

(19) DANMARK



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 167756 B1

- 
- (21) Patentansøgning nr.: 3200/88 (51) Int.Cl.5 C 02 F 3/28  
C 02 F 3/30
- (22) Indleveringsdag: 10 jun 1988
- (24) Løbedag: 04 nov 1987
- (41) Alm. tilgængelig: 01 jul 1988
- (45) Patentets meddelelse bkg. den: 13 dec 1993
- (86) International ansøgning nr.: PCT/SE87/00516
- (86) International indleveringsdag: 04 nov 1987
- (85) Videreførelsesdag: 01 jul 1988
- (30) Prioritet: 04 nov 1986 SE 8604710
- (73) Patenthaver: \*Sveriges Staerkelseproducenter, foerening upa; 291 91 Kristianstad, SE
- (72) Opfinder: Bengt \*Hansson; SE

(74) Fuldmægtig: Larsen & Birkeholm A/S Skandinavisk Patentbureau

---

(54) Fremgangsmåde til vandrensning ved fjernelse af kvælstofholdigt materiale ved denitrifikation

(56) Fremdragne publikationer

DK freml. skr. nr. 129511  
DE offentl. skr. nr. 3410412  
Andre publikationer: Teknisk hygiejne, spildevandsteknik, polyteknisk  
forlag 1978, side 262-263

(57) Sammendrag:

3200-88

Fremgangsmåde til vandrensning med fjernelse af kvælstofholdigt materiale ved denitrifikation, ved hvilken fremgangsmåde nativ stivelse modificeres, og den modificerede stivelse tilføres som kvælstofholdigt substrat for denitrifikationsbakterier til en anaerobisk zone i et biologisk rensningstrin.

DK 167756 B1

5 Nærværende opfindelse vedrører en fremgangsmåde til vandrensning med fjernelse af kvælstofholdigt materiale ved denitrifikation.

10 Nuværende afløbsrensningsanlæg er konstrueret på forskellige måder afhængigt af den ønskede type og grad af rensning. Mange omfatter et mekanisk, et biologisk og et kemisk rensningstrin. I det mekaniske trin fjernes faste urenheder ved forbehandling, for eksempel sining og filtrering og efterfølgende udfældning. I det biologiske trin underkastes det mekanisk rensede afløbsvand en påvirkning af mikroorganismer i aerobiske og efter valg i anaerobiske omgivelser. Det kemiske trin omfatter udfældningsreaktioner for fjernelse af for eksempel fosforholdigt materiale og desinfektion ved for eksempel klorering. Ved hvert rensningstrin bundfældes det uønskede udskilte materiale som slam og føres til det efterfølgende slambehandlingstrin.

20

Et af vor tids største miljøproblemer er udledningen for eksempel med afløbsvand af opløst kvælstof til vandområder såsom søer og have. Det store kvælstofindhold forårsager 25 mangel på ilt i vandet, hvilket resulterer i udryddelse af bundvegetationen. Eftersom denne ødelæggelse i den seneste tid har bredt sig mere, er det blevet bestemt, at der skal tages omgående forholdsregler for at angribe dette alvorlige problem. En af disse forholdsregler indebærer, at afløbsrensningsanlæg skal indrettes til reducere af kvælstoffet, og en nedsættelse på mindst 80% er blevet nævnt.

30

Kvælstofreducing gennemføres i vandrensningsanlæggets biologiske trin. Afløbsvandet indeholder i begyndelsen 35 store mængder bakterier, som for eksempel nitrifikationsbakterier og denitrifikationsbakterier. I det biologiske

rensningstrins aerobiske zone opretholdes der betingelser, som fremmer nitrifikationsbakteriernes virkning. Disse bakterier ændrer kvælstof i form af ammonium til kvælstof i form af nitrat via en mellemform af nitrit. Derefter tillades denitrifikationsbakterier at virke på afløbsvandet i en anaerobisk zone, hvorved kvælstof i form af nitrat ændres til kvælstofgas, som så kan slippes ud i atmosfæren. I modsætning til nitrifikationstrinnet er denitrifikationstrinnet stærkt afhængig af kulstof som substratkilde for denitrifikationsbakterierne. Et problem i denne forbindelse er, at mængden af kulstofholdigt materiale i afløbsvandet er utilstrækkeligt til at denitrificere kvælstof i form af nitrat i tilstrækkelig grad. Dette betyder, at en ekstern kilde med kvælstof skal tilføres som et substrat for denitrifikationsbakterierne. Der er blevet udført forsøg med kulstofkilder som for eksempel metanol, acetone og så videre, som imidlertid har vist sig at være alt for dyre og giftige og for langsomt biologisk nedbrydelige til at være virkelig anvendelige. Det ville derfor være værdifuldt, hvis man kunne finde et billigt, uskadeligt og let tilgængeligt og biologisk nedbrydeligt produkt til anvendelse som kulstofholdigt substrat i stedet for de dyre, syntetiske substrater.

Et stort problem i et helt andet område er at finde et lønsomt marked for stivelsen fra den nuværende overskudsproduktion i stivelsesindustrien. Det ville derfor være meget belejligt, hvis overskudsstivelsen kunne anvendes som kulstofsubstrat til denitrifikationsbakterien for at reducere kvælstofindholdet i afløbsvand ved et biologisk rensningstrin. Forsøg med nativ stivelse har imidlertid vist, at den ikke er tilstrækkelig tilgængelig som kulstofkilde til denitrifikationsbakterier.

Nærværende opfindelse har nu haft held med at eliminere ovennævnte mangler ved at tilføre modificeret stivelse, det

vil sige stivelse, der har en anden struktur end nativ stivelse, som kulstofholdigt substrat til denitrifikationsbakterier. Således modificeret stivelse har vist sig at være overordentlig velegnet som kulstofholdigt substrat til denitrifikationsbakterier, eftersom det har høj bakteriologisk tilgængelighed og er uskadeligt set fra et miljøsynspunkt og også billigt og let tilgængeligt.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kendetegnes ved, at nativ stivelse modificeres kemisk ved syrehydrolyse, fysisk ved forklistring eller enzymatisk ved behandling med enzymet amylase og/eller amyloglykosidase, eller ved en kombination af disse modificeringsmåder, og at den modificerede stivelse tilsættes i en mængde, som giver et vægtforhold mellem kulstof og kvælstof på mindst 1,3:1. Den modificerede stivelse tilføres som kulstofholdigt substrat for denitrifikationsbakterier i en anerob zone i et biologisk rensningstrin.

Den native stivelse modificeres kemisk ved syrehydrolyse. Foretrukne syrer er saltsyre, svovlsyre, saltpetersyre og så videre. Syrehydrolysen udføres ved en temperatur på 100-170° ved et tryk på 1-50 bar og ved pH 0-6.

I en foretrukken udformning af opfindelsen udføres syrehydrolysen ved en temperatur på 130-150°, ved et tryk på 25-35 bar og ved pH 1-2.

Den fysiske modificering af stivelsen består fortrinsvis i forklistring af den native stivelse, men også andre former for fysisk modificering, som for eksempel mekanisk maling af stivelsen for at splitte stivelsesgranulaterne er mulige. Forklistring af stivelse er en velkendt behandling af stivelse og behøver ikke at blive beskrevet i detaljer. Et eksempel er behandling af nativ stivelse i nærværelse af vand ved en temperatur på 50-200°C i 0-60 min. ved et tryk

på 1-10 bar. En forklistringsteknik, som foretrækkes ifølge opfindelsen, indebærer, at forklistingen udføres på en varm valsecylinder, hvorpå den forklistrede stivelse afdampes og derefter skræbes af cylinderen.

5

Ved enzymmodificeringen behandles den native stivelse med enzymet amylase og/eller amyloglykosidase, hvorved stivelses kulstofkæder bliver brudt op.

10

#### Beskrivelse af tegningen

Figuren er et skematisk billede af et afløbsrensningsanlæg, som består af et mekanisk, et biologisk og et kemisk rensningstrin.

15

Ifølge figuren føres ubehandlet afløbsvand til et mekanisk rensningstrin 2. Faste urenheder udskilles her og fjernes som slam 3. Det mekanisk rensede vand føres derefter til et biologisk rensningstrin 4. Vandet føres først til en aerobisk zone 5, hvor nitrifikationsbakterier ændrer kvælstof i form af ammonium til kvælstof i form af nitrat. Så føres det nitratholdige afløbsvand til en anaerobisk zone 6, til hvilken der tilføres modificeret stivelse i form af et pulver, en slam eller en opløsning som kulstofholdigt substrat. I den anaerobiske zone ændrer denitrifikationsbakterier kvælstof i form af nitrat til kvælstofgas 8, som afledes til atmosfæren. Hvilket som helst uønsket fast materiale fjernes som slam 3. Så føres afløbsvandet til et kemisk rensningstrin 9, i hvilket for eksempel fosfor fjernes ved udfældning. Hvilket som helst uønsket materiale fjernes i form af slam 3, medens rensset vand 10 udledes fra det kemiske rensningstrin.

20

25

30

For yderligere at belyse opfindelsen følger et eksempel, ved hvilket forskellige kulstofkilder er afprøvet som sub-

35

strat for denitrifikationsbakterier i forbindelse med kvælstofreducing.

### Eksempel

5

Undersøgelse af kvælstofkilders virkning på denitrifikationsgraden.

10

I et afløbsrensingsanlæg blev forskellige kulstofkilder afprøvet i forbindelse med denitrifikation. Til en 5-liter beholder forsynet med en omrører blev der tilført normalt afløbsvand, som så blev gjort anaerobisk enten ved tilsætning af bisulfit eller ved omrøring. Et antal kulstofkilder blev tilsat til denne anaerobiske væske, hvorpå nitratindholdet blev analyseret med det samme og igen efter 12 timer. Følgende resultater blev målt:

15

20

Kulstofkilde	NO <sub>3</sub> -indhold umiddelbart efter tilsætning af kulstof	NO <sub>3</sub> -indhold efter 12 timer
--------------	--	---

25

Metanol	40,3 mg/l	19,8 mg/l
Sukker	39,8 mg/l	0,4 mg/l
Lygel F 60	40,4 mg/l	0,1 mg/l
Glykose	39,7 mg/l	15,2 mg/l
Kartoffelstivelse	38,3 mg/l	24,6 mg/l

30

Resultaterne viser, at Lygel F 60, en modificeret, koldt-vandsopløselig stivelse, virker lige så tilfredsstillende som sukker med hensyn til den bakterielle tilgængelighed. Glykose, stivelsessirup har lige så høj bakteriel tilgængelighed som metanol, som er en sædvanlig kulstofkilde ved forskellige denitrifikationsforsøg. En kulstofkilde af kartoffelstivelse (nativ stivelse) virkede ikke.

35

## P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til vandrensning ved fjernelse af kvælstofholdigt materiale ved denitrifikation, k e n d e t e g n e t ved, at nativ stivelse modificeres kemisk ved syrehydrolyse, fysisk ved forklistring eller enzymatisk ved behandling med enzymet amylase og/eller amyloglykosidase, eller ved en kombination af disse modificeringsmåder, og at den modificerede stivelse tilsættes i en mængde, som giver et vægtforhold mellem kulstof og kvælstof på mindst 1,3:1, som kulstofholdigt substrat for denitrifikationsbakterier i en anaerob zone i et biologisk rensningstrin.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at syrehydrolysen udføres med saltsyre, svovlsyre eller salpetersyre.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at syrehydrolysen udføres ved en temperatur på 100-170°C, fortrinsvis 130-150°C, ved et tryk på 1-50 bar, fortrinsvis 25-35 bar, og ved pH 0-6, fortrinsvis 1-2.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den fysiske modificering udføres ved en temperatur på 50-200°C, fortrinsvis 120-140°C, og i op til 60 minutter, fortrinsvis 1-2 minutter.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at den fysiske modificering omfatter forklistring af stivelsen på en varm valsecylinder, afdampning af den forklistrede stivelse og afskrabning af det forklistrede pulver fra valsecylinderen.

