



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 292 438 A5

5(51) C 02 F 3/28
C 02 F 3/34

DEUTSCHES PATENTAMT

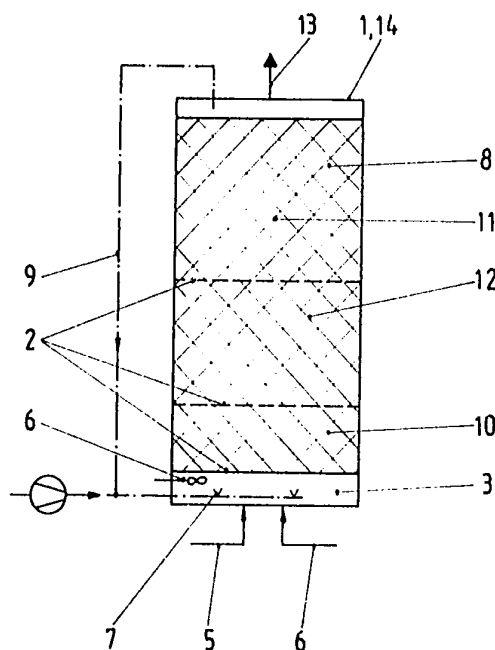
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 02 F / 338 383 3	(22)	05.03.90	(44)	01.08.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Langhans, Gerhard, Dr.; Weißgärber, Hartmut, Dr.; Reitemeier, Dirk; Kohlenbrenner, Thomas, Dipl.-Ing., DE				
(73)	VEB Komplett Chemieranlagen Dresden, Ernst-Thälmann-Straße 25-29, O - 8012 Dresden, DE				
(54)	Verfahren zur biochemischen Denitrifikation von Abwasser				

(55) biochemische Denitrifikation; Stickstoff; Kohlenstoff;
BSB₅; Populationszonen: Biozönose; suspendierte
Bakterien; heterotropher Stoffwechsel; sessile
Denitrifikanten; acetogene Anaerobier; methanogene
Anaerobier

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur biochemischen
Denitrifikation von Abwasser, welches einen stickstoff- und
kohlenstoffentlasteten Ablauf ohne verbleibenden
BSB₅-Überschuß ermöglicht. Das zu reinigende Abwasser
wird durch mehrere Populationszonen einer
Denitrifikationsstufe einem Zwangsdurchlauf unterzogen.
Die einzelnen Populationszonen weisen unterschiedliche
Biozönosen auf. In der ersten Zone befinden sich partielle,
frei suspendierte denitrifizierende Bakterien mit
heterotrophem Stoffwechsel. In der zweiten Zone eine
Kombination von sessilen sowie aus der ersten Zone
stammende kapillar zurückgehaltene Denitrifikanten.
Acetogene Anaerobier besiedeln die Biomasseträger der
dritten Zone, während eine alternative vierte Zone mit
methanogenen Anaerobiern beimpft wird. Fig. 1

Fig. 1



Patentanspruch:

1. Verfahren zur biochemischen Denitrifikation von Abwasser, bei dem das im Abwasser enthaltene Nitrat oder Nitrit durch eine kontinuierliche Behandlung mit frei suspendierten und sessilen Bakterien in Anwesenheit von Kohlenstoff reduziert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Abwasser durch mehrere Populationszonen einer Denitrifikationsstufe einem Zwangsdurchlauf in folgender Reihenfolge unterzogen wird, indem
 - in einer ersten Zone das nitrat-/nitrit-haltige Abwasser mit partiellen, frei suspendierten denitrifizierenden Bakterien mit heterotrophem Stoffwechsel, die für ihren Stoffwechsel alternativ gelösten oder Nitrat-/Nitrit-Sauerstoff verwerten können bei einer Verweilzeit von 15 min bis 3 Stunden homogen vermischt wird
 - in einer zweiten Zone mit einer Kombination von sessilen, an Trägermaterialien fixierten denitrifizierenden Bakterien sowie kapillar zurückgehaltenen, aus der ersten Zone stammenden suspendierten, denitrifizierenden Bakterien eine Vollständige Denitrifikation durchgeführt wird und dazu ein Überschuß an organischen Kohlenstoff und eine Verweilzeit von 20 min bis 5 Stunden eingestellt wird
 - in einer dritten Zone mit acetogenen, anaeroben Bakterien eine Verfaulung bei einer Verweilzeit von 1 bis 5 Stunden durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Feinreinigung des Ablaufes aus der dritten Zone in einer vierten Zone bei einer Verweilzeit von 2 bis 6 Stunden eine Methanisierung mittels methanogenen Anaerobiern durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Homogenisierung in der ersten Zone Biogas verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß in die erste Zone das Biogas aus der vierten Zone geleitet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Methan des Biogases als organische Kohlenstoffquelle genutzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Trägermaterial für die sessilen Bakterien aus solchen Plastwerkstoffen besteht, aus dem durch Wirkung von Bioenzymen Kohlenstoff als organische Kohlenstoffquelle für den Stoffwechsel der sessilen Bakterien freigesetzt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung wird bei der Behandlung von nitrat- oder nitrithaltigem Abwasser angewendet. Das erfindungsgemäße Verfahren kann selbständig betrieben werden oder Bestandteil einer komplexen mehrstufigen Reinigungstechnologie in Form einer vorgeschalteten oder nachgeschalteten Stufe sein.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der biochemischen Denitrifikation handelt es sich um ein Verfahren, bei dem verschiedene Bakterien freien, im Abwasser gelösten oder organisch gebundenen Sauerstoff aus Nitriten und Nitraten zum Abbau von organischen Kohlenstoffverbindungen nutzen.

Denitrifikationsprozesse konventioneller Art erfordern einen Überschuß an organischen Kohlenstoff (z.B. als BSB₅) von mindestens 30% im Verhältnis zur umzusetzenden Nitrat- bzw. Nitritkonzentration, damit die biochemische Reaktion unlimitiert abläuft. Der Überschuß an organischem Kohlenstoff wird beispielsweise beim DD-WP 244 743, wo der Denitrifikationsstufe eine Nitrifikationsstufe nachgeschaltet ist, dadurch gewährleistet, daß nitrathaltiges Wasser aus der Nitrifikationsstufe zum Zulauf zurückgeführt und dort mit dem Einlauf-BSB₅ kontaktiert wird.

Aus der Nitrifikationsstufe läuft nitrathaltiges Wasser ab, welches zwar durch die vorgeschaltete Denitrifikation in der Nitratkonzentration gesenkt, aber niemals nitratfrei ist.

Soll der Ablauf nitratfrei sein, müßte sich noch eine Denitrifikationsstufe anschließen, die wiederum einen Überschuß an organischem Kohlenstoff benötigt. Damit wird zwangsläufig der Ablauf-BSB₅ wieder erhöht.

Mit diesen und anderen aus der Praxis bekannten konventionellen Verfahren ist es also nicht möglich, sowohl BSB₅ als auch Nitratgehalte im Abwasser zu senken.

Aus der Patentliteratur abhebbare oder weitere aus der Praxis bekannte Verfahren haben vor allem die Erreichung eines möglichst hohen Nitratumsatzes oder die zweckmäßige Bereitstellung von organischem Kohlenstoff für den Bakterienstoffwechsel zum Ziel. So ist in der DE-PS 3 638 301 die Anwendung eines mit autotroph lebenden Bakterien arbeitenden Verfahrens vorgesehen, wobei eine biologische Population von wasserstoffoxidierenden Denitrifikanten sowie schwefeloxidierenden Denitrifikanten eingesetzt wird. Es ist vorgesehen, die Behandlung in einem Reaktor mit Trägermaterial für die Bakterien durchzuführen. Nachteil dieses Verfahrens ist die notwendige aerobe Nachbehandlung.

Wasserstoff vorgesehen.
Auch mit diesen dargelegten Lösungen ist eine simultane Senkung des Nitrat-/Nitritgehaltes sowie des BSB₅-Abbaus nicht möglich.

Ziel der Erfindung ist die Denitrifikation von Abwasser mit geringem verfahrenstechnischem und apparativem Aufwand.

Die zweite, dritte und vierte Zone ist mit Trägermaterial zur Tätigkeit von sessilen Bakterien gefüllt. Die Zonen können entsprechend der Dichte der verwendeten Materialien als Festbett oder auch als schwimmfähiges Bett ausgebildet sein. Es können dabei solche Füllkörper aus Plastmaterial, angewendet werden, wie sie im DD-WP 265 135 sowie in einem weiteren Vorschlag als Bewuchskörper für biotechnologische Prozesse beschrieben worden sind. Besonders zweckmäßig ist es, wenn als Trägermaterial für die Füllkörper solches Plastmaterial gewählt wird, aus dem sich durch Wirkung von Bioenzymen Kohlenstoff für den Stoffwechsel der sessilen Denitrifikation freisetzen lässt. Damit vermeidet man das durch Dosieren einer externen Kohlenstoffquelle eintretende Anheben des BSB₅-Spiegels im Ablauf.

Als Plastmaterial können PVC oder Protein-Duomere, die schon gewissen Alterungsprozessen unterworfen sind (versprödet, verblichen) verwendet werden.

Sie sollten aus Handhabungsgründen in granulierter Form vorliegen. Es ist auch möglich, in das Trägermaterial utilisierbare Füllstoffe, wie Glukose, Stärke, Holzmehl und andere sogenannte Compound-Mischungen einzubringen, die durch sukzessives Herauslösen als Kohlenstoffquelle dienen. Dabei wird nur soviel Kohlenstoff freigesetzt, wie vom aufgewachsenen biologischen Rasen verwertet wird, der dabei gleichzeitig seinen Sauerstoffbedarf durch Denitrifikation des Nitrates der einströmenden Flüssigkeit deckt.

Die zur Verwendung vorgesehenen Plasträgermaterialien können außerdem chemisch z. B. mit konzentrierter Schwefelsäure angeätzt werden, um somit in den Makromolekülen einen mikrobiellen Angriff zu ermöglichen und um sie für den Bewuchs aufzuschließen.

Soll das Bewuchsbett schwimmfähig sein, so ist es sinnvoll ein geschäumtes Produkt zu verwenden.

Da die Materialien im Einsatz an Kohlenstoffquellen verarmen, können Teile des Bewuchsbettes nach Erfordernis gegen frisches Material ausgetauscht werden.

Infolge der Zersetzung des Plastmaterials kann es in umweltfreundlicher Form deponiert werden. Damit wird neben der biologischen Nutzung gleichzeitig noch eine mikrobielle Teilaufbereitung von Abfallplasten gewährleistet.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Fig. 1: zeigt die schematische Darstellung eines in vier Populationszonen aufgeteilten Denitrifikationsreaktors.

Fig. 2: zeigt die schematische Darstellung eines Abwasserreinigungsverfahrens mit vor- und nachgeschalteter Denitrifikationsstufe.

Beispiel 1

Die in Fig. 1 dargestellte Denitrifikationsstufe 1 besteht aus einem zylindrischen, kontinuierlich vertikal nach oben durchströmten Reaktor. Die Prozeßtemperatur beträgt zwischen 15 und 37°C. Die Denitrifikationsstufe 1 ist bei Nutzung eines Festbettes mittels Siebböden 2 in vier übereinanderliegende Zonen aufgeteilt.

Für eine Schwimmbettvariante können die Trägerböden 2 entfallen. Die erste Zone 3 befindet sich im unteren Teil des Reaktors und fungiert als Homogenisierungszone. In Zone 3 gelangen dazu zum einen der Zulauf von nitrathaltigem Wasser aus der Rückführung 4 einer nachfolgenden Nitrifikationsstufe und zum anderen der Zulauf des unbehandelten Abwassers 5. Die Konzentration an organischem Kohlenstoff des unbehandelten Abwassers beträgt ca. das 1,3fache der Konzentration von Nitratstickstoff. Zur Homogenisierung dienen ein radial in die Zone 3 eingebrachter Homogenisator 6 und/oder in Nähe des Reaktorbodens vertikal nach oben gerichtete Gasdüsen 7. Aus diesen strömt in der vierten Zone 8 entstehendes und in die erste Zone 3 rückgeführtes Biogas 9. Es ist aber auch möglich, Biogas aus einer nichtdargestellten Anaerobstufe zu verwenden. Die zweite Zone 10 dient der vollständigen Denitrifikation und ist als Schwimmbett 11, bestehend aus dem Plastmaterial – Polyolefinschaum – in Kugelstruktur, ausgebildet.

Das Schwimmbett 11 erstreckt sich auch über die dritte Zone 12 und vierte Zone 8.

In der dritten Zone 12 erfolgt eine saure Vorfaulung ohne Methanbildung mit pH-Wert-Absenkung durch die gebildeten organischen Säuren. Damit wird die basische Reaktion der vorangehenden Denitrifikation wieder ausgeglichen. In die Zone 8 gelangt somit ein nahezu neutralisiertes BSB₅-teilentlastetes, nitratarmses Wasser, in welchem nun eine Methanisierung stattfindet. Aus der Zone 8 wird entstehendes Biogas abgezogen bzw. über die Biogasrückführ-Leitung 9 in die Zone 3 rückgeführt. Vollständig, denitrifiziertes gereinigtes Abwasser wird am Ablauf 13 ausgekreist.

Das Größenverhältnis der Zone 3 zu Zone 10 beträgt: 1 zu 2

Das Größenverhältnis der Zone 3 zu Zone 12 beträgt: 1 zu 4

Das Größenverhältnis der Zone 3 zu Zone 8 beträgt: 1 zu 6

Folgende Parameter für die Gestaltung der Populationszonen der Denitrifikationsstufe 1 wurden gewählt für die nachfolgend ausgewiesenen Abwassermengen und Belastungen:

Zone	Volumen	Verweilzeit	Porenvolumenanteil der Biomasseträger
Zone 3 Homogenisierung	34 m ³	0,5 h	—
Zone 10 vollst. Denitrifikation	79 m ³	1 h	0,85
Zone 12 saure Vorfaulung	160 m ³	2 h	0,85
Zone 8 Methanisierung	240 m ³	3 h	0,85

Die Denitrifikationsstufe 1 erfordert damit einen Reaktionsraum von 513 m³. Bei Anwendungsfällen ohne Feinreinigung, und damit ohne Zone 8, benötigt man nur 273 m³. Das sind ungefähr 53% des gesamten Reaktorvolumens.

Die Denitrifikationsstufe 1 bildet sowohl den Anfang als auch die Schlußbiologie des in Fig. 2 dargestellten Abwasserreinigungsprozesses.

Im weiteren wird die Schlußbiologie mit der Pos.-Nr. 14 belegt.

Für 600 m³/d Prozeßabwasser aus einem Betrieb der Kohleveredelung mit Gehalt an Ammoniumstickstoff von 1000 mg/l (NH₄⁺-N) und organischem Kohlenstoff (TOC) von 2400 mg/l erfolgt die mehrstufige Reinigung des Abwassers, welches auf Grund seiner technologischen Entstehung bei der Kohleveredelung biologisch steril ist.

Nach Durchlaufen des aus dem Abwasserzulauf 5 und der Nitratwasserrückführung 4 bestehenden Flüssigmediums durch die Denitrifikationsstufe 1 gelangt dieses in eine aerobe Stufe 15 und danach in eine Nitrifikationsstufe 16. Dabei wird der nicht in der aeroben Stufe 15 und der Nitrifikationsstufe 16 in Biomasse inkorporierte Stickstoff voll in der Stufe 16 zu Nitratstickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$) nitrifiziert. Die Stufe 16 wird mit aus der aeroben Stufe 15 stammendem Kohlendioxid über Leitung 17 angereichert. Beiden Stufen 15 und 16 wird zur Gewährleistung ihrer biologischen Prozesse Luft über Zuführleitung 18 geliefert. Die Nitrifikationsstufe 16 ist darüber hinaus noch mit einem Ablaufstutzen 19 ausgerüstet. Um eine Totalentlastung des Anlagenablaufes 13 von Nitrat zu erhalten, erfolgt in der nachgeschalteten Denitrifikationsstufe 14 die Eliminierung der noch vorhandenen 300 mg/l nicht über die Nitratwasserleitung 4 rückgeführten $\text{NO}_3\text{-N}$ aus den $600\text{ m}^3/\text{d}$ am Zulauf 5 einfließenden Abwassers. Die Denitrifikationsstufe 14 besitzt den gleichen apparativen Aufbau u. Verfahrensabläufe, wie die Stufe 1. Da hierbei jedoch nur der Durchlauf der $600\text{ m}^3/\text{d}$ aus dem Zulauf 5 erfolgt, ist das Reaktorvolumen geringer als das der vorgeschalteten Stufe 1. Die Stufe 14 hat ein Volumen von 200 m^3 . Die Zonen 8, 10, 12 stehen dabei im gleichen Größenverhältnis zur Zone 3, wie bei Stufe 1 angegeben. Das in der Zone 8 produzierte Methan wird in die Zone 3 dieser Stufe 14 eingeblasen und dient als Kohlenstoffquelle ohne BSB_5 -Anhebung.

Beispiel 2

– Gleicher Verfahrensablauf und Aufbau wie im Beispiel 1 –

Es wird als Denitrifikationsstufe 14 prinzipiell der gleiche Reaktor wie beim Beispiel 1 verwendet, nur wird in diesem Fall auf eine Methanisierung, also auf Zone 8, und damit auch auf die Leitung 9 für rückgeführtes Biogas verzichtet. Da der Reaktor der Stufe 14 nur mit den $600\text{ m}^3/\text{d}$ beaufschlagt wird, und nur aus den drei Zonen 3, 10 und 12 besteht, beträgt das Reaktorvolumen hierbei nur noch 100 m^3 . In die Zonen 10 und 12 wird ebenfalls das gleiche Biomasseträgermaterial wie im Beispiel 1 eingesetzt. Aus diesem Material wird durch den Stoffwechsel der sessilen Denitrifikanten enzymatisch der Kohlenstoff herausgelöst. Damit vermeidet man das durch Dosieren einer externen C-Quelle eintretende Anheben des BSB_5 -Spiegels im Ablauf 13. Der wesentliche Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die Denitrifikation zu über 98% erfolgt und zugleich eine BSB_5 -Minderung erreicht wird.

Als BSB_5 -Minderung in Zone 3 bis 12 nach Beispiel 2 können 15% erzielt werden. Mit Anwendung der Zone 8 wie im Beispiel 1 sind 30% möglich.

Die in der Zone 8 erzeugte Biogasmenge liegt bei $30\text{--}50\text{ m}^3/\text{d}$ mit ca. 60% Methananteil. Das Biogas wird zur Umwälzung am Reaktorboden wieder eingedüst. Bei Nutzung des Methans für den Bakterienstoffwechsel vermindert sich der BSB_5 -Umsatz um ca. 10%.

Fig. 1

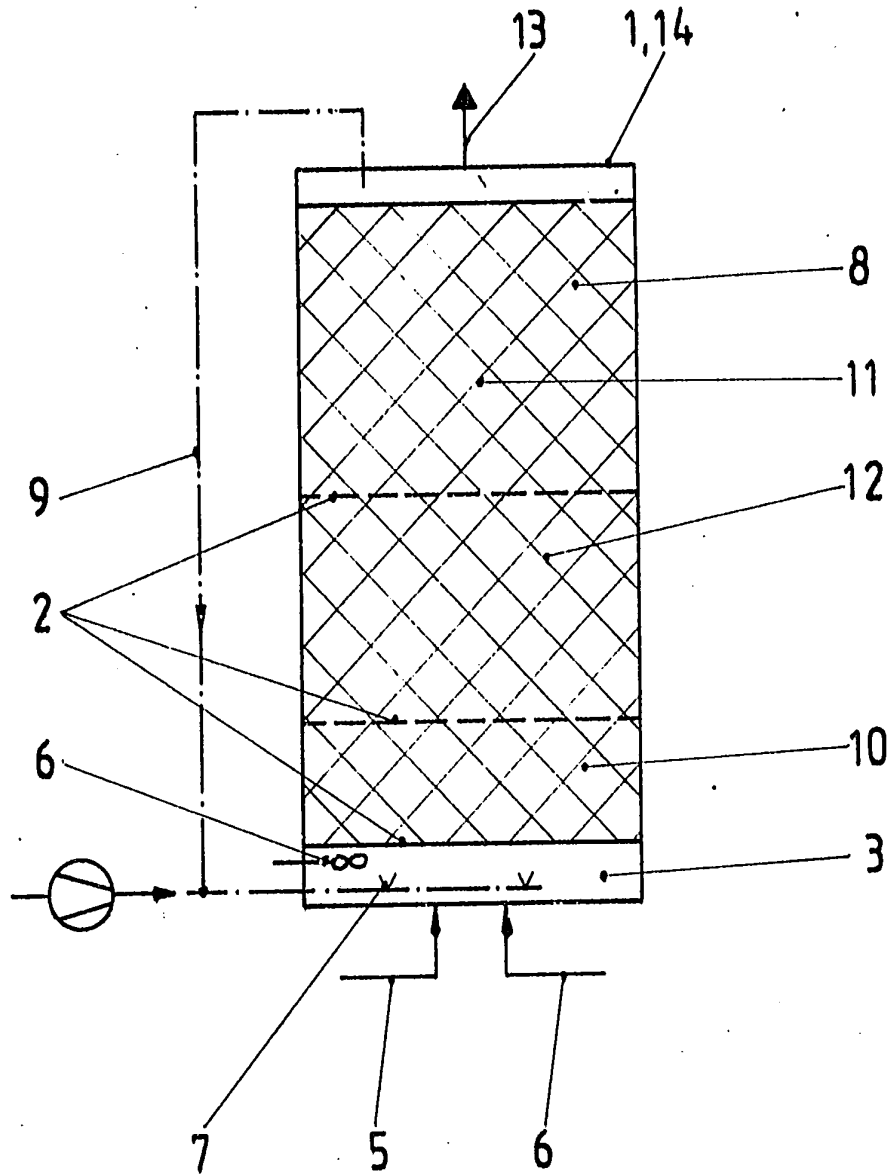


Fig. 2

