

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C02F 3/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/57067 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1999 (11.11.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02732 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. April 1999 (23.04.99) (30) Prioritätsdaten: 198 19 281.9 30. April 1998 (30.04.98) DE (71) Anmelder: AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder: RIEDERLE, Karl; Gagemring 66, D-65779 Kelkheim (DE). ZORN, Friedhelm; Am Gemeindehaus 3, D-56370 Ebertshausen (DE). SIBARANI, Maruli; Jl. Saturnus 9, Villa Cinere Mas, Jakarta Selatan 15419 (ID).		(81) Bestimmungsstaaten: ID, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: METHOD FOR CLEANING WASTE WATER FROM THE PRODUCTION OF AGAR-AGAR (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON ABWÄSSERN AUS DER AGAR-AGAR PRODUKTION (57) Abstract The invention relates to a method for biologically cleaning waste water containing polysaccharides. According to said method, the waste water is subjected to a precipitation process and then aerated in the presence of a sludge containing bacteria. The method is characterised in that boric acid is used for the precipitation. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur biologischen Reinigung von Abwässern enthaltend Polysaccharide, bei dem man das Abwasser einer Fällung unterzieht und anschließend in Gegenwart eines bakterienhaltigen Schlammes belüftet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Fällung Borsäure verwendet.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Verfahren zur Reinigung von Abwässern aus der Agar-Agar Produktion

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur biologischen Reinigung von Abwässern enthaltend Polysaccharide, bei dem man das Abwasser einer Fällung unterzieht und anschließend in Gegenwart eines bakterienhaltigen Schlammes belüftet.

10 Agar-Agar ist ein gelbildendes Heteropolysaccharid aus der Zellwand von Rotalgen und wird unter anderem als Geliermittel verwendet. Bei der Gewinnung von Agar-Agar aus Seetang/Seegrass fallen Abwässer an, die aufgrund der darin enthaltenen Polysaccharide biologisch schwer abbaubar sind. Die übliche Vorbehandlung mit Flockungs- und Fällungsmitteln wie Eisenchlorid, Eisensulfat oder Aluminiumchlorid bewirkt lediglich eine unzureichende Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit.

15 Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde das eingangs genannte Verfahren zu verbessern.

20 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man zur Fällung Borsäure verwendet.

25 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur biologischen Reinigung von Abwässern enthaltend Polysaccharide, bei dem man das Abwasser einer Fällung unterzieht und anschließend in Gegenwart eines bakterienhaltigen Schlammes belüftet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Fällung Borsäure verwendet.

30 Die Lösung der genannten Aufgabe ist insofern überraschend, als zwar aus der DE 2623408 A1 die Verwendung von Borsäure oder Borsäuresalzen zur Abscheidung von Polyvinylalkoholen (PVA), einer definierten chemischen Substanzgruppe, aus Abwasser bekannt ist, eine Übertragung dieser Verwendung auf Abwässer enthaltend Polysaccharide jedoch für den Fachmann nicht naheliegt, da die

Abwasserinhaltsstoffe aus der Agar-Agar Produktion chemisch nicht eindeutig definiert sind und somit deren Zusammenwirken mit Borsäure nicht vorhersehbar ist.

5 Im Gegensatz dazu ist das physikalisch/chemische Zusammenwirken von PVA mit Borsäure für den Fachmann vorhersehbar. Zudem ist bekannt, daß andere, übliche Fällungsmittel wie Fe- oder Al-Salze bei PVA ähnlich gute Ergebnisse bringen wie Borsäure. Bei der Behandlung der Abwässer enthaltend Polysaccharide ergab jedoch eine Behandlung mit den üblichen Flockungs- oder Fällungsmitteln keine
10 nennenswerte Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit, woraus auf eine unzureichende Abscheidung der im Abwasser vorhandenen Polysaccharide geschlossen werden kann. Eine Vorreinigung der Abwässer durch Flockung/Fällung mit Borsäure schien daher wirkungslos hinsichtlich einer Entfernung von schwer abbaubaren Abwasserinhaltsstoffen.

15 Durch eine zufällige Einstellung des pH-Werts des Abwassers mit Borsäure vor der Zudosierung von Fällungsmittel (FeSO_4) verbesserte sich jedoch völlig überraschend das Abbauverhalten und die Filtrierbarkeit sowie die biologische Abbaubarkeit des Filtrats.

20 Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren näher beschrieben, ohne daß eine Beschränkung in irgendeiner Weise beabsichtigt ist.

In einer Vorbehandlungsstufe wird das Abwasser mit einem CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) im Bereich von 2000 - 6000 mg/l, das üblicherweise alkalisch
25 vorliegt und einen pH-Wert von 10 bis 13 hat, zunächst mittels Flockung/Fällung vorbehandelt. Dazu wird der pH-Wert vorzugsweise mit Schwefelsäure auf einen Wert im Bereich von 3 bis 4 eingestellt. Anschließend wird Eisenchlorid (FeCl_3) und Borsäure in Form von verdünnten Lösungen zugegeben. Die Konzentration der FeCl_3 -Lösung: 10 bis 40 Gew.-%, der Borsäurelösung: 2-5 Gew.-%. Das Gemisch
30 wird gerührt, vorzugsweise zwischen 20 und 30 min, und der pH-Wert auf einen Wert im Bereich von 8 bis 10 angehoben. In diesem Bereich bilden sich voluminöse

Fe(OH)₃ - Flocken, die sich zusammen mit den ausgefällten Bestandteilen des Abwassers am Behälterboden absetzen. Die Feststoffe werden vom Behälterboden abgezogen oder abfiltriert und das Dekantat bzw. Filtrat biologisch in bekannter Weise gereinigt. Die entnommenen Feststoffe werden entwässert und können
5 deponiert oder verbrannt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist durch die Zugabe von Borsäure gekennzeichnet. Borsäure bildet offenbar mit Bestandteilen des Agar-Agar, möglicherweise mit Alginaten, Komplexe bzw. Gele und bewirkt vermutlich dadurch
10 die unerwartet sprunghafte Verbesserung des Absetzverhaltens und der Filtrierbarkeit. Überraschenderweise erhöht sich auch die biologische Abbaubarkeit des Filtrats bzw. Dekantats signifikant. In Versuchen ohne Borsäurezugabe waren die Feststoffe kaum abfiltrierbar und das Filtrat war trübe und schlecht biologisch abbaubar.

15 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im wesentlichen darin zu sehen, daß sich das Absetzverhalten, die Filtrierbarkeit und die biologische Abbaubarkeit des Abwassers signifikant erhöhen.

20 Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines Vergleichsbeispiels und eines erfindungsgemäßen Versuchsbeispiels näher erläutert, ohne die Erfindung dadurch in irgend einer Weise zu beschränken.

Vergleichsbeispiel:

25 500 ml eines Abwassers aus einer Agar-Agar Produktion mit einem CSB von 3800 mg/l und einem pH von 12,4 wurden durch Zugabe von Schwefelsäure auf einen pH von 3,5 eingestellt. Anschließend wurden 2 ml einer 40 %-igen FeCl₃-Lsg zugegeben. Dadurch erniedrigte sich der pH-Wert auf 2,8. Mit NaOH wurde der pH
30 dann auf einen Wert von 10,8 angehoben. Zur Verbesserung der Flockenbildung wurde noch 1 ml 0,2 %-ige Polyaluminiumchloridlösung (PAC-Lsg.) zudosiert. Nach

der PAC-Zugabe wurde noch 2 min nachgerührt, dann wurde der Rührer abgestellt und die Flocken sedimentierten.

5 Es bildeten sich feine Flocken, die schlecht sedimentierten und der Überstand war trübe. Die sedimentierten Feststoffe wurden nach einer Absetzzeit von 6 h abfiltriert. Von dem Filtrat wurde eine CSB und BSB₅-Bestimmung (BSB = biologischer Sauerstoffbedarf) durchgeführt. Die Werte betrugen CSB = 2300 mg/l und BSB₅ = 50 mg/l. Das hohe CSB/BSB₅-Verhältnis bedeutet, daß die biologische Abbaubarkeit des Filtrats schlecht ist.

10 Versuchsbeispiel:

500 ml des Originalabwassers aus dem Vergleichsbeispiel (CSB = 3800 mg/l; pH = 12,4) wurden durch Zugabe von Schwefelsäure auf pH = 3,0 eingestellt.

15 Anschließend wurde das Abwasser mit 15 ml einer 2 %-igen Borsäurelösung und 2 ml einer 40 %-igen FeCl₃-Lösung versetzt. Die Mischung wurde mit NaOH auf einen pH-Wert von 10,5 angehoben, anschließend wurde 1 ml einer 0,2 %-igen PAC-Lösung zudosiert. Analog Beispiel 1 betrug die Nachrührzeit 2 min. Es bildeten sich mittelgroße Flocken, die nach Abstellen des Rührers sehr gut sedimentierten. Der
20 Überstand war klar. Nach 6 h Absetzzeit wurde der Feststoff abfiltriert. Die Analyse ergab für das Filtrat einen CSB-Wert von 2000 mg/l, der BSB₅-Wert betrug 505 mg/l. Die biologische Abbaubarkeit des Filtrats ist damit deutlich besser als im Vergleichsbeispiel.

25 Ein Vergleich der in den Beispielen genannten CSB/BSB₅ - Verhältnisse zeigt, daß diese Werte ohne Zugabe von Borsäure wesentlich höher und die biologische Abbaubarkeit damit wesentlich schlechter ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur biologischen Reinigung von Abwässern enthaltend Polysaccharide, bei dem man das Abwasser einer Fällung unterzieht und anschließend in Gegenwart eines bakterienhaltigen Schlammes belüftet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Fällung Borsäure verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Fällung das Abwasser auf einen pH-Wert von 3 bis 4 bringt, Borsäure und Eisenchlorid zugibt und anschließend den pH-Wert auf 8 bis 10 anhebt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Borsäure in wäßriger Lösung in einer Konzentration aus dem Bereich von 1 - 10, vorzugsweise 2 - 5 Gew.-% vorliegt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenchlorid in wäßriger Lösung in einer Konzentration aus dem Bereich von 5 - 50, vorzugsweise 10 - 40 Gew.-% vorliegt.