



(10) **DE 10 2012 201 438 B4** 2018.04.12

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 201 438.1**

(22) Anmeldetag: **01.02.2012**

(43) Offenlegungstag: **01.08.2013**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **12.04.2018**

(51) Int Cl.: **C02F 9/04 (2006.01)**
C02F 1/56 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
BioLog Heppe GmbH, 06188 Landsberg, DE;
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
e.V., 01069 Dresden, DE

(74) Vertreter:
RAUSCHENBACH Patentanwälte GbR, 01187
Dresden, DE

(72) Erfinder:
Schwarz, Simona, 01468 Moritzburg, DE; Heppe,
Andreas, 04347 Leipzig, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	31 31 411	C2
DE	196 26 640	A1
DE	34 90 692	T5

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Abwasseraufbereitung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Abwasseraufbereitung, bei dem dem Abwasser als Flockungsmittel ein Gemisch aus 20 bis 95 Ma.-% an einem oder mehreren Polysacchariden und 1 bis 30 Ma.-% Polyacrylsäure in gelöster Form oder als Gel zugegeben werden, wobei von den ein oder mehreren Polysacchariden mindestens ein Polysaccharid eine kationische Ladung aufweist und die ein oder mehreren Polysacchariden mit einer kationischen Ladung im Überschuss gegenüber der Polyacrylsäure zugegeben werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Verfahren zur Abwasseraufbereitung, wie es beispielsweise bei der Aufbereitung von Kommunal-, Industrie- und Landwirtschafts-Abwässern zur Abtrennung der Feststoffe von der Flüssigkeit zur Anwendung kommen kann.

[0002] Industrielle und kommunale Abwässer enthalten gewöhnlich organische und anorganische Trübstoffpartikel mit einer Größenverteilung, die von kolloidalen Dimensionen bis zu 0,1 nm reicht. Elektrostatische Abstoßungskräfte, bedingt durch die Oberflächenladungen und die geringen Teilchengrößen, verhindern eine einfache Abtrennung der dispergierten Partikel durch Verfahren der maschinellen Entwässerung (Flockungs-Filtration, Flotation, Zentrifugation).

[0003] Aus ökologischen und ökonomischen Gründen ist die Reinigung oder die Entwässerung solcher Trüben oder Abwässer zwingend erforderlich. Dies ist jedoch wirtschaftlich unter anderem nur mit Flockungsverfahren unter Einsatz von makromolekularen Flockungshilfen möglich. Sobald die Feststoffe geflockt sind, können sie leichter sedimentiert, filtriert und zentrifugiert und damit von der Flüssigkeit abgetrennt werden. Diese Verfahren sind langjährig untersucht worden und es liegt dazu ein breiter Stand der Technik vor. Ebenfalls werden diese Verfahren sehr umfangreich in der Praxis benutzt.

[0004] Unabhängig davon sind aber die Mechanismen des Flockungsprozesses wissenschaftlich noch nicht vollständig aufgeklärt. Daher wurden die vielfältigsten anorganischen, organischen (natürliche) und synthetischen Flockungsmittel untersucht. Diese Flockungsmittel sind Polyelektrolyte, die die Feststoffpartikel zu großvolumigen und rasch sedimentierenden Flocken vereinigen und damit die Effektivität der Fest/Flüssig-Trennung erheblich steigern. Zur Verbesserung der Prozessabläufe oder des Flockungsergebnisses können auch Mehrkomponenten-Flockungsmittel eingesetzt (JP 2000140861 A1). Ebenso kann das sogenannte Flockungsfenster durch Anwendung neuer Polykationen mit höherer Molmasse oder mit zusätzlichen hydrophoben Anteilen verbreitert und der Prozess störungsunabhängiger gemacht werden (DE 10 2005 009 809 A1).

[0005] Aus Umweltgründen wurde in den letzten Jahren versucht, verstärkt natürliche Flockungsmittel anzuwenden. Dies insbesondere, da synthetische Polyelektrolyte in vielen Fällen eine Toxizität gegenüber Wasserlebewesen aufweisen. Dementsprechend wurde der Einsatz von Biopolymeren als Flockungshilfsmittel untersucht. Chitin gehört wie Cellulose und Stärke zur Gruppe der natürlich vorkommenden Biopolymere. Chitin ist das neben Cellulose

am häufigsten vorkommende Polysaccharid und wird hauptsächlich aus dem Panzer von Krebstieren gewonnen. Wirtschaftlich interessante Mengen werden derzeit aus den bei der Verarbeitung von Krabben, Krebsen und Garnelen anfallenden Schalen gewonnen.

[0006] Chitosan ist ein Produkt der Verseifung von Chitin mit starken Alkalien. Bei der Verseifung erfolgt die Abspaltung einer Acetylgruppe vom Chitin. Chitosan wird als Flockungsmittel eingesetzt (www.biologie-hep.de).

[0007] Während die Flockungsmittelmenge bei Einsatz von Chitosan auf etwa 30 % reduziert werden konnte gegenüber Polyacrylamid, ist die Scherstabilität der Flocken für bestimmte technische Prozesse wie z.B. anschließendes Zentrifugieren aber unzureichend.

[0008] Ebenfalls sind Stärke-Chitosan-Mischungen und Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt, wonach eine solche Mischung mit einem Gehalt an wasserlöslichem Chitosan von 0,1–50 Gew.-% und gegebenenfalls weiteren Hilfsmittel besteht (DE 10 2006 042 791 A1).

[0009] Weiterhin wird ein Chitosan-Polyacrylsäure-Komplex als Agens für osmotische Pumpen eingesetzt (Tuntikulwattana, S. et al: Drug Development and Industrial Pharmacy 37 (2011) 8, 926–933).

[0010] Ebenso ist aus der DE 31 31 411 A1 ein Verfahren zum Entwässern von Schlämmen bekannt, bei dem in einer ersten Bewegungsstufe den zu entwässernden Schlamm zur Neutralisation seiner elektrischen Ladung mit einem ersten hochmolekularen Flockungsmittel, das in einer wässrigen Lösung eine elektrische Ladung einer zur Ladung des Schlammes entgegengesetzten Polarität entwickelt, zugesetzt, danach der Schlamm in einer zweiten Bewegungsstufe zur Flockung ein zweites hochmolekulares Flockungsmittel, das in einer wässrigen Lösung eine elektrische Ladung des ersten Flockungsmittels entgegengesetzten Polarität entwickelt, zusetzt und den in der geschilderten Weise ausgeflockten Schlamm entwässert, wobei als erstes und/oder zweites Flockungsmittel eine natürlich vorkommende, hochmolekulare organische Verbindung verwendet wird.

[0011] Aus der DE 34 90 692 T1 ist ein Mittel und ein Verfahren zur Entwässerung von Schlamm bekannt, bei dem wenigstens ein organisches faserartiges Material mit Wasser und einem Ausflockungsmittel mit hohem Molekulargewicht verpresst und benetzt wurde, wobei das Mittel dem Schlamm zur Bewirkung einer Entwässerung unter Einstellung der erhaltenen Flocken auf einen Durchmesser von nicht mehr als 1 mm zugesetzt wird.

[0012] Und weiter sind aus der DE 196 26 640 A1 Zubereitungen und ein Verfahren zur Herstellung von Trinkwasser bekannt. Die Zubereitungen enthalten 5 bis 100 % Huminstoff in Form freier Huminsäure oder in Form von Alkali- oder Ammoniumhumitat. Diese Stoffe werden mit sorptionsaktivem Kohlenstoff, anorganischem sorptionsaktivem Stoff, organischem sorptionsaktivem Stoff und Wasser miteinander vermischt.

[0013] Die Nachteile des Standes der Technik bestehen vor allem in den noch nicht zufrieden stellenden Trennergebnissen bei der Anwendung von natürlichen Flockungsmitteln in der Abwasseraufbereitung.

[0014] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens zur Abwasseraufbereitung, mit dem bei Anwendung von natürlichen Flockungsmitteln ein deutlich verbessertes Trennergebnis bei guter Scherstabilität erreicht wird.

[0015] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0016] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Abwasseraufbereitung werden dem Abwasser als Flockungsmittel ein Gemisch aus 20 bis 95 Ma.-% an einem oder mehreren Polysacchariden und 1 bis 30 Ma.-% Polyacrylsäure in gelöster Form oder als Gel zugegeben, wobei von den ein oder mehreren Polysacchariden mindestens ein Polysaccharid eine kationische Ladung aufweist und die ein oder mehreren Polysacchariden mit einer kationischen Ladung im Überschuss gegenüber der Polyacrylsäure zugegeben werden.

[0017] Vorteilhafterweise werden als Abwässer kommunale Abwässer, industrielle Abwässer, Schlämme, Klärschlämme, Gülle oder Biogaseluate eingesetzt.

[0018] Ebenfalls vorteilhafterweise werden als Polysaccharide Chitosan, modifizierte Alginate, Pektine und/oder Stärke eingesetzt.

[0019] Und auch vorteilhafterweise werden als Polyacrylsäure synthetisch hergestellte Polyacrylsäure und/oder biotechnologisch hergestellte Polyacrylsäure oder anderen natürlichen Quellen eingesetzt.

[0020] Vorteilhaft ist es auch, wenn eine Lösung aus einem oder mehreren Polysacchariden und Polyacrylsäure hergestellt und dem Abwasser als Flockungsmittel zugegeben wird.

[0021] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn ein oder mehrere Polysaccharide und Polyacrylsäure in einem

Massenverhältnis von größer eins zugegeben werden.

[0022] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aufbereiteten Abwässer enthalten überwiegend Flocken aus organischen und/oder anorganischen Trübstoffen und kationisch geladenen Polyelektrolytkomplexen aus ein oder mehreren Polysacchariden und Polyacrylsäure, wobei die Flocken Trübstoffe und Polyelektrolytkomplexe aus Chitosan und/oder kationisch modifizierter Stärke und Polyacrylsäure enthalten.

[0023] Mit der erfindungsgemäßen Lösung ist es erstmals möglich, die Aufbereitung von Abwässern mit einem deutlich verbesserten Trennergebnis bei guter Scherstabilität zu realisieren, wobei natürliche Flockungsmittel zur Anwendung kommen.

[0024] Erreicht wird dies, in dem dem Abwasser als Flockungsmittel ein Gemisch aus 20 bis 95 Ma.-% an einem oder mehreren Polysacchariden und 1 bis 30 Ma.-% Polyacrylsäure in gelöster Form oder als Gel zugegeben werden. Unter Polyacrylsäuren sollen im Rahmen dieser Erfindung alle synthetisch und biotechnologisch hergestellten Polyacrylsäuren verstanden werden, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Herstellung Unterschiede in ihrer chemischen Zusammensetzung und/oder Struktur aufweisen können. Jedoch können diese Polyacrylsäuren alle mit dem oder den kationischen Polysacchariden wechselwirken.

[0025] Als Abwässer können dabei jede Art von Abwässern mit organischen und/oder anorganischen Trübstoffen aufbereitet werden, wie beispielsweise industrielle oder kommunale Abwässer, aber auch Schlämme, wie beispielsweise Klärschlämme, Gülle oder Biogaseluate.

[0026] Bekanntermaßen werden aufgrund der überwiegend anionischen Ladung von Kolloiden und der Anforderungen an die Scherstabilität der Flocken bei der Abwasseraufbereitung in der Praxis überwiegend kationische Polyelektrolyte auf Basis von Acrylamid eingesetzt. Aufgrund der hohen Molmasse zwischen 4–10 Mio g/mol, werden sehr scherstabile Flocken erhalten. Jedoch wird aufgrund der Toxizität und der Akkumulation von Polyacrylamid im Boden, Grundwasser und Gewässer nach neuen insbesondere natürlichen Flockungsmitteln gesucht. Als ein Teil des Flockungsmittels werden erfindungsgemäß ein oder mehrere Polysaccharide eingesetzt, die vorteilhafterweise Chitosan, modifizierte Alginate, Pektine und/oder kationisch modifizierte Stärke sind, wobei von den ein oder mehreren Polysacchariden mindestens ein Polysaccharid eine kationische Ladung aufweist und die ein oder mehreren Polysaccharide mit einer kationischen Ladung im Überschuss gegenüber der Polyacrylsäure zugegeben werden.

[0027] Die erfindungsgemäß eingesetzten Polysaccharide sind natürliche Biopolymere, die grundsätzlich eine kationische Ladung aufweisen, wie Chitosan oder kationisch modifizierte Stärke, oder die grundsätzlich eine anionische Ladung aufweisen, wie Alginate oder Pektin. Alle derartigen Polysaccharide haben übliche Molmassen von 5000 g/mol bis 4 Mio g/mol. Erfindungsgemäß muss immer mindestens ein kationisch geladenes Polysaccharid entweder allein oder in der Mischung von Polysacchariden eingesetzt werden.

[0028] Aufgrund der üblichen Molmassen der natürlichen Biopolymere ist ihre Wirkung als Flockungsmittel für industrielle Anwendungen meist unzureichend, da die Molmassen zu gering sind, um die Masse scherstabil an Trübstoffe zu binden. Dementsprechend wird erfindungsgemäß ein Gemisch aus Polyacrylsäure und ein oder mehreren Polysacchariden dem Abwasser zugegeben, wobei die ein oder mehreren Polysaccharide mit einer kationischen Ladung im Überschuss zugegeben werden müssen. Polyacrylsäure weist grundsätzlich eine anionische Ladung auf und eine Molmasse von 400000 g/mol–4 Mio g/mol. Diese Polyacrylsäure ist zu einer Brückenbildung mit den Aminogruppen des Chitosan fähig, die zu scherstabilen Flocken führt. Überraschenderweise wird durch eine Kombination von Chitosan, das einen hohen kationischen Ladungsanteil hat mit einer Deacetylierung von bis zu 90%, und anionische geladener Polyacrylsäure weniger Flockungsmittel benötigt im Vergleich zur Verwendung von bisher üblichen Polyacrylamid. Chitosan und Polyacrylsäure als Flockungsmittel eingesetzt, ergeben Flocken die sich gut entwässern lassen und eine höhere Entwässerungsgeschwindigkeit aufweisen. Der Feststoffanteil ist nach der Abtrennung größer, damit ist weniger Wasser in der Flocke.

[0029] Aufgrund der im Überschuss vorhandenen kationischen Ladung der ein oder mehreren Polysaccharide und der anionischen Ladung der Polyacrylsäure können diese miteinander wechselwirken und einen Polyelektrolytkomplex bilden, der durch den Überschuss an Polysacchariden eine kationische Ladung aufweist. Damit kann dieser Polyelektrolytkomplex mit den anionisch geladenen Trübstoffpartikeln wechselwirken und gleichzeitig aufgrund seiner großen Molmasse eine sehr große Masse an Trübstoffen binden, wodurch eine gute Flockung und damit ein deutlich verbessertes Trennergebnis bei der Abwasseraufbereitung erreicht wird.

[0030] Es ist erfindungsgemäß möglich, eine Lösung aus einem oder mehreren Polysacchariden und eine Lösung aus Polyacrylsäure herzustellen und diese beiden Lösungen nacheinander dem Abwasser zuzugeben. Möglich ist es auch, eine Lösung aus einem oder mehreren Polysacchariden und Polyacrylsäure herzustellen und diese dem Abwasser zuzugeben.

Aufgrund der großen flüssigkeitsabsorbierenden Wirkung von Polyacrylsäure liegt dies auch meist als Gel vor. Zu diesem Gel können erfindungsgemäß auch ein oder mehrere Polysaccharide in fester oder gelöster Form zugegeben werden und dieser Stoff kann dann dem Abwasser zugegeben werden.

[0031] Die erfindungsgemäße Zugabe von einem oder mehreren Polysacchariden erfolgt im Bereich von 20–95 Ma.-%. Die erfindungsgemäße Zugabe von Polyacrylsäure erfolgt im Bereich von 1–30 Ma.-%.

[0032] In jedem Fall ist ein Überschuss an einem oder mehreren Polysacchariden den Abwässern zuzugeben, damit der Polyelektrolytkomplex insgesamt eine kationische Ladung aufweist. Vorteilhafterweise werden ein oder mehrere Polysaccharide und Polyacrylsäure in einem Massenverhältnis von größer eins zugegeben.

[0033] Nachfolgend wird die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Vergleichsbeispiel 1

[0034] Als Abwasser wurde eine Modellsuspension hergestellt, bei der 10g Kaolin auf 1 l Wasser dispergiert wurden. Zu 1 Liter dieses Abwassers wurden 6 ml einer 0,5% Chitosanlösung mit einer Molmasse von 200.000 Mio g/mol zugegeben und alles gerührt. Nach 20 min wurden die gebildeten Flocken aus Kaolin und Chitosan charakterisiert. Bei einer Scherung von 500 rpm wurden Flocken mit einem mittleren Durchmesser von 40 µm ermittelt, die jedoch bei einer Scherung von 2000 rpm nur noch eine Größe von 9 µm aufwiesen. Damit sind diese Flocken wenig scherstabil und werden zerstört, sobald eine Scherung erfolgt. Damit lag ein schlechtes Trennergebnis vor.

Beispiel 1

[0035] 1 l des Abwassers gemäß Vergleichsbeispiel wurden mit 6 ml einer 0,5% Chitosanlösung mit einer Molmasse von 200.000 Mio g/mol und 2 ml einer 0,5% Polyacrylsäurelösung zugegeben und alles gerührt. Nach 20 min bildeten sich Flocken aus Kaolin und aus Chitosan und Polyacrylsäure mit einem mittleren Durchmesser von 150 µm bei einer geringen Scherung von 500 rpm und von 120 µm bei 2000 rpm. Diese Flocken waren sehr scherstabil und ließen sich trotz mechanischer Beanspruchung sehr gut abtrennen. Das Abwasser wies danach eine Trübung von 15 NTU auf. Damit lag ein sehr gutes Trennergebnis vor.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abwasseraufbereitung, bei dem dem Abwasser als Flockungsmittel ein Gemisch aus 20 bis 95 Ma.-% an einem oder mehreren Polysacchariden und 1 bis 30 Ma.-% Polyacrylsäure in gelöster Form oder als Gel zugegeben werden, wobei von den ein oder mehreren Polysacchariden mindestens ein Polysaccharid eine kationische Ladung aufweist und die ein oder mehreren Polysacchariden mit einer kationischen Ladung im Überschuss gegenüber der Polyacrylsäure zugegeben werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Abwasser kommunale Abwässer, industrielle Abwässer, Schlämme, Klärschlämme, Gülle oder Biogaseluat eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Polysaccharide Chitosan, modifizierte Alginat, Pektine und/oder Stärke eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Polyacrylsäure synthetisch hergestellte Polyacrylsäure und/oder biotechnologisch hergestellte aus Itaconsäure oder anderen natürlichen Quellen eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine Lösung aus einem oder mehreren Polysacchariden und Polyacrylsäure hergestellt und dem Abwasser als Flockungsmittel zugegeben wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein oder mehrere Polysaccharide und Polyacrylsäure in einem Massenverhältnis von größer eins zugegeben werden.

Es folgen keine Zeichnungen