



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 258 911 A3

4(51) C 02 F 3/12
C 02 F 3/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 02 F / 289 118 6	(22)	15.04.86	(45)	10.08.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB PKM Anlagenbau Leipzig, Ditttrichring 18–20a, Leipzig, 7010, DD
(72)	Hackenberger, Joachim, Dr.-Ing.; Voigt, Waltraud; Franz, Berthold, Dr.-Ing.; Rosin, Dietmar, Dipl.-Ing., DD

(54)	Verfahren zur biologischen Nitrifikation
------	--

(57) Verfahren zur biologischen Nitrifikation von Abwässern und Abprodukten. Durch das Verfahren erfolgt bei der mikrobiellen Stickstoffeliminierung eine Verringerung des Reaktionsvolumens in den Nitrifikationsstufen durch die Steigerung des Synthesewertes und der Zuwachsrates der Nitrifikanten, sowie eine Stabilisierung des Gesamtprozesses. Die erforderlichen Aufwendungen werden reduziert. Die biologische Nitrifikation erfolgt gemäß Figur unter Zuführung von zusätzlichem Kohlendioxyd oder kohlenstoffsaurer Salze. Für die CO₂-Versorgung der Nitrifikanten können als Abprodukt anfallende Kohlensäure oder Abgase von Verbrennungsprodukten genutzt werden. Das Verfahren dient der Entfernung von Stickstoffverbindungen aus Abwässern und Abprodukten.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur biologischen Nitrifikation von Abwässern und Abprodukten, **gekennzeichnet dadurch**, daß den strikt autotrophen Nitrifikanten zusätzlich Kohlendioxyd oder kohlenstoffsaure Salze zugeführt werden, wobei die Bilanzierung dieser anorganischen C-Verbindungen in Abhängigkeit von dem Angebot an Ammoniak bzw. Ammoniumionen und des daraus resultierenden maximalen Synthesewertes der Nitrifikanten unter Berücksichtigung des pH-Wertes erfolgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß für die CO₂-Versorgung der Nitrifikanten als Abprodukt anfallende Kohlensäure und Abgase von Verbrennungsprozessen oder Energieerzeugungsanlagen genutzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die CO₂-Versorgung der Nitrifikanten wahlweise durch eine getrennte CO₂-Zuleitung oder durch eine CO₂-Anreicherung der Druckluft, die für O₂-Versorgung in das Nitrifikationsbecken eingeblasen wird, erfolgt.
4. Verfahren nach Punkt 1, 2 oder 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die in der Denitrifikation entstehende CO₂-haltige Abluft zur CO₂-Versorgung der Nitrifikanten genutzt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur mikrobiellen Stickstoffeliminierung aus Abwässern und Abprodukten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Nitrifikation ist der erste Verfahrensschritt der mikrobiellen Stickstoffeliminierung von Abwässern und Abprodukten. Im ersten Verfahrensschritt, der Nitrifikation, werden die in den Abwässern und Abprodukten enthaltenen Stickstoffverbindungen durch spezifische Mikroorganismenarten wie z. B. Nitrosomonas, Nitrobacter unter Zuführung von Luftsauerstoff über die Nitrit- in die Nitrat-Form überführt. Im dem anschließenden zweiten Prozeßschritt, der Denitrifikation, wird bei Zugabe organischer Kohlenstoffquellen ein anoxischer Abbauprozess unterhalten, bei dem der Nitratsauerstoff als Sauerstoffquelle zum Abbau organischer Substrate genutzt wird und der bei der Zerlegung des Nitrats verbleibende molekulare Stickstoff in die Atmosphäre ausgast.

Bei großen Abwasserzuflüssen und hohen Stickstoffbelastungen werden beide Prozeßschritte zur Erhaltung der spezifischen Mikroorganismenarten mit getrennten Schlammkreisläufen und hierdurch bedingt mit getrennten Nachklärereinrichtungen betrieben. Bei geringen Abwasserzuflüssen und Stickstoffmengen wird auf die Trennung der Schlammkreisläufe verzichtet, wobei durch eine diskontinuierliche oder segmentweise Belüftung die Nitrifikation und Denitrifikation in einem gemeinsamen Reaktor durchgeführt werden kann.

Bei der mikrobiellen Stickstoffeliminierung mit vorgeschalteter Denitrifikation und mehrstufiger Nitrifikation-Denitrifikation wird nach DD PS 218517 ein gemeinsamer Nitrat-Schlammkreislauf mit Mischpopulation unterhalten und das zu behandelnde Abwasser in Teilmengen den einzelnen Denitrifikationsstufen zugegeben.

Bei diesen Verfahren werden als Sauerstoffakzeptoren in der Denitrifikationsstufe überwiegend die in den Abwässern und Abprodukten enthaltenen organischen Kohlenstoffquellen genutzt. Mitunter kann auch systemfremdes organisches Substrat, z. B. Methanol, von außen der Denitrifikationsstufe zudosiert werden.

Allen Verfahren ist jedoch gemeinsam, daß die Nitrifikanten strikt autotroph sind, als Substrat nur anorganische Kohlenstoffquellen nutzen und bei Anwesenheit größerer organischer Substratmengen der Nitrifikationsprozeß gehemmt oder völlig unterbrochen wird. Durch die Anordnung aerober Vorstufen zum Substratabbau oder durch einen entsprechenden Verfahrensablauf, z. B. Anordnung der Denitrifikationsstufe vor der Nitrifikationsstufe, wird gesichert, daß die Substratkonzentration in der Nitrifikationsstufe den physiologisch zulässigen Schwellenwert nicht überschreitet. Zudem ist mit Hilfe einer Chemikaliendosierung oder mittels eines ständigen Wechsels der Verfahrensschritte Denitrifikation-Nitrifikation eine pH-Einstellung möglich, die zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der pH-abhängigen Nitrifikanten und Denitrifikanten führt.

Neben der positiven Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit besteht jedoch ein wesentlicher Mangel in der Begrenzung der Leistungsfähigkeit des Gesamtprozesses infolge der geringen Synthesewerte und Zuwachsraten der Nitrifikanten. Bedingt durch die geringen Synthesewerte stellt sich bereits nach kurzer Prozeßdauer ein Gleichgewichtszustand zwischen dem geringen Biomassezuwachs, den unvermeidlichen Ausspülverlusten an Biomasse im Ablauf der Nachklärung und der Absterberate der Mikroorganismen ein. Eine im Prozeß angestrebte Erhöhung der Populationsdichte an Nitrifikanten ist unter diesen Bedingungen nicht mehr möglich. Die geringe Populationsdichte gestattet nur niedrige Leistungsparameter. Als Folge ergibt sich kennzeichnend für alle Nitrifikationsstufen ein erheblicher Volumenbedarf.

Ein zusätzlicher Mangel besteht in der Instabilität des Prozesses bei hydraulischen Stoßbelastungen, z. B. bei kommunalem Mischwasserabfluß, da sich bei Belastungsstößen auch die Ausspülverluste erhöhen.

Dem versuchen Festbett- oder Fließbett-Verfahren dadurch zu begegnen, daß Nitrifikanten an Bewuchsflächen, z. B. Kornmaterial, angesiedelt werden. Bei großen Abwassermengen ergeben sich jedoch Probleme bei der gleichmäßigen Abwasserverteilung. Zudem kommen bei feststoffreichen Abwässern und Abprodukten noch erhebliche betriebliche Aufwendungen zur Beseitigung der im Fest- bzw. Fließbett angelagerten Feststoffe hinzu. Vielfach schließt ein hoher

Feststoffgehalt die Anwendung dieser Verfahren aus. Auch wenn Festbett- oder Fließbett-Verfahren durch verringerte Ausspülverluste eine höhere Populationsdichte an Nitrifikanten gestatten und damit zu einem höheren absoluten Stoffumsatz führen, so bleibt jedoch die Zuwachsrates und damit auch die spezifische Leistungsfähigkeit der Mikroorganismen bei diesen Verfahren unbeeinflusst gering und der Volumenbedarf ist auch bei diesen Verfahrensvarianten sehr hoch.

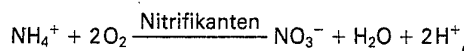
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Verringerung des Reaktionsvolumens in den Nitrifikationsstufen und damit der Invest- und Betriebskosten, sowie die Stabilisierung des Gesamtprozesses der biologischen Stickstoffeliminierung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird.

Die Ursachen der Mängel der bereits bekannten Lösungen bestehen darin, daß sich die bisherigen kinetischen Betrachtungen zur Nitrifikation ausschließlich auf die Eliminierung des Stickstoffs konzentrieren, so z. B. in der Brutto-Gleichung



wobei als Bezugsbasis der kinetischen Parameter Reaktionsgeschwindigkeit, Zuwachsrates und Synthesewert die im Prozeß vorherrschende $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration dient und dabei nicht erkannt wird, daß das als Substrat für die strikt autotrophen Nitrifikanten erforderliche CO_2 als prozeßbestimmende Einflußgröße wirkt und demzufolge im Ergebnis der bisherigen Betrachtungsweise zur Optimierung des Nitrifikationsprozesses ausschließlich der Einfluß der Temperatur, des pH-Wertes, der O_2 -Zufuhr und der Einfluß inhibierender Substanzen berücksichtigt wird, während der prozeßbestimmende Faktor der CO_2 -Versorgung der Nitrifikanten hierbei völlig unberücksichtigt bleibt, in folgedessen ergibt sich bei den bisherigen Nitrifikationsprozessen einerseits aus der mikrobiellen Oxidation der NH_4 -Verbindungen ein hohes Energieangebot, das jedoch andererseits infolge eines zu geringen CO_2 -Angebotes nicht im verfahrenstechnisch möglichen Umfange zur Zellsynthese und Erhöhung der Zuwachsrates der Nitrifikanten genutzt werden kann. Zudem führt das zu geringe CO_2 -Angebot zu einer abnehmenden oder sogar zu einer endogenen Wachstumsphase der Nitrifikanten.

Merkmale der Erfindung

Das Wesen der mikrobiellen Stickstoffeliminierung aus Abwässern und Abprodukten ist gekennzeichnet dadurch, daß den strikt autotrophen Nitrifikanten zusätzliches Kohlendioxid oder kohlenstoffsäure Salze als Substrat zugeführt werden, damit die begrenzende Wirkung als Minimumfaktor beim Stoffwechselprozeß entfällt und sich als Folge einer höheren Substratbelastung eine wesentliche Steigerung des Synthesewertes und der Zuwachsrates der Nitrifikanten entsprechend dem Angebot an freier Energie aus der mikrobiellen Oxidation der Stickstoffverbindungen ergibt, wobei die Bilanzierung der CO_2 -Zugabe in Abhängigkeit von dem Betrag der freien Energie und der CO_2 -Abbaugeschwindigkeit der Nitrifikanten unter Einhaltung des pH-Wertes und damit einer gezielten Erhöhung der Karbonat-Konzentration erfolgt. Zur CO_2 -Versorgung der Nitrifikanten können Kohlendioxid oder Kohlensäure, auch Abprodukte eingesetzt werden, wie z. B. die bei einer Gaswäsche oder bei anderen industriellen Prozessen anfallende Kohlensäure, Abgase von Verbrennungsprozessen oder Energieerzeugungsanlagen, Abluft von zugeordneten Denitrifikationsstufen. Die Zugabe des Kohlendioxides oder der Kohlensäure erfolgt wahlweise durch eine eigene Leitung oder durch eine CO_2 -Anreicherung der Druckluft, die zur Sauerstoffversorgung des Nitrifikationsprozesses in das Nitrifikationsbecken eingeblasen wird.

Ausführungsbeispiel

Folgendes Beispiel soll das erfindungsgemäße Verfahren erläutern:

Einer kommunalen Kläranlage werden $1000 \text{ m}^3/\text{d}$ Abwasser mit einem üblichen N-Gehalt von $60 \text{ g}/\text{m}^3$ zugeleitet. Der im Abwasser enthaltene Stickstoff soll mikrobiell eliminiert werden.

Zur Erfüllung dieser Zielstellung sind in der Nitrifikationsstufe folgende Stickstoffmengen zu oxidieren

$$1000 \text{ m}^3/\text{d} \cdot 0,06 \text{ kg}/\text{m}^3 = \underline{60 \text{ kg}/\text{d}}$$

Zur Oxidation sind rd. $3,5 \text{ kg}$ Sauerstoff je kg Ammonium-Stickstoff erforderlich. Die Sauerstoffzuführung ins Nitrifikationsbecken erfolgt in Form von Luftsauerstoff. Bei einer Beckentiefe von 4 m und einer feinblasigen Belüftung können je Nm^3 Luft rd. 30 g O_2 in das Abwasser eingetragen werden.

Der Luftbedarf zur Oxidation des im Beispiel bilanzierter Stickstoffs beträgt dann:

$$\frac{60000}{30} = 2000 \text{ m}^3/\text{d}$$

Mit dieser Luftmenge wird der Nitrifikation ein CO_2 -Anteil von

$$2000 \cdot 0,593 = 1,186 \text{ kg}/\text{d}$$

zugeführt.

Für die Zellsynthese stehen an freier Energie rd. 16000 J/g NH_3 aus der NH_3 -Oxidation zur Verfügung. Dem steht überschlägig ein Energiebedarf zum Aufbau der Zellsubstanz von 36110 J/g oTS gegenüber.
Unter Berücksichtigung der Energetik der mikrobiellen Nitrifikation könnte im vorliegenden Beispiel theoretisch folgende Zellsubstanz (oTS) synthetisiert werden.

$$\frac{60\,000}{36\,110} : 16\,000 = 26,6 \text{ kg/d}$$

Zum Aufbau von 1 kg oTS werden stöchiometrisch von den autotrophen Nitrifikanten 1,9 kg CO_2 benötigt.
Damit ergibt sich ein CO_2 -Bedarf von

$$26,6 \cdot 1,9 = \underline{50,5 \text{ kg/d}}$$

Angeboten werden 1,186 kg/d. Der Fehlbedarf ist durch zusätzliche Einspeisung von CO_2 in die Nitrifikationsstufe zu decken.
Die zusätzliche CO_2 -Menge entspricht ca. 25% des O_2 -Oxidationsbedarfes

$$\begin{array}{ll} \text{Oxidationsbedarf } 60 \cdot 3,5 = & 210 \text{ kg/d} \\ \text{CO}_2\text{-Bedarf} & 50,5 \text{ kg/d} \end{array}$$

$$\text{Verhältnis } \frac{\text{O}_2\text{-Bedarf}}{\text{CO}_2\text{-Bedarf}} = \frac{100}{24}$$

