKT/PG., SALZBURG (AT).

(54) VERFAHREN ZUR NITRIFIKATION UND/ODER DENITRIFIKATION VON STICKSTOFFVERBINDUNGEN UND VERWENDUNG VON DAFÜR GEEIGNETEN MINERALIEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nitrifikation und/oder Denitrifikation von Stickstoffverbindungen in Abwässern unter Einsatz von Substanzen mit Calciumcarbonat als Trägermaterialien für die Mikroorganismen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man granulierten, bevorzugt gebrochenen, hochkristallinen Schiefer, insbesondere Granat-Glimmerschiefer, und/oder Marmor als Trägermaterial(ien) für die Mikroorganismen einsetzt.

B
AT 403 046

Bei der Nitrifikation findet die Umwandlung von Ammonium über Nitrit zu Nitrat durch autotrophe Bakterien statt. Die Oxidation läuft in Gegenwart von Sauerstoff ab. Der Energiegewinn bei der Nitrifikation ist relativ gering. Daraus resultieren langsame Wachstumsraten der Nitrifikanten. Bei der Nitrifikation werden Wasserstoffionen gebildet. Dies führt zu einer Absenkung des pH-Wertes, wodurch die Nitrifikation gehemmt wird.

Die Denitrifikation erfolgt unter anaeroben Bedingungen mit Hilfe heterotropher Bakterien. Als terminaler Wasserstoffakzeptor dient den Bakterien der Sauerstoff des Nitrats (oder Nitrits) an Stelle von molekularem Sauerstoff. Im Vergleich zur Sauerstoffatmung ist der Energiegewinn bei der Nitratatmung um 10% geringer, da der gebundene Sauerstoff erst aktiviert werden muß. Daraus ergibt sich, daß die Denitrifikation nur unter anaeroben Bedingungen abläuft, da sonst die Sauerstoffatmung bevorzugt ist.

Die Mikroorganismen für die Nitrifikation und Denitrifikation werden bevorzugt auf Trägermaterialien angesiedelt. Durch die Besiedlung der Träger stehen die Organismen ortsfest für den Abbau zur Verfügung. Die Bakterien werden nicht mit dem Wasserstoffstrom aus dem System getragen. Die Dicke und Dichte der Biofilme wird durch die Scherkräfte beeinflußt. Starke Scherkräfte führen zur Bildung dünner, aber dichter Biofilme. Die Gelmatrix des Biofilms stellt ein Hindernis für den Stoffaustausch dar. Um die Diffusionswege möglichst klein zu halten und den mikrobiellen Abbau nicht zu behindern, sind geringe Filmdicken erforderlich. Diese müssen durch turbulente Strömungen im Schüttbett hergestellt werden. An die Trägermaterialien für Festbettreaktoren werden daher hohe und spezifische Anforderungen gestellt. Gute Trägermaterialien sollten folgende Eigenschaften aufweisen: große spezifische Oberflächen, Oberflächen, die dem Biofilm Halt geben, eine gute Nährstoffversorgung, auch mit Spurenelementen, gewährleisten und ein Ausschwemmen der Biomasse verhindern, insbesondere sollte das Ausschwemmen von "Spezialisten" mit langen Generations-/Verdopplungszeiten und damit weitere Trennverfahren für ausgespülte Biomasse verhindert werden.

Weitere gewünschte Eigenschaften der Materialien sind gute Diffusionseigenschaften für das Substrat und den Sauerstoff, sie sollen ferner nicht biologisch abbaubar sein, die mikrobiologischen Aktivitäten nicht behindern und leicht zu handhaben sein. Die verwendeten Trägerkörper müssen außerdem weitgehend chemisch resistent sein, so daß sie sich während des Betriebes nicht verändern. Außerdem sollte bei Scherbelastungen durch hohe turbulente Strömungen möglichst kein Abrieb auftreten.

Bisher wurde eine Vielzahl an Trägermaterialien eingesetzt und getestet. Zu den verwendeten Materialien gehören z.B. Sand, Kies, Blähbeton bei der Nitrifikation und Sand, Keramik, Polyurethanschäume, makroporöses Sinterglas sowie Anthrazit bei der Denitrifikation. Es wird dazu auf Bennemann, Feldmann, Hempel: Nitrifikation mit immobilisierten Bakterien, Wasser, Abwasser gwf 132 (1991) 12, S. 686-689 und auf Greulich, N.: Offenporige Sintergläser als Trägermaterialien in der biologischen Abwasserreinigung, Schott Glaswerke Mainz 1988, verwiesen. Breiten Einsatz finden auch regelmäßig geformte Kunststofffüllelemente aus Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyurethan und Polyethylen. Weiterhin werden Polyacrylamide, Polyacrylyhydrazide, Calciumalginat, Zeolith, Cristobalite, Vermiculite, Magnesiumsilikate, Vulkanasche, poröses Aluminium, Ton, Koks, Aktivkohlen, Polypropylen, Eisen- und Stahlabfälle, Raschig-Ringe, Hohlsteine, Lattenroste, Drahtgitter und Wellasbest als Trägermaterialien für Nitrifikanten, Denitrifikanten und andere Bakterien verwendet. Dazu seien die Literaturstellen Tritt, W.P., Korrespondenz Abwasser 38 (1991) 9, S. 1214-1223, weiters Butterworths Series in Chemical Engineering (1989), S. 458-459 und S. 515-574 sowie Koch, W., Water Research 25 (1991) 1, S. 1-8, genannt.

Nur zur Abrundung der Erörterung des Standes der Technik sei auf die DE-4 207 560 A1 verwiesen, die sich jedoch nicht auf die Behandlung von Abwässern bezieht, sondern eindeutig auf für Trinkwasserzwecke vorgesehene Wässer wie insbesondere Grundwässer. Sie ist daher genau auf eine Hebung der Trinkwasserqualität ausgerichtet und deren Aufgabe ist es, Rohwasser mangelnder Qualität durch Decarbonisierung und Denitrifikation auf Trinkwasserqualität zu heben. Auf die speziellen und im Vergleich zu Abwässern geringe Nitratkonzentrationen aufweisenden Wässer sind auch die dort vorgesehenen Verfahrensschritte abgestellt. Es ist zwingend vorgesehen, das auf Trinkwasserqualität anzuhebende Rohwasser in einer Reaktionszone gleichzeitig durch Einwirkung von Calciumhydroxid als Fällungsmittel zu entcarbonisieren und durch eine Biomasse unter Zugabe von Nährstoffen zu denitrifizieren, wobei durch den vorherigen Entcarbonisierungsschritt ausgefällt Calciumcarbonat als Trägermaterial für die Biomasse verwendet wird.

Alle bisher angeführten Trägermaterialien bieten, wie gefunden wurde, keine optimalen Siedlungsmöglichkeiten und Wachstumsbedingungen für Nitrifikanten und Denitrifikanten für eine Abwasserbehandlung, wodurch die Ausbildung dünner und dichter, gut haftender Biofilme kaum möglich ist. Auf fast allen der angeführten Trägermaterialien kommt es zur Ausbildung großvolumiger Biofilme. Hierdurch entstehen Stoffaustauschprobleme, welche sich besonders ungünstig auf das Wachstum der Nitrifikanten und Denitrifikanten auswirken.

Ein großes Problem ist bei Verwendung der bekannten Materialien der Anfall von überschüssiger Biomasse, die in regelmäßigen Abständen aus den Reaktoren, in denen sich die Trägermaterialien befinden, ausgetragen werden muß. Neben den oft unzureichenden chemischen und mechanischen Beständigkeiten, die viele der angeführten Materialien aufweisen, sind diese teilweise sehr kostenintensiv in der Anschaffung. Außerdem gibt es bei einer Reihe der angeführten Trägermaterialien, wenn sie ausgewechselt werden müssen, Probleme bei der Entsorgung bzw. kaum Möglichkeiten für ein Recycling oder eine weitere Verwertung.

Der im Patentanspruch 1 angegebenen Erfindung liegt das Problem zugrunde, als Trägermaterialien kostengünstige Mineralien für die Nitrifikation und/oder Denitrifikation von Stickstoffverbindungen zu verwenden, die es ermöglichen, dünne und feste Biofilme mit optimalen Wachstumsbedingungen für die Nitrifikanten und Denitrifikanten auszubilden, ohne daß überschüssige Biomasse entsteht, wobei die beladenen Trägermaterialien nach ihrem Einsatz einem weiteren Verwendungszweck zugeführt werden können. Dieses Problem wird nach Patentanspruch 1 im Rahmen eines Verfahrens zur Nitrifikation und/oder Denitrifikation von Stickstoffverbindungen in Abwassern unter Einsatz von Substanzen mit Calciumcarbonat als Trägermaterialien für die Mikroorganismen dadurch gelöst, daß man granulierten, hochkristallinen Schiefer, insbesondere Granat-Glimmerschiefer und/oder Marmor als Trägermaterial(ien) für die Mikroorganismen einsetzt. Dabei ist es wesentlich, daß die hochkristallinen Trägermaterialien geringe amorphe Anteile und viel kleine Kristallite enthalten, so daß viel Bruch- bzw. Oberfläche zur Verfügung steht.

Die Kombination von Marmor und Schiefer im Verhältnis von Schiefer zum Marmorgranulat 90:10 bis 20: vorzugsweise 30:70 bis 80:20 (V/V) ist besonders günstig, da diese Natursteinträger wichtige Spurenelemente enthalten, die für enzymkatalysierte Reaktionen erforderlich sind. So setzt sich z.B. das zur Nitrifikation notwendige Enzym Nitrogenase aus einem Eisenprotein und einem Eisen-Molybdän-Protein zusammen. Der besondere Vorteil bei Verwendung dieser kostengünstigen Mineralien als Träger für die Nitrifikanten und Denitrifikanten besteht darin, daß dünne und dichte Biofilme mit optimalen Wachstumsbedingungen für diese Spezies gebildet werden, wobei keine überschüssige Biomasse entsteht, die ausgeschwemmt werden muß und die Trägermaterialien, die während der Betriebszeit langfristig biologisch aufgeschlossen werden, nach ihrem Austausch einen wertvollen Mineraldünger für die Landwirtschaft sowie den Weinrebenanbau und die Forstwirtschaft liefern.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Patentansprüchen 2 bis 5 angegeben.

Als Schiefer ist ein Material bevorzugt, das in der Natur zusammen mit Marmor in hochkristalliner Form, insbesondere als Granat-Glimmerschiefer auftritt und dadurch beim Einsatz im Abwasser nicht mechanisch instabil wird. Der hochkristalline und insbesondere der Granat-Glimmerschiefer sollte vorzugsweise 5 bis 8 Gewichtsteile Aluminium, 9 bis 12 Gewichtsteile Calcium, 16 bis 20 Gewichtsteile Silizium, 3 bis 6 Gewichtsteile Eisen, 1 Gewichtsteil Kalium, 1 bis 3 Gewichtsteile Magnesium, 0,5 bis 1,5 Gewichtsteile Titan, 0,6 bis 0,8 Gewichtsteile Phosphor, 0,001 bis 0,01 Gewichtsteile Molybdän, ca. 0,04 bis 0,06 Gewichtsteile Mangan, 0,05 Gewichtsteile Schwefel, < 0,04 Gewichtsteile Zink, < 0,02 Gewichtsteile Zirkon, < 0,02 Gewichtsteile Strontium, < 0,07 Gewichtsteile Vanadium, < 0,05 Gewichtsteile Chrom und < 0,005 Gewichtsteile Kupfer enthalten.

Als Marmor ist vorzugsweise hochkristallines Material geeignet, in dem sich neben Eisen auch das Spurenelement Molybdän befindet. Der Marmor sollte vorzugsweise 33 bis 40 Gewichtsteile Calcium, 0,1 bis 0,9 Gewichtsteile Aluminium, 0,4 bis 5 Gewichtsteile Silizium, 0,1 bis 0,5 Gewichtsteile Magnesium, 0,02 bis 0,4 Gewichtsteile Eisen, 0,01 bis 0,04 Gewichtsteile Mangan, 0,01 bis 0,08 Gewichtsteile Titan, ca. 0,01 Gewichtsteile Kalium, rund 0,008 Gewichtsteile Molybdän, < 0,005 Gewichtsteile Phosphor und < 0,005 Gewichtsteile Schwefel enthalten.

Für die Nitrifikation und Denitrifikation sind Festbetten günstig, u. a. da die Trägermaterialien Schiefer und Marmor von ihrer Bruchform her für ein Festbett besonders geeignet sind. Als Festbetten kommen für die Nitrifikation Tropfkörper und vollständig getauchte Schüttungen in Betracht.

Für die Denitrifikation eignen sich vollständig getauchte Schüttungen neben Rieselkörpern, die z. B. mit Stickstoff inertisiert werden.

Zur Nitrifikation und Denitrifikation sind vollständig getauchte Schüttungen besonders vorteilhaft, da im Festbett höhere volumenspezifische Nitrifikationsleistungen durch die großen Kontakt- und Besiedlungsflächen möglich sind. Besonders bevorzugt sind Festbettumlaufreaktoren wie z. B. der Submersfestbettumlaufreaktor. Bei diesem Reaktor wird der größte Teil der das Festbett verlassenden Flüssigkeit über eine äußere Schlaufe zum Reaktoreingang zurückgeführt. Der Umlauf dient dazu, im System auch bei langen Verweilzeiten hohe Strömungsgeschwindigkeiten zu erreichen, um einen besseren Stoffaustausch und dünnere, stabile Biofilme zu erzielen und so die Verstopfung der Betten zu vermeiden. Außerdem werden dadurch im Reaktor Konzentrationsgradienten vermieden.

Neben diesen Reaktoren können Wirbelschicht- und/oder Fließbetten eingesetzt werden, wenn z. B. bei einer Nach- oder Vorbehandlung des Abwassers auch Abrieb anfallen darf.

Der geringe Raumbedarf dieser Anlagen ist in dichtbesiedelten Regionen vorteilhaft. Der Einsatz der Wirbelschichtreaktoren ermöglicht für die Vorbehandlung hochkonzentrierter Abwässer kompakte Reinigungseinheiten.

Die Korngrößen der Mineralien für die getauchten Festbettschüttungen können 0,5 bis 12 mm, vorzugsweise 3 bis 5 mm betragen. Für die Wirbel- und Fließbetten sind Mineralpartikel von 0,05 bis 2mm geeignet, während für die Tropfkörper Granulate von 30 bis 150 mm Durchmesser als Füllung in Betracht kommen. Tropfkörper sind hier bevorzugt unregelmäßige, gebrochene größere Körner und auch zu größeren Körpern, z.B. durch ein Bindemittel, wie Zement, gebundene, kleine Körner.

Es ist günstig, während der Nitrifikation/Denitrifikation das Redoxpotential der Schüttungen und des Abwassers beim Betrieb der Reaktoren zu bestimmen. Die Redoxpotentialmessung gibt Aussagen über die Bakterienaktivität, den Abbau von Wasserinhaltsstoffen und die Eigenschaften der Trägeroberflächen, da viele biologisch-chemische Reaktionen auf Redoxreaktionen beruhen. Das Redoxpotential bei der Nitrifikation sollte bei 460 bis 500 mV gegenüber dem Potential der Normalwasserstoffelektrode (NHE) liegen, während bei der Denitrifikation Potentiallagen von 100 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) nicht überschritten werden dürfen.

Sinkt das Redoxpotential bei der Nitrifikation unter 460 mV gegen die NHE, dann muß Sauerstoff zugeführt werden, während bei Potentiallagen von > 100 mV gegen die NHE bei der Denitrifikation die Zufuhr von Stickstoff oder einem anderen Inertgas erforderlich ist.

Als Redoxelektroden werden mit n-leitenden Metalloxiden oberflächlich beschichtete Titandraht- oder Tantaldrahtelektroden verwendet, die keine Querempfindlichkeiten gegenüber Sauerstoff oder Reduktionsmitteln aufweisen. Bevorzugt sind hier Tantal-/Tantal-n-Oxid-Elektroden. Als Referenzelektroden kommen Silber-/Silberchlorid- oder Wasserstoffnormal-Elektroden (NHE) in Betracht.

Die Nitrifikation wird vorzugsweise bei pH-Werten von 8 durchgeführt. Aus diesem Grunde werden für die Nitrifikanten als Trägermaterialien Marmor-Schiefer-Gemische mit einem hohen Marmoranteil verwendet. Bevorzugt setzt man Gemische ein, die 60 bis 70 Volumenanteile Marmor enthalten, da diese optimale Wachstumsbedingungen für die Nitrifikanten ermöglichen. Es ist aber auch möglich, nur Marmor einzusetzen, wenn dieser einen ausreichenden Anteil an Spurenelementen wie z. B. Molybdän und Eisen enthält. Bei der Denitrifikation werden als Trägermaterialien Schiefer-Marmor-Gemische mit einem höheren Schieferanteil oder reiner Schiefer verwendet, vorzugsweise kommen Gemische in Betracht, deren Schieferanteile 50 bis 70 Volumenanteile betragen.

Schwankungen des Betriebsablaufes in den Reaktoren, z. B. bei einem schlagartigen Überangebot an Ammonium, werden daher am besten durch Schiefer-Marmor-Granulatgemisch-Schüttungen überwunden, wenn eine hohe Rezirkulationsrate eingehalten wird und keine großen Konzentrationsgradienten auftreten.

Ein weiterer Vorteil ist, daß durch den Schieferanteil die Wachstumsgeschwindigkeit für die Nitrifikanten und Denitrifikanten erhöht ist, wodurch die Schüttungen weitgehend unempfindlich gegenüber Störeinflüssen sind.

Weiterhin ist es von Vorteil, gebrochene Schiefer- und Marmorgranulate einzusetzen. Die gebrochenen Schiefer- und Marmorkörper haben eine unregelmäßige, scharfkantige Oberfläche. Die Steinoberfläche setzt der Strömung einen großen Widerstand entgegen. Die relativ dichte Packung bewirkt große Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb des Schüttbettes, wobei das freie Volumen in der getauchten Schüttung 30 bis 40 Vol.% betragen sollte. Zwangsläufig bilden sich stabile, dünne Biofilme aus, die gegen große Abscherkräfte an der wirbelumspannenden Steinoberfläche widerstandsfähig sind. Die beim Brechprozeß der Steine anfallenden rauen zerklüfteten Oberflächen bieten besonders gute Bedingungen für die Ansiedlung von Mikroorganismen. Die durch die zerklüfteten Oberflächen hervorgerufenen Wirbel garantieren einen optimalen Stoffaustausch zwischen Mikroorganismus und Substrat, in diesem Fall dem Abwasser.

In getauchten Schüttbettreaktoren können die Schütthöhen für die Trägermaterialien 0,3 bis 5 m, vorzugsweise 1 bis 2 m betragen.

Der Sauerstoffgehalt bei der Nitrifikation sollte im Schüttbett 2 mg/l nicht unterschreiten, damit Beeinträchtigungen der Nitrifikation vermieden werden. Bei der Denitrifikation muß Sauerstoff im Reaktor vermieden werden, da sonst die Denitrifikation behindert wird. Zur Kolonisierung der Trägermaterialien werden die Anlagen in den ersten zwei bis vier Versuchswochen diskontinuierlich oder kontinuierlich im Kreislauf mit Abwasser betrieben, bis sich eine stabile Population aufgebaut hat. Als Mikroorganismen dienen die im Abwasser befindlichen Spezies. Nach einer Aufwuchsphase von maximal ein bis drei Wochen haben sich die Nitrifikanten und Denitrifikanten vollständig an das Substrat, die Schiefer- und Marmoroberflächen adaptiert, so daß eine fast 100prozentige Nitrifikation und Denitrifikation bei Verweilzeiten von 20 bis 60 Minuten möglich ist. Neben der Nitrifikation und Denitrifikation kommt es zur Verminderung der TOC-

und CSB-Werte. Je nach Verweilzeit von 30 bis 180 Minuten liegen die Abbauraten zwischen 10 bis 60 % (TOC, CSB). Zur Beschleunigung des Aufbaus von stabilen Biofilmen auf den Trägermaterialien können dem Abwasser auch Nitrifikanten bzw. Denitrifikanten zugesetzt werden.

- Neben den bereits beschriebenen Trägermaterialien ist es möglich, feinkörnigen hochkristallinen Schiefer und/oder auch Glimmerschiefer und/oder Marmor mit einem Bindemittel, z. B. 5 bis 20 Gewichtsteile Zement, zu verfestigen, anschließend zu granulieren, danach als Trägermaterial zu verwenden. Weiterhin kann man feinkörnigen Schiefer und/oder Marmor zusammen mit wasserlöslichen Salzen und Zement zu Formkörpern, z. B. Rohren, verarbeiten, die nach dem Herauslösen des Salzes porös sind und anstelle eines Reaktors vom Abwasser durchströmt werden können.
- Bei der Nitrifikation erfolgt der Sauerstoffeintrag in die Reaktoren in Form von reinem Sauerstoff oder Luft. Bei höheren Schüttbettreaktoren ist es günstig, nach etwa 1 m Schüttthöhe eine Zwischenbelüftung vorzunehmen, damit der erforderliche Sauerstoffgehalt von > 2 mg/l nicht unterschritten wird.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Mineralien sind über längere Zeiträume, d.h. einige Jahre, als Trägermaterialien für Nitrifikanten und Denitrifikanten geeignet. Im Laufe der Betriebszeit werden sie biologisch aufgeschlossen und können danach gemahlen als Mineraldünger in der Land- und Forstwirtschaft sowie im Weinrebenbau verwendet werden.

Die Verwendung der kostengünstigen Marmor-Schiefer-Gemische als Trägermaterialien für die Mikroorganismen ermöglicht es, Ammonium und/oder Nitrat quantitativ aus Abwässern und Oberflächenwässern zu entfernen. Bei der Eliminierung von Nitrat aus Grundwasser muß den Schiefer-Marmor-Gemischen eine unlösliche Kohlenstoff-Wasserstoff-Quelle zugesetzt werden. Hier können z. B. granulierte Polysaccharide oder andere biologisch leicht abbaubare Polymere, die keine wasserlöslichen Spaltprodukte ergeben, eingesetzt werden. Bei Verwendung derartiger Schüttungen gelingt es, das Nitrat im Grundwasser durch Denitrifikation vollständig abzubauen.

Schließlich ist festzuhalten, daß die Verwendung der oben behandelten Mineralien für den ebenfalls oben erörterten Zweck Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist.

Beispiel 1:

Zwei Schüttbettreaktoren von 8 cm Innendurchmesser und 80 cm Höhe werden in Reihe geschaltet, wobei jedes Schüttbett eine eigene Entlüftung hat. Beide Schüttbetten können getrennt begast werden und besitzen je einen eigenen Umlaufkreislauf zur Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit in der Schüttung. Die Schüttungen in beiden Kolonnen befinden sich auf einem gelochten Teflonboden. In das erste Schüttbett werden 1,5 Liter eines Schiefer-Marmor-Granulates mit 65 Volumenanteilen Marmor von 2 bis 6 mm Korngröße eingefüllt. Das freie Volumen in dieser Schüttung beträgt 0,49 Liter. In das zweite, nachgeschaltete Schüttbett werden 2,5 Liter einer Schiefer-Marmor-Granulat-Schüttung mit einem Anteil von 60 Volumenprozent Schiefer und 3 bis 6 mm Korngröße eingefüllt. Das freie Volumen in dieser Schüttung beträgt ungefähr 0,87 Liter.

Der hochkristalline Marmor enthält etwa 38 Gewichtsteile Calcium, 0,8 Gewichtsteile Aluminium, 2,5 Gewichtsteile Silizium, 0,3 Gewichtsteile Magnesium, 0,1 Gewichtsteile Eisen, 0,03 Gewichtsteile Mangan, 0,08 Gewichtsteile Titan, 0,01 Gewichtsteile Kalium, rund 0,008 Gewichtsteile Molybdän, < 0,005 Gewichtsteile Phosphor und < 0,005 Gewichtsteile Schwefel.

Der hochkristalline Schiefer ist ein Granat-Glimmerschiefer und enthält 6 Gewichtsteile Aluminium, 10 Gewichtsteile Calcium, 18 Gewichtsteile Silizium, 4 Gewichtsteile Eisen, 1,5 Gewichtsteile Kalium, 2 Gewichtsteile Magnesium, 0,8 Gewichtsteile Titan, 0,6 Gewichtsteile Phosphor, 0,009 Gewichtsteile Molybdän, 0,004 Gewichtsteile Mangan, 0,04 Gewichtsteile Schwefel, < 0,03 Gewichtsteile Zink, < 0,02 Gewichtsteile Zirkon, < 0,02 Gewichtsteile Strontium, < 0,007 Gewichtsteile Vanadium, < 0,005 Gewichtsteile Chrom und < 0,005 Gewichtsteile Kupfer.

Zur Potentialmessung wird in die Marmor-Schiefer-Schüttung je eine Tantal-n-Oxid-Redoxelektrode geführt. Als Referenzelektrode dient hier eine Silber-/Silberchlorid-Elektrode. Der pH-Wert wird am Auslauf jeder Schüttbettkolonne gemessen.

Für den Versuch wird das erste Schüttbett mit 8 Litern Sauerstoff pro Stunde und das zweite Schüttbett mit 2 Litern Stickstoff pro Stunde begast, wobei die Umwälzmenge in den einzelnen Schüttbetten ungefähr 100 Liter pro Stunde beträgt. Als Zulauf wird ein Abwasser mit einem TOC von 55 mg/l, einem CSB von 165 mg/l und einem Ammoniumgehalt von 85 mg/l verwendet. Die Zulaufmenge beträgt 2 Liter pro Stunde zum ersten Schüttbett. Nach einer Betriebszeit von 15 Tagen hat sich auf der ersten Schüttung eine stabile Population von Nitrifikanten und auf der zweiten Schüttung eine stabile Population von Denitrifikanten angesiedelt.

Nach dieser Einlaufphase werden folgende Abbauergebnisse erhalten:

	Zulauf Abwasser	Ablauf Schüttbett 1 Nitrifikation	Ablauf Schüttbett 2 Denitrifikation
5	TOC CSB Ammonium Nitrat pH-Wert Potential gegen NHE	55 mg/l 165 mg/l 85 mg/l 0,5 mg/l 7,2	42 mg/l 120 mg/l < 0,1 mg/l 285 mg/l 8,3 480 mV
10			28 mg/l 80 mg/l < 0,1 mg/l < 0,1 mg/l 7,2 15 mV
15			
20			
25			
30			

Über eine Versuchszeit von 6 Monaten wurde in beiden Schüttbetten keine überschüssige Biomasse gebildet, die ausgeschwemmt werden mußte. Eine Erhöhung der Ammoniumkonzentration auf 195 mg/l beeinflußte die Nitrifikations- und Denitrifikationsleistung und damit die Ablaufwerte für Ammonium und Nitrat nicht.

Vergleichsuntersuchungen mit porösem Sinterglas und Aktivkohle als Trägermaterialien für die Mikroorganismen zeigten, daß bereits nach zwei Monaten überschüssige Biomasse gebildet wurde, die ausgeschwemmt werden mußte, um eine Verstopfung der Schüttbetten zu vermeiden. Außerdem waren bei einer kurzzeitigen Erhöhung der Ammoniumzulaufkonzentration die Ablaufwerte für Ammoniumnitrat deutlich erhöht (5 mg Ammonium/l und 8 mg Nitrat/l). Etwas weniger anfällig waren Schüttbetten mit reinem Marmor als Trägermaterial (2 mg Ammonium/l und 3 mg Nitrat/l). Bei einer eintägigen Betriebsstörung durch den Ausfall der Sauerstoffzufuhr zur Nitrifikationskolonne arbeiteten die Marmor-Schiefer-Gemisch-Schüttungen nach ca. zwei Stunden wieder normal, während die reine Marmor-Schüttung etwa einen Tag und die Aktivkohle sowie die Sinterglasschüttung ca. drei Tage zur Normalisierung der Nitrifikation und Denitrifikation benötigten.

Sehr stabile Betriebsbedingungen und gleich gute Abbauleistungen wie mit Marmor-Schiefer-Gemischen als Trägermaterialien erhält man mit reinem Schiefer. Gegenüber den Marmor-Schiefer-Gemischen wird allerdings mehr Biomasse gebildet, so daß der Strömungswiderstand in der Schüttung höher ist.

Marmor-Schiefer-Gemische bieten sich daher als optimale Trägermaterialien für die Nitrifikation und Denitrifikation an, wobei der Schiefer in Form von Granat-Glimmerschiefer allen anderen Schiefermaterialien vorzuziehen ist, da er eine ausgezeichnete chemische und mechanische Beständigkeit aufweist.

Patentansprüche

- Verfahren zur Nitrifikation und/oder Denitrifikation von Stickstoffverbindungen in Abwässern unter Einsatz von Substanzen mit Calciumcarbonat als Trägermaterialien für die Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, daß man granulierte, bevorzugt gebrochenen, hochkristallinen Schiefer, insbesondere Granat-Glimmerschiefer, und/oder Marmor als Trägermaterial(ien) für die Mikroorganismen einsetzt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel der genannten Mineralien durch ein Bindemittel, insbesondere Zement, vorzugsweise in einem Anteil von 5 bis 20 Gew.-%, aneinander gebunden bzw. befestigt sind.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Mineraliengemische bzw. Mischmineraleien auf Basis einer Kombination von Marmor und Schiefer im Verhältnis von 10 : 90 bis 90 : 10 (Vol/Vol), vorzugsweise von 30 : 70 bis 80 (Vol/Vol) eingesetzt werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß für eine Nitrifikation Marmor-Schiefer-Gemische mit 60 bis 70 Vol.-% Marmor eingesetzt werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß für eine Denitrifikation Marmor-Schiefer-Gemische mit 50 bis 70 Vol.-% Schiefer eingesetzt werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als hochkristalliner Schiefer ein Schiefer, vorzugsweise Granat-Glimmerschiefer, verwendet wird, der 5 bis 8 Gew.-Teile Aluminium, 9 bis 12 Gew.-Teile Calcium, 16 bis 20 Gew.-Teile Silizium, 3 bis 6 Gew.-Teile Eisen, 1 bis 3 Gew.-Teile Kalium, 1 bis 3 Gew.-Teile Magnesium, 0,5 bis 1,5 Gew.-Teile Titan, 0,6 bis 0,8 Gew.-Teile Phosphor, 0,001 bis 0,01 Gew.-Teile Molybdän, 0,04 bis 0,06 Gew.-Teile Mangan, < 0,05 Gew.-Teile Schwefel, < 0,04 Gew.-Teile Zink, < 0,02 Gew.-Teile Zirkon, < 0,02 Gew.-Teile Strontium, < 0,007

Gew.-Teile Vanadium, < 0,05 Gew.-Teile Chrom und < 0,005 Gew.-Teile Kupfer enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein hochkristalliner Marmor, der 33 bis 40 Gew.-Teile Calcium, 0,1 bis 0,9 Gew.-Teile Aluminium, 0,4 bis 5 Gew.-Teile Silizium, 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile Magnesium, 0,02 bis 0,4 Gew.-Teile Eisen, 0,01 bis 0,4 Gew.-Teile Mangan, 0,01 bis 0,08 Gew.-Teile Titan, etwa 0,01 Gew.-Teile Kalium, etwa 0,008 Gew.-Teile Molybdän, < 0,005 Gew.-Teile Phosphor und < 0,005 Gew.-Teile Schwefel enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß, insbesondere zur Eliminierung von Nitrat aus Wassern, den Mineralien eine wasserunlösliche Wasserstoff-Kohlenstoffquelle, insbesondere auf Basis von Polysacchariden oder leicht abbaubaren Polymeren zugesetzt ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die vorgesehenen Mineralien bei der Nitrifikation in mit Sauerstoff und/oder sauerstoffhaltigen Gasen begasten, getauchten Schüttbetten, Wirbelbetten oder Tropfkörpern eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die vorgesehenen Mineralien bei der Denitrifikation in getauchten Schüttbetten oder Wirbelbetten eingesetzt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Korngröße der eingesetzten Mineralien für getauchte Schüttbetten 0,5 bis 12 mm, für Wirbelbetten 0,05 bis 2 mm und für Tropfkörper 30 bis 150 mm betragen.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, gekennzeichnet durch einen gekoppelten, aufeinanderfolgenden Einsatz der im Anspruch 2 genannten Mineralien und der im Anspruch 3 genannten Mineralien zum Abbau von Nitraten und/oder Nitriten zu Stickstoff.
13. Verwendung der zur Nitrifikation und/oder Denitrifikation der in mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 genannten Mineralien bzw. Mineraliengemische nach deren Einsatz in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 nach Zerkleinerung, insbesondere Mahlung und Trocknung als Mineralstoffdünger.
14. Verwendung der in mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 genannten Mineralien bzw. Mineraliengemische, insbesondere mit den in einzelnen der Ansprüche angegebenen Maßgaben bezüglich Korngröße(n), Zusammensetzung(en), Art der Betten bzw. Tropfkörper und Kombination, für die Nitrifikation und/oder Denitrifikation von Stickstoffverbindungen in Abwässern.

40

45

50

55