

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 892084 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentsökan - Patent application 892084

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C02F 3/28
C02F 9/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 02.05.1989

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 02.05.1989

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 05.11.1989

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

04.05.1988 DE 3815123

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Glanser, Margarete, Yugoslavia, JUGOSLAVIA, (YU)

2 • Ban, Sinisa, Yugoslavia, JUGOSLAVIA, (YU)

3 • Pascik, Imre, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä jätevedessä esiintyvien monimutkaisten ja hitaasti hajoitettavissa olevien orgaanisten aineiden biologiseksi hajottamiseksi

Förfarande för biologisk nedbrytning av i avfallsvatten förekommande komplexa och långsamt uppspjälkbara organiska ämnen

Menetelmä jätevedessä esiintyvien monimutkaisten ja hitaasti hajotettavissa olevien orgaanisten aineiden biologiseksi hajottamiseksi

- 5 Keksintö koskee jätevedessä monimutkaisten ja hitaasti hajotettavissa olevien orgaanisten aineiden biologista hajottamista. Tällaisia jätevesivirtoja esiintyy niin kemian perusteellisuudessa, kuten esimerkiksi sahala-
- 10 tusteellisuudessa, kuten esimerkiksi kemian tehtaissa, tekstiiliteollisuudessa, lakkateollisuudessa, nahkatehtaissa jne. Nämä jätevedet sisältävät yleensä paljon hyvin erilaisen rakenteen omaavia orgaanisia aineita, osaksi myös niiden dimeerejä, trimeerejä, oligomeereja tai kondensaatiotuotteita, jotka siten oleellisesti eroavat toisistaan myös biologisessa hajotettavuudessaan.

- Näihin jätevesivirtoihin kuuluvat esimerkiksi myös selluloosan valmistuksen valkaisu-prosessista tulevat jätevedet. Edelleen niihin kuuluu lakkateollisuuden huuhtelu-
- 20 luvedet, jotka sisältävät sekä hyvin hajotettavissa olevia että hitaasti hajotettavissa olevia komponentteja. Tällä hetkellä ei juuri ole tiedossa tehokkaita, toimivia biologisia menetelmiä tämän ongelman ratkaisemiseksi.

- Anaerobiset bakteerit ovat tosin suhteellisen aktiivisia aromaattien suhteen, mutta ne ovat hyvin alttiita jäteveden laadunvaihteluille, inhiboiville päästöille ja niillä on sitäpaitsi hyvin vähäinen kasvunopeus, joten laitoksen käyttöhäiriöiden tapauksissa voi kestää hyvinkin kauan, kunnes laitoksen täydellinen suoritusteho jälleen saavutetaan.
- 30

- DE-patenttijulkaisun 3 046 686 mukaan biomassan varastoituminen ja toksisten päästöjen poispuskuroituminen saavutetaan tekemällä keinotekoiset ja luonnolliset kantajat liikkumattomiksi. Tällä tavoin ei suojaa toimintahäiriöille voida kuitenkaan taata.
- 35

Julkaisun gmf-Wasser/Abwasser mukaan (nro 126 (1985) 2, s. 81 - 87, Heijnen et al.) korkeampi prosessistabiilisuus hiivanvalmistuksen käymisprosessissa syntyvien monimutkaisten jätevesien anaerobisessa käsittelyssä
 5 saavutetaan kaksivaiheisella anaerobisella käsittelyllä, jossa kantajaan on sitoutunut organismeja. Tässä on kysymys kuitenkin suhteellisen hyvin hajotettavissa olevista jätevedessä esiintyvistä aineista.

Kaksivaiheiset anaerobiset menetelmät soveltuvat
 10 periaatteessa edellä mainittujen monimutkaisten jätevesivirtojen käsittelyyn. B. Rosén ja L. Gunarsson kuvaavat esimerkiksi (H.I.T. 85, symposiumi teollisuusjätevesien anaerobisesta käsittelystä, Hannover 3.10. - 4.10.1985) kemitermomekaanisen menetelmän mukaisessa selluloosan valmistuksessa (CTMP, kemitermomekaaninen massa) syntyvien
 15 jätevesien kaksivaiheista anaerobista käsittelyä, jossa kaksivaiheisuudesta huolimatta on joskus otettava huomioon anaeroobeille toksisten päästöjen esiintyminen, mikä tässä menetelmässä estetään siten, että myrkyt poistetaan sekoittamalla ylimäärä aerobista lietettä.
 20

Kaksivaiheisen anaerobisen menetelmän ongelm on ennen kaikkea siinä, että hydrolyyttisen ja asidogeenisen biomassan vahingoittamisella ensimmäisessä vaiheessa vahingoitetaan voimakkaasti myös toista, erityisen arkaa
 25 metanogeenista biomassaa, mikä näiden organismien pitkien generaatioaikojen vuoksi johtaa vedenpuhdistuslaitoksessa hyvin pitkään kestävään uudestikasvamiseen tai hukka-aikaan.

Yllättävästi keksittiin, että tämä kaksivaiheisen
 30 menetelmän epäkohta voidaan välttää, kun käsiteltävä jätevesi rikastutetaan ensimmäisessä vaiheessa asidogeenisten organismien ohella dehalogenoiduilla ja/tai desulfonoiduilla ja/tai desaminoiduilla kannoilla ja samassa vaiheessa lisätään, orgaanisesta hiilikuormituksesta laskettuna reilusti stökiometristä määrää pienempi määrä happea
 35

suoraan tai epäsuorasti niin, että lisätään happea lohkaisevia yhdisteitä, ja toisessa vaiheessa metanogeenisia organismeja sisältävän biomassan läsnä ollessa suoritetaan tunnetulla tavalla anaerobinen hajottaminen. Keksinnön mukaisen menetelmän idea on oleellisesti siinä, että puhdistettava jätevesi käsitellään ensimmäisessä vaiheessa anoksisesti/puoliaerobisesti, kun taas toisessa vaiheessa työskennellään vahvasti anaerobisissa olosuhteissa metanogeenisten, mahdollisesti kantaja-aineisiin kiinnittyneiden mikro-organismien läsnä ollessa.

Erityisen hyvin keksinnön mukainen menetelmä on realisoitavissa, kun molempia vaiheita käytetään pyörresintraushaudemenetelmänä käyttämällä kantaja-aineita biomassan liikkumattomaksi tekemiseksi. Kantaja-aineena käytetään edullisesti kappaleista polyuretaanimassoja, jotka sisältävät täyteaineina reaktiivista ja kulutuksen kestävästi sitoutunutta hiilijauhetta.

Edullisesti keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan siten, että happipitoisuus ensimmäisessä vaiheessa on 0,01 - 1,2 mg/l, edullisesti 0,02 - 1 mg/l ja erityisen edullisesti 0,05 - 0,8 mg/l.

pH-arvo ensimmäisessä vaiheessa on tarkoituksenmukaisesti 2,5 - 7,5, edullisesti 3,0 - 6,8 ja erityisen edullisesti 4,0 - 6,5.

Keksinnöllä saavutetaan seuraavat edut:

ongelmajätevesissä, joissa esiintyy monimutkaisia, hitaasti hajotettavissa olevia aineita, voidaan keksinnön mukaisella menetelmällä periaatteessa saavuttaa korkeampi hajoamisprosentti kuin puhtaasti anaerobisessa kaksivaiheisessa menetelmässä,

puoliaerobisen menettelyn avulla estetään ensimmäisessä vaiheessa ehdottomasti anaerobisten mikro-organismien kasvaminen. Tällä tavoin menetelmä tulee suhteellisen inertiksi sattumoisin esiintyvien happipäästöjen suhteen ensimmäisessä vaiheessa. Tämän johdosta saavutetaan suu-

remppi prosessistabiliteetti yksivaiheiseen kuin myös kaksivaiheiseen, puhtaasti anerobiseen menetelmään verrattuna,

5 BOD:n ja orgaanisten klooriyhdisteiden (AOX) eliminointuminen on tehokkaampaa kuin yksivaiheisessa ja kuin jopa kaksivaiheisessa anaerobisessa menetelmässä,

toisen vaiheen H_2S -myrkytys voidaan välttää, sillä ensimmäisessä vaiheessa rikki-ionit muunnetaan alkuainerikiksi.

10 Keksinnöllä tulee tyydyttävällä tavalla ratkaistuksi tehtävä, miten anaerobinen jätevedenpuhdistusmenetelmä tehdä inertiksi tähän inhiboivasti vaikuttavien, käytöstä riippuvien happipäästöjen suhteen. Tämän johdosta saavutetaan oleellisesti suurempi luotettavuus ja näin anaerobisessa hajottamisessa periaatteellinen parannus päävaiheessa (metaanivaihe).

Seuraavaksi keksintöä ilmennetään vertailukokeilla. Kuviossa kaavamaisesti kuvatulla koelaitteistolla verrattiin keksinnönmukaista menetelmää (laitteisto C) yksivaiheiseen (laitteisto A) ja kaksivaiheiseen aerobiseen menetelmään (laitteisto B). Tulokset on esitetty jäljempänä taulukossa.

20 Kuvion mukaisesti syötetään näihin kolmeen laitteistoon A, B ja C jätevettä yhteisestä jätevesiastiasta
25 1. Yksivaiheista anaerobista menetelmää kuvaava laitteisto A koostuu anaerobisesta reaktorista 2, jossa on kantajainemassaa 3, kaasunmittauslaitteesta 4 ja poistoaltaasta 5, joka on yhdistetty sifonilla 6 anaerobiseen reaktoriin. Käsiteltävä jätevesi johdetaan pumpun 7 avulla anerobisen reaktorin pohjalle.

30 Anaerobisen reaktorin tilavuus on 4,0 l. Se sisältää 1 000 ml modifioiduista polyuretaanimassoista koostuvien kappaleiden kantaja-aineiden massaa, jotka polyuretaanimassat sisältävät täyteaineina reaktiivista ja kulu-
35 tuksen kestävästi sitoutunutta hiilijauhetta. Tällaiset

hiilimodifioidut PUR-solumuovikantaja-aineet valmistetaan periaatteessa siten, että NCO-esipolymeerin annetaan reagoida stökiometristä määrää paljon suuremman määrän kanssa vettä paloitetujen, esivalmistettujen PU-solumuovien ja

5 hiilijauheen läsnä ollessa. Nämä kantaja-ainemassat ovat valmistuksesta riippuen vahvasti turvonneita, omaavat hyvin suuren vedenimemiskyvyn ja muodostavat ideaalin kantajamatriisin mikro-organismien kasvualustana vesipitoisessa ympäristössä. Teknisten yksityiskohtien suhteen vii-

10 tataan EP-patenttijulkaisuun 151 937.

Määrättyjen alkuolosuhteiden takaamiseksi jätevedenpuhdistusmenetelmässä rikastutettiin käsiteltävä, jo asidogeenisia mikro-organismeja sisältävä jätevesi dehalogenoituilla ja/tai desulfonoituilla ja/tai desaminoituilla

15 kannoilla. Rikastuttaminen tapahtui siten, että nämä kannat viljeltiin eri vaiheessa saattamalla biomassa kosketuksiin substraattien kanssa, jotka sisälsivät edellä mainittuja yhdisteryhmiä hiilen päälähteinä. Oleellista tässä on se, että kasvatetaan stabiili sekaviljelys, joka menetelmän alussa asetetaan perustaksi.

20

Käsiteltävään jäteveteen anaerobisessa reaktorissa 2 lisättyjen PUR-kantaja-aineiden määrä vastasi kuiva-ainepitoisuutta 85 g kuiva-ainetta/l suspensiota. Jätevesi pumpattiin reaktorin pohjalle niin suurella virtausnopeudella, että PUR-kantaja-aineet saadaan tupruamaan ja ne pidetään reaktorissa vapaasti kelluvana pyörrekerroksessa (turbulentit ja pyörivät virtaukset). Tämän tyyppiset pyörrekerrosreaktorit ovat jätevesitekniikassa tunnettuja ja niitä käsitellään yksityiskohtaisesti esimerkiksi P.F. Cooperin ja B. Atkinsonin erikoistutkimuksessa Biological Fluidised Bed Treatment of Water and Wastewater, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1981. Myös tuonnempana kuvattavissa laitteistoissa B ja C käytetään tällaisia pyörrekerrosreaktoreita.

25

30

Laitteisto B koskee tunnetun tekniikan mukaista kaksivaiheista anaerobista laitteistoa. Se koostui kahdesta peräkkäin asetetusta anaerobisesta reaktorista 8 ja 9, joiden kummankin tilavuus on 2,0 l. Jätevesi johdetaan jälleen pumpulla 7 kulloinkin reaktorin 8 ja 9 pohjaan. Metaanireaktori 9 sisälsi 400 ml laitteiston A yhteydessä kuvattua PUR-kantaja-ainetta. Muuten on tarkalleen samat rakenneosat, kuten tämän jälkeen kuvattavassa laitteistossa C, numeroitu samoilla numeroilla.

Keksinnön mukainen menetelmä suoritettiin laitteistolla C. Ensimmäinen vaihe on tässä muodostettu puolianaerobisena reaktorina 10, jossa reaktorin pohjalla on kaasuntuloputki vähäisen happi- tai ilmamäärän johtamiseksi. Reaktoriin johdetun hapen määrä oli esimerkiksi 0,6 mg/l. Reaktorin sisällön pH-arvo oli tällöin 6,6 - 6,9. Reaktorissa 10 esikäsitelty jätevesi johdettiin putkea ja sifonia 6 pitkin pumpun 7 avulla metaanireaktoriin 9, joka on samalla tavoin toteutettu kuin laitteistossa B. Molempien reaktoreiden 9 ja 10 tilavuus on jälleen 2 l.

Kaikki reaktorit täytettiin dehalogenoidulla, anaerobisella biomassalla 15 %:na suspensiona (tilavuudesta laskettuna). Tämä biomassa saatiin rikastusmenetelmän avulla saavutetulla mukautumisella sekajätevedeen, joka oli peräisin sulfiittiselluosa valmistavasta tehtaasta. Sitten toimittiin niin, että reaktoreissa oli rinnakkaisesti sama BOD-tilakuormitus ja sama jätevesi (jätevesiasia 1). Hajotuskykyä karakterisoivia mittaustuloksia on verrattu keskenään seuraavassa taulukossa.

Kemiallinen hapenkulutus (BOD) mitattiin tunnetulla tavalla DIN 38 409, osan 41 mukaisesti ja aktiivihiiileen absorboituvissa olevan kloorihiilivetyjen määrä (AOX-pitoisuus) DIN 38 409, osan 14 mukaisesti. Mittaustuloksista ilmenee, että keksinnön mukainen menetelmä C on parempi sekä hajotuskyvyn (BOD) että kloori-hiilivety-yhdisteiden eliminoitumisen suhteen.

Patenttivaatimukset:

1. Kaksivaiheinen menetelmä jätevedessä esiintyvien monimutkaisten, hitaasti hajotettavissa olevien aineiden biologiseksi hajottamiseksi, jossa ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu hapottaminen ja toisessa vaiheessa anaerobinen hajottaminen metanogeenisten organismien läsnä ollessa, t u n n e t t u siitä, että käsiteltävä jätevesi rikastutetaan ensimmäisessä vaiheessa asidogeenisten organismien ohella dehalogenoiduilla ja/tai desulfonoiduilla ja/tai desaminoiduilla kannoilla ja siitä, että samassa vaiheessa anostellaan orgaanisesta hiilikuormituksesta laskettuna stökiometristä määrää paljon pienempi määrä happea suoraan tai epäsuorasti happea lohkaisevan yhdisteen muodossa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että molempia menetelmiä käytetään pyörresintraushaudemenetelmänä, jolloin kantaja-aineita käytetään biomassan liikkumattomaksi tekemiseksi.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kantaja-aineena käytetään kappaleista polyuretaanimassaa, joka sisältää täyteaineena reaktiivista ja kulutuksen kestävästi sitoutunutta hiilijauhetta.

4. Patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapen konsentraatio ensimmäisessä vaiheessa on 0,01 - 1,2 mg/l, edullisesti 0,02 - 1 mg/l ja erityisen edullisesti 0,05 - 0,8 mg/l.

5. Patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH-arvo säädetään ensimmäisessä vaiheessa välille 2,5 - 7,5, edullisesti välille 3,0 - 6,8 ja erityisen edullisesti välille 4,0 - 6,5.

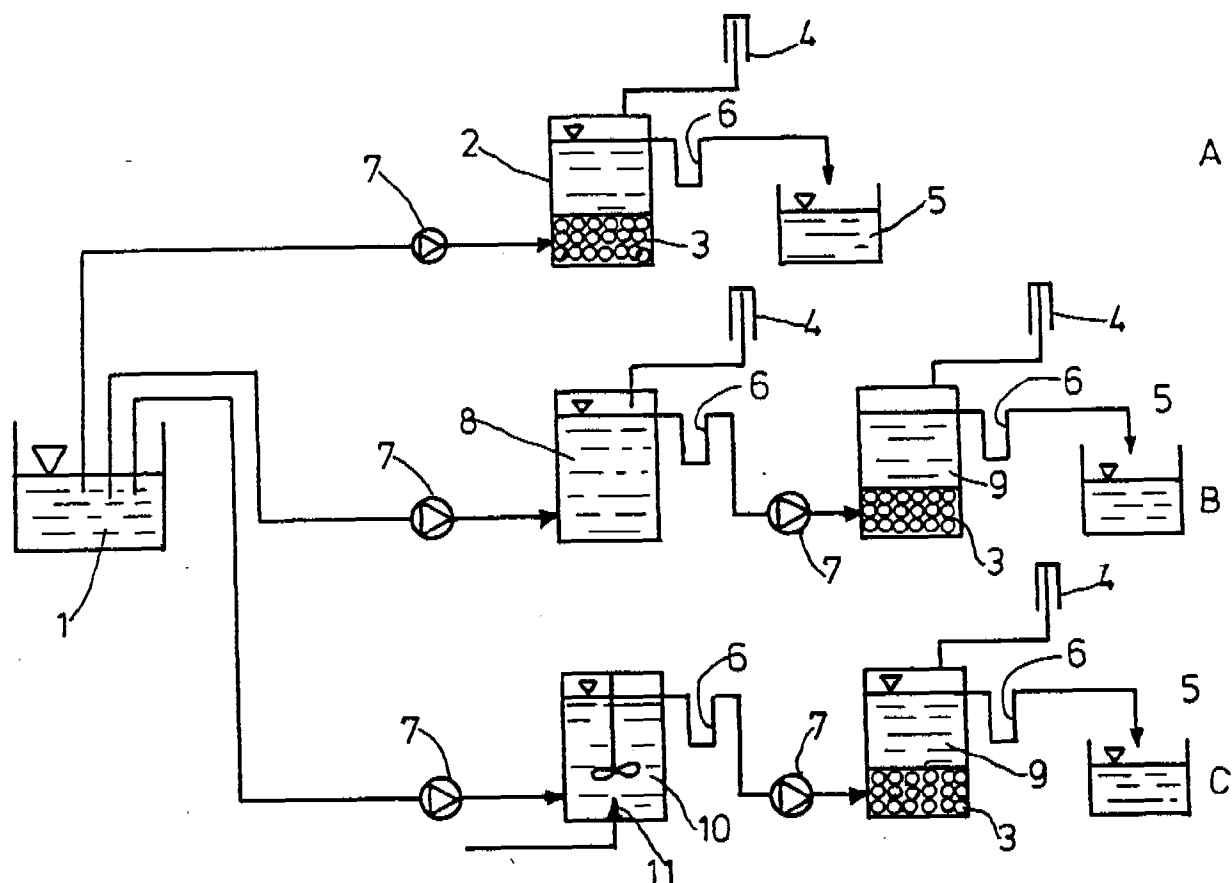


FIG.1