



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 20/24	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/01836 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. Januar 1995 (19.01.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00758 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Juli 1994 (01.07.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 22 743.0 8. Juli 1993 (08.07.93) DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: POHL, Peter [DE/DE]; Quitschenredder, D-24242 Felde (DE). (74) Anwälte: HOORMANN, Walter usw.; Boehmert & Boehmert, Nordemann & Partner, Niemannsweg 133, D-24105 Kiel (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, NO, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: ADSORBENT MATERIAL PRODUCTION PROCESS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON ADSORPTIONSMATERIAL (57) Abstract A process is disclosed for producing adsorbent material for the adsorption of heavy metals, hydrocarbons and other pollutants from waste water and the like for purifying the same. In a first step of the process, brown algae are crushed, then alginates are extracted from the biomass, the biomass is pressed then crushed down to grains of about 1,000 µm in size, the crushed biomass is rinsed a first time with sea water, then a second time with fresh water. Also disclosed are regeneration steps and cartridges for use of the adsorbent material. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Gewinnung von Adsorptionsmaterial zur Adsorption von Schwermetallen, Kohlenwasserstoffen und anderen Schadstoffen aus Abwässern und dergleichen zur Reinigung dieser, mit einem ersten Verfahrensschritt Zerkleinern von Braunalgen, und den Schritten Herauslösen der Alginat aus der Biomasse, Abpressen der Biomasse, Zerkleinern der Biomasse auf eine Korngröße von etwa 1000 µ, erstes Spülen der zerkleinerten Biomasse mit Seewasser, und zweites Spülen der zerkleinerten Biomasse mit Süßwasser sowie Regenerierungsschritten und Patronen zur Verwendung.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Gewinnung von Adsorptionsmaterial

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Adsorptionsmaterial aus Braunalgen und seiner Anwendung zur Adsorption von Schadstoffen, wie z. B. Schwermetallen, Kohlenwasserstoffen und dergleichen aus Abwässern nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Gattungsgemäß ist ein derartiges Verfahren aus dem japanischen Patent Abstract JP 1-15 133 A2, C-592, vom 02. Mai 1989, Vol. 13/Nr. 187 bekannt, in der jedoch Edelmetalle, wie z. B. Gold, Silber und Platin mit Hilfe von eingekapselten und ansonsten im wesentlichen unbehandelten Algen gesammelt werden. Anschließend werden diese mit einem spe-

- 2 -

ziellen Lösungsmittel (z. B. Mercaptoethanol) herausgelöst. Zur Verkapselung der Alge werden Polymerstoffe, wie z. B. Polyacrylamid und Gelatine verwandt.

Edelmetalle haben jedoch aufgrund ihrer geringen Bindungsfähigkeit ganz andere Adsorptionsfähigkeiten als Schwermetalle oder gar Kohlenwasserstoffe, die erfindungsgemäß herausgelöst werden sollen.

Über die Herstellung des Algenmaterials findet sich in der japanischen Druckschrift keine besondere Lehre.

Weiter ist eine Veröffentlichung in "Biotechnology and Bioengineering" von Kuyucak und Volesky zu nennen, die in Band 33, Seite 823 - 831, 1989 erschienen ist. In diesem Artikel ist bereits die Nutzung der Adsorptionsfähigkeit einer Braunalge *Ascophyllum nodosum* zur Adsorption des Schwermetalles Kobalt vorgeschlagen worden. Andere Schwermetalle wurden jedoch nicht untersucht. In dieser Veröffentlichung wird sogar ausdrücklich darauf hingewiesen, daß bei Extraktion der Alginat aus dem Adsorptionsmaterial die Kobalt-Aufnahme durch die Biomasse um 91 % sinkt, man dies also vermeiden sollte. Im wesentlichen entspricht also das Verfahren von Kuyucak und Volesky dem der herkömmlichen Alginatproduktion, bei dem zur Zeit Algenmaterial in erheblicher Menge als Reststoff anfällt.

Zudem ist es den auf dem Gebiet arbeitenden Fachleuten bekannt, daß lebende mikroskopische und makroskopische Algen Schwermetalle an ihrer Oberfläche binden und bei längeren Einwirk-Zeiträumen auch zu einem gewissen Teil in sich aufnehmen können. Diese Adsorption von Schwermetallen kann auch von toter (getrockneter oder extrahierter) Biomasse der Algen, wie oben beschrieben, bewirkt werden. Der Erfinder vorliegenden Verfahrens hat festgestellt, daß ins-

ERSATZBLATT

- 3 -

besondere gezüchtete mikroskopische Braunalgen gute Schwermetalladsorptionseigenschaften haben. Ein Nachteil solcher im Labor gezüchteter mikroskopischer Algen ist aber, daß sie wegen der technisch aufwendigen Züchtungs-Apparate (Fermenter) nur sehr kostenintensiv zu erzeugen sind.

Bei der Produktion von Alginaten jedoch fallen große Mengen makroskopischer Braunalgen als preiswertes Abfall-Produkt an.

Aufgabe der Erfindung ist daher, ein Verfahren zur Aufarbeitung und Reinigung sowie der weiteren technischen Verwendung makroskopischer Braunalgen, insbesondere der Restbiomasse von Braunalgen nach der kommerziellen Herauslösung von Alginaten, zu schaffen.

Hierdurch lassen sich die hohen Kosten der Erzeugung der Biomasse einsparen, wenn man z. B. Laminaria-, Ascomphyllum-, Fucus-, Macrocystis- und Nereocystis-Arten verwendet. Diese Algen werden schon jetzt an den Küsten verschiedener Länder in großen Mengen zur Gewinnung von Alginaten gesammelt und unter alkalischen Bedingungen verarbeitet und abgepreßt. Der so gewonnene flüssige Extrakt enthält die Alginat, die z. B. als Quellmittel verwandt werden. Alginat sind Polysaccharide mit saurem Charakter.

Bei der Extraktion durch Pressung nach einem groben Zerkleinern bleiben große Mengen an feuchter und kompakter Restbiomasse übrig, die überwiegend Zellwandmaterial und auch noch erhebliche Mengen intakter, also unbeschädigter Zellen enthält, daneben jedoch auch noch lösliche Stoffe wie Mineralsalze, Proteine, lösliche Polysaccharide, Geruchsstoffe und vieles andere. Diese Biomasse wird zu einem Teil zur Zeit als Düngemittel auf Felder aufgebracht.

ERSATZBLATT

- 4 -

Jedoch ist dies nicht ohne Probleme, da sich das Material unter Ausbildung unangenehmer Gerüche zersetzt. Dies geschieht insbesondere auch schon bei der Lagerung.

Trotz der bekannten Eigenschaften der Adsorption kann diese Restbiomasse nicht als Adsorptions- und Filtermaterial zur Reinigung von Abwässern zur Gewinnung von Trinkwasser aus Gebrauchswasser zum Einsatz kommen, da sich die löslichen Stoffe aus dem Material auswaschen, das Material außerdem nur kurzfristig lagerbar ist, bevor es sich zersetzt und dabei zu erheblicher Geruchsbildung führt.

Das im Anspruch 1 vorgeschlagene Verfahren ermöglicht die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe auf umweltschonendem Wege ohne Verwendung teurerer Chemikalien. In den Unteransprüchen werden vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens vorgeschlagen. In enger Beziehung hierzu wird weiter vorgeschlagen, wie das erfindungsgemäß gewonnene Material zur Schadstoffadsorption einsetzbar ist, und wie es einfach durch Regenerierung nach einem Desorptionsvorgang wiederverwendet werden kann.

Das Ausgangsmaterial, das als Abfallprodukt aus der herkömmlichen Alginat-Produktion (z. B. an der Atlantikküste von Frankreich) anfällt, ist im Vergleich zu frisch gesammelten Algen sehr kostengünstig zu erwerben.

Im Verlauf dieses kommerziellen Alginat-Produktionsprozesses werden die Braunalgen bereits zerkleinert und mit Alkalien behandelt. Auf diese Weise werden die (sauren) Alginsäuren der Algen in wasserlösliche Alginatate (K- bzw. Na-Alginatate) überführt. Diese werden sodann aus den Algen abgepreßt. Es verbleiben aber danach immer noch beträchtliche Restanteile von Alginaten bzw. Alginsäuren, sowie weitere lösliche Bestandteile (Proteine, Lipopoly-

ERSATZBLATT

- 5 -

saccharide, Salze und anderes mehr). Diese machen nach von dem Erfinder gemachten Messungen bis zu 19 % des ausgepreßten Algenmaterials aus. Für das erfindungsgemäße Verfahren wird nun dieses ausgepreßte Algenmaterial weiterverwandelt, das ansonsten für die Alginat-Hersteller ein relativ wertloses Abfallprodukt ist, das sich selbst als Düngemittel nur bedingt verwenden läßt.

Vorteilhaft am erfindungsgemäßen Verfahren ist insbesondere die Extraktion, die es erlaubt, aus dem ausgepreßten Algenmaterial noch verbleibende lösliche Stoffe zu entfernen, darunter auch die restlichen Alginat. Hierzu wird das Algenmaterial zunächst noch einmal fein zerkleinert und danach abwechselnd zweimal mit (salzreichem) Seewasser und dann mit (salzarmem) Leitungswasser extrahiert. Durch diese Verfahrensweise werden die Algenzellen mechanisch und insbesondere osmotisch gründlich aufgeschlossen und von den restlichen wasserlöslichen Bestandteilen befreit. Auf diese Weise werden, wie z. Zt. durch Untersuchungen festgestellt ist, aus 100 kg Algenmaterial (Abfallprodukt der Alginatherstellung) ca. 19 kg an löslichen Substanzen entfernt.

Insbesondere trägt die Zerkleinerung der Biomasse auf eine Korngröße von 500 - 1000 μm erheblich dazu bei, daß die Algenzellen vollständig zerstört werden, so daß die Zellwände völlig von ihren löslichen Bestandteilen gereinigt werden können. Die Reinigung zunächst mit Seewasser verbessert die Entfernung der löslichen Bestandteile des Algenmaterials erheblich, da man so verschiedene osmotische Verhältnisse bei den Spülungen nutzt. Zudem befreit das abschließende Spülen mit Süßwasser die Algen von den Salzwasserresten bzw. den dann noch enthaltenen Salzen.

- 6 -

Das nun gewonnene "bzw. gespülte" Algenmaterial besteht praktisch nur noch aus reinen, festen und wasserunlöslichen Algen-Zellwandgerüsten. Diese Zellwandgerüste haben erstaunlicherweise, wie Studien des Erfinders zeigen, ähnlich wie die Alginat, die Fähigkeit, Schwermetall zu binden. Erst durch ein solches festes Adsorptionsmaterial kann aber nun wirtschaftlich sinnvoll die Schadstoff-Eliminierung aus flüssigen Abwässern mit vertretbarem Aufwand technisch beherrschbar eingesetzt werden. Nur mit einem festen Adsorptionsmaterial kann man nach dem Adsorptionsvorgang (dem Mischen mit dem Abwasser) eine wirtschaftlich vertretbare mechanische Trennung der behandelten Abwässer von dem Adsorptionsmaterial durchführen. Mit löslichen Alginaten, deren Schwermetall-Adsorptionsfähigkeit prinzipiell bekannt ist, ist jedoch die Schwermetall-Eliminierung aus Abwässern technisch deswegen nicht möglich, weil es einen unverhältnismäßig hohen Aufwand bedeuten würde, diese von den Abwässern zu trennen.

Das erfindungsgemäß aufbereitete Adsorptionsmaterial hat in Versuchen hohe Adsorptionskapazitäten gegenüber Cadmium, Kupfer, Nickel, Blei, Eisen und Zink bewiesen.

Im folgenden wird das verwendete Verfahren anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

Als Ausgangsmaterial dient die nach Gewinnung von Alginaten anfallende Restbiomasse der verschiedenen Algenarten. Diese Biomasse ist noch feucht, nur grob zerkleinert und enthält noch in erheblichen Mengen die o.g. löslichen und nicht löslichen Substanzen. Die Korngröße beträgt zwischen 5 - 10 mm.

Dieses Material wird nun in einem Hochleistungszerkleinerer weiter zerkleinert unter Zusatz der etwa 10-fachen

ERSATZBLATT

- 7 -

Menge an Seewasser bei normaler Temperatur (ca. 25°C), bis eine Korngröße von 500- 1000 µm erreicht ist. Die Wassermenge hängt dabei von dem Feuchtigkeitsgehalt des Ausgangsmaterials ab. Danach wird die Seewasser-Algenmaterialmischung in ein Rührbecken überführt und dort 10 Minuten gerührt. Anschließend wird die Mischung über einen Separator in einen Flüssigbestandteil und den Feststoffbestandteil getrennt. Der Flüssigbestandteil wird verworfen, da sich in ihm die unerwünschten gelösten Bestandteile, wie z. B. die Geruchsstoffe Salze, Proteine, etc. befinden.

Die gewonnenen Feststoffe werden erneut in einem Rührbecken 10 Minuten unter Zusatz der etwa 10-fachen Menge Seewasser gerührt. Dann wird die Mischung erneut über einen Separator in einen Flüssigbestandteil und den Feststoffbestandteil getrennt. Der Flüssigbestandteil kann nun entweder wiederum verworfen werden oder als wiederverwendbare Extraktionslösung in das zuerst verwandte Rührbecken eingeleitet werden. Anschließend wird der gewonnene Feststoffbestandteil aus dem zweiten Zentrifugierprozeß in einem Rührbecken mit der etwa 10-fachen Menge an Süßwasser unter weitgehender Entfernung der Seewassersalze wiederum 10 Minuten gerührt und dann wiederum über einen Separator von dem Flüssigbestandteil getrennt.

Die Feststoffe, die jetzt verbleiben, das zerkleinerte und gereinigte Algenmaterial, werden getrocknet und können direkt als Adsorptions- oder Filtermaterial verwendet werden. Eine die vorgenannten Reinigungsschritte durchführende Anlage ist einfach aufzubauen und kann ohne weiteres im Durchlauf kontinuierlich betrieben werden.

Zusätzlich wird noch vorgeschlagen, das Extraktionsmittel bei der Aufbereitung des Algenmaterials auf höhere Tempe-

ERSATZBLATT

- 8 -

raturen vorzuwärmen oder das Algenmaterial mit dem Extraktionsmittel zu kochen.

Weiter wird vorgeschlagen, das zerkleinerte und gereinigte Algenmaterial in Alginate einzubetten, so daß es nicht einfach als Pulver in die zu reinigende Flüssigkeit eingegeben wird. Dazu werden die getrockneten oder noch feuchten Feststoffe zu 5 % in einer ca. 6 %-igen wässrigen Lösung von Na-Alginat suspendiert und diese Suspension über geeignete Pipetten in eine 0,2 molare Calciumchloridlösung eingetropft. Dadurch entstehen kleine Partikel aus Ca-Alginat, in die das Algenmaterial eingebettet ist. Wichtig ist es, daß hierbei das Alginat in Form von wasser-unlöslichem Calcium-Alginat vorliegt, während es aus den Algen in Form von wasser-löslichem K- oder Na-Alginat extrahiert wird. Da bei der Herstellung des Adsorptionsmaterials bereits Natrium-Alginat anfällt, bietet sich an, dieses weiter zu verwenden und, wie oben angegeben, in Ca-Alginat umzuwandelt. Dabei dient dieses Ca-Alginat nicht als Adsorptionsmittel, sondern nur als festes Trägermaterial.

Als Trägermaterial würden sich aber auch andere Materialien, z. B. polymere Kunststoffe oder Harze eignen. Wichtig ist nur, das Algenmaterial durch Einbetten in ein Trägermaterial zu verfestigen, also in eine besser abfilterbare Struktur zu überführen. Erfindungsgemäß bevorzugt bilden sich so feste kugelige Partikel aus unlöslichem Calcium-Alginat, in denen die Feststoffe aus dem Algenmaterial eingebettet sind. Dieses "Granulat" ermöglicht vor allem bei Verwendung als Füllmaterial in Patronen eine erhöhte Durchflußgeschwindigkeit der zu behandelnden Lösungen bzw. Abwässer.

ERSATZBLATT

- 9 -

Wenn das Material in Form eines feinen Pulvers, nicht als Granulat, vorliegt, würde eine Menge von ca. 1 kg davon 1m³ Abwasser zugesetzt werden müssen, um bei starker Verschmutzung die geforderte Schadstoffreduktion zu erreichen. Nach etwa 10 - 30 minutiger mechanischer Mischung (rühren oder schütteln) kann über einen Separator das geklärte Abwasser vom schadstoffhaltigen Festanteil (Algenmaterial mit adsorbierten Schadstoffen) getrennt werden. Vorteilhafter ist jedoch die Verwendung von Granulat, da ansonsten wegen der Feinheit und Leichtigkeit des Algenpulvers Staubentwicklung auftreten kann. Der Staub des Adsorptionsmaterials ist zwar harmlos (nicht - toxisch), würde aber das Arbeiten erschweren.

Im folgenden soll nun die Anwendung des getrockneten Algenmaterials bzw. des Granulates erläutert werden. Zunächst ist es möglich, das getrocknete Algenmaterial direkt in Lösungen und Abwässer einzugeben. Dazu wird nach der Zuführung des Materials die Mischung je nach Bedarf 10 bis 30 Minuten mechanisch gerührt bzw. geschüttelt. Dabei richten sich selbstverständlich die verwendeten Mengen und Zeiten nach dem Gehalt an Schwermetallen oder auszufilternden organischen Substanzen in den zu behandelnden Abwässern. Die zugegebene Menge liegt bei getrocknetem Algenmaterial als Feststoff zwischen 1 - 2 kg pro m³ zu reinigenden Volumens mit normalem Verschmutzungsgehalt, und bei Granulat bei ca. 10 kg pro m³.

Nach der obigen Rührzeit wird das zugegebene Algenmaterial durch Filtration oder Zentrifugieren aus den nun gereinigten Lösungen oder Abwässern entfernt. Dieses nunmehr mit Schwermetallen belastete Algenmaterial kann regeneriert werden.

ERSATZBLATT

- 10 -

Dazu wird das nach der Filtration oder Zentrifugation erhaltene und mit adsorbierten Substanzen beladene Algenmaterial zunächst gesammelt und im Fall, daß Schwermetalle adsorbiert wurden, mit verdünnter Salzsäure behandelt. Dadurch werden die Schwermetalle wieder von dem Algenmaterial desorbiert. Dies kann vorteilhafterweise mit erhöhter Temperatur geschehen. Anschließend kann das so gereinigte Algenmaterial durch Waschen mit Leitungswasser oder mit destilliertem Wasser für besondere Anwendungen, bei denen besondere Reinheit erzielt werden soll, von der Salzsäure befreit werden. Anschließend kann das Algenmaterial erneut zur Adsorption von Schwermetallen benutzt werden.

Falls organische Substanzen an das Algenmaterial angelagert wurden, erfolgt die Desorption durch Behandlung des beladenen Algenmaterials mit organischen Lösungsmitteln.

Die oben bereits erwähnte Möglichkeit, das Algenmaterial bzw. das gewonnene Granulat als Füllmittel für Patronen od. ä. in kontinuierlichen Durchflußverfahren zu betreiben, soll nun abschließend beschrieben werden. Patronen haben den Vorteil, daß sie ein eng definiertes Volumen an Algenmaterial umschließen, das einfach ausgetauscht und mechanisch gehandhabt werden kann. Dabei werden die aus Algenmaterial gewonnenen getrockneten Feststoffe bzw. das Granulat in eine röhrenförmige Hülse oder Patrone eingefüllt und die zu behandelnden Lösungen oder Abwässer kontinuierlich durch diese Patrone hindurchgeleitet, bis ein am Ausfluß der Patrone angeordneter Sensor anzeigt, daß die zu eliminierenden Substanzen aus dem zu behandelnden Abwasser in zu geringem Ausmaß ausgefiltert werden und deshalb im Ausfluß vorhanden sind, weil die Adsorptionskapazität der Patronenfüllung erschöpft ist. Die Patrone ist nun durch eine neue zu ersetzen.

ERSATZBLATT

- 11 -

Durch die Verwendung mehrerer parallel geschalteter Patronen kann nacheinander jeweils wenigstens eine Patrone weiter zum Reinigen verwandt werden, während ein weiterer Kreislauf, z. B. mit Lösungsmittel, die jeweils aus dem ersten Reinigungskreislauf herausgeschalteten anderen Patronen reinigt. Dadurch kann eine Anlage mit kontinuierlichem Durchsatz an zu reinigendem Abwasser konstruiert werden. Der Vorteil hierbei ist insbesondere, daß die Volumina, die zu reinigen sind, erheblich abnehmen. So kann durch eine Patrone ein sehr großes Volumen an zu reinigendem Abwasser geleitet werden, und mit einem um sehr viel geringeren Volumen an Salzsäure kann diese Patrone dann mit der Desorptionsmethode gereinigt werden. Gleiches gilt für organische Lösungsmittel wie z. B. Ethanol, Methanol oder ähnliches.

Die Verwendung dreier Patronen ist insbesondere deshalb vorteilhaft, weil das Reinigen einer Patrone zwei Vorgänge, einmal das Spülen mit der Desorptionslösung und das anschließende Reinigen der Patrone von der Desorptionslösung umfaßt, so daß wenigstens mit drei Anschlüssen verschiedene Flüssigkeiten durch jede Patrone gepumpt werden.

ERSATZBLATT

- 12 -

ANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Gewinnung von Adsorptionsmaterial zur Adsorption von Schwermetallen, Kohlenwasserstoffen und anderen Schadstoffen aus Abwässern und dergleichen zur Reinigung dieser, mit einem ersten Verfahrensschritt :

- Zerkleinern von Braunalgen,

gekennzeichnet durch die Schritte

- Herauslösen der Alginat e aus der Biomasse,
- Abpressen der Biomasse,
- Zerkleinern der Biomasse auf eine Korngröße von etwa 1000 μm ,
- erstes Spülen der zerkleinerten Biomasse mit Seewasser, und
- zweites Spülen der zerkleinerten Biomasse mit Süßwasser.

ERSATZBLATT

- 13 -

2. Verfahren zur Gewinnung von Adsorptionsmaterial nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch zweimaliges Spülen mit Seewasser und einmaliges Spülen mit Süßwasser, wobei jeweils die etwa 10-fache Menge Wasser in bezug zur Biomasse verwendet wird.

3. Verfahren zur Gewinnung von Adsorptionsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Gewinnung hochreiner Biomasse der Süßwasser-Spülgang mit destilliertem Wasser durchgeführt wird.

4. Verfahren zur Gewinnung von Adsorptionsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülen unter erhöhter Temperatur stattfindet.

5. Verfahren zur Gewinnung von Adsorptionsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Trocknung der gespülten Biomasse.

6. Verfahren zur Gewinnung von Adsorptionsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Einbetten der gespülten Biomasse in granulatartige polymere Trägerstoffe.

7. Verfahren zur Gewinnung von Adsorptionsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch

ERSATZBLATT

- 14 -

- Suspendieren der gespülten Biomasse in wässriger Lösung von Na-Alginat,
- Eintropfen dieser Suspension in Calciumchlorid-Lösung,
- Trennen der sich ergebenden granulatartigen Ca-Alginat Partikel von der Lösung.

8. Verfahren zur Gewinnung von Adsorptionsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die gespülte Biomasse zu etwa 5% in etwa 6%-iger wässriger Lösung von Na-Alginat suspendiert wird, und die Suspension in etwa 0,2 molare Calciumchlorid-Lösung eingetropft wird.

9. Verwendung des nach den vorangehenden Ansprüchen gewonnenen Materials zur Adsorption von Schadstoffen aus Abwässern, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte

- Einbringen der gespülten Biomasse, dem Adsorptionsmaterial, in das zu reinigende Abwasser oder dergleichen
- Schütteln dieser Biomasse mit dem zu reinigenden Abwasser oder dergleichen und
- Trennen der Biomasse von den Abwässern.

ERSATZBLATT

- 15 -

10. Verfahren zur Wiederverwendung des nach Anspruch 9 verwendeten Materials nach Adsorption von Schadstoffen aus Abwässern, gekennzeichnet durch den weiteren Verfahrensschritt :

- Entfernen der adsorbierten Schwermetalle aus der Biomasse mit einer Desorptionslösung nach dem Trennen der Biomasse von den Abwässern.

11. Patronen gefüllt mit dem nach den Ansprüchen 1 bis 8 gewonnenen Material zum Einsatz in einem der Verfahren zur Adsorption von Schadstoffen aus Abwässern bzw. zur Desorption des Materials nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch eine röhrenartige Form, durch die die zu reinigenden Flüssigkeiten bzw. die Desorptionslösungen hindurchgeleitet sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/DE 94/00758A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J20/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,90 07468 (BIO-RECOVERY SYSTEMS) 12 July 1990 see page 23, line 6-23 see page 24, line 15 - page 25, line 3 see page 75-77; example 3 see page 42, line 2 - page 43, line 10 see page 114-115; claims 1-10 ---	1,5-11
A	GB,A,570 544 (WASSERMANN) 11 July 1945 see page 13; claims 1-3 see page 9-11; example 1 ---	1,9
A	FR,A,2 223 078 (HITACHI) 25 October 1974 see page 11; claims 1,2,4,5 ---	1,6
A	DE,A,41 17 234 (HARTMEIER) 3 December 1992 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 1994

Date of mailing of the international search report

18.10.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wendling, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. nat Application No

PCT/DE 94/00758

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9007468	12-07-90	US-A- 5055402 AU-A- 4961290	08-10-91 01-08-90
GB-A-570544		NONE	
FR-A-2223078	25-10-74	JP-C- 888875 JP-A- 49121355 JP-B- 51030390 DE-A- 2414521 NL-A- 7404097	10-11-77 20-11-74 31-08-76 17-10-74 30-09-74
DE-A-4117234	03-12-92	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/DE 94/00758

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J20/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,90 07468 (BIO-RECOVERY SYSTEMS) 12. Juli 1990 siehe Seite 23, Zeile 6-23 siehe Seite 24, Zeile 15 - Seite 25, Zeile 3 siehe Seite 75-77; Beispiel 3 siehe Seite 42, Zeile 2 - Seite 43, Zeile 10 siehe Seite 114-115; Ansprüche 1-10 ---	1,5-11
A	GB,A,570 544 (WASSERMANN) 11. Juli 1945 siehe Seite 13; Ansprüche 1-3 siehe Seite 9-11; Beispiel 1 ---	1,9
A	FR,A,2 223 078 (HITACHI) 25. Oktober 1974 siehe Seite 11; Ansprüche 1,2,4,5 ---	1,6
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Oktober 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18. 10. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wendling, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 94/00758

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,41 17 234 (HARTMEIER) 3. Dezember 1992 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/00758

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9007468	12-07-90	US-A- 5055402 AU-A- 4961290	08-10-91 01-08-90
GB-A-570544		KEINE	
FR-A-2223078	25-10-74	JP-C- 888875 JP-A- 49121355 JP-B- 51030390 DE-A- 2414521 NL-A- 7404097	10-11-77 20-11-74 31-08-76 17-10-74 30-09-74
DE-A-4117234	03-12-92	KEINE	