

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **78100051.8**

⑤① Int. Cl.²: **C 02 C 1/06, C 02 C 5/10**

②② Anmeldetag: **01.06.78**

③① Priorität: **25.08.77 DE 2738309**

⑦① Anmelder: **Linde Aktiengesellschaft, D-8023 Höllriegelskreuth (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.03.79 Patentblatt 79/5**

⑦② Erfinder: **Reimann, Hans, Dr., Rudolf-Wilke-Weg 21, D-8000 München 71 (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE FR GB NL**

⑤④ **Verfahren zur Reinigung Calcium enthaltenden, organisch belasteten Abwassers.**

⑤⑦ Zur Reinigung Calcium enthaltenden organisch belasteten Abwassers, insbesondere zur Reinigung von Abwasser aus Zuckerfabriken, wird ein entsprechendes Abwasser mittels eines Belebtschlammverfahrens unter Belüften mit nahezu reinem Sauerstoff und/oder mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas behandelt.

Dabei wird mindestens zeitweise und mindestens in einem Teil des Belebungssystems ein CO₂-haltiges Gas in die im Belebungssystem vorhandene Flüssigkeit eingeleitet, und in dieser werden so viele CO₂-Anteile gelöst, dass ein Teil des im Abwasser gelösten Calciums als Niederschlag ausfällt. Die Einleitung des CO₂-haltigen Gases kann in dem Mass durchgeführt werden, dass der pH-Wert im Belebungssystem auf einen Wert zwischen 6 und 8, insbesondere zwischen 6,5 und 7,5 eingestellt und die Konzentration an Belebtschlammrocksubstanz über 8 kg/m³ und der Anteil der organischen Substanz darin, definiert als Glühverlust, auf 30 bis 70%, vorzugsweise auf 40 bis 60%, gehalten wird.

EP 0 000 861 A1

1

5

10

Verfahren zur Reinigung Calcium enthaltenden,
organisch belasteten Abwassers

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung Calcium enthaltenden organisch belasteten Abwassers mittels eines Belebtschlammverfahrens unter Belüften mit nahezu reinem Sauerstoff und bzw. oder mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas.

20

Calcium enthaltende, organisch belastete Abwässer fallen insbesondere bei der Zuckerherstellung an. Von der Zuckerindustrie werden neuerdings zur Reinigung solcher Abwässer Belebtschlammverfahren entweder anstelle oder in Verbindung mit der Verwendung von Stapelteichen und Oxydationsteichen eingesetzt. So ist beispielsweise ein Abwasserreinigungsverfahren

25

1 bekannt, bei dem das in der Zuckerfabrik anfallende Schwemm-
und Waschwasser im Kreislauf über ein Absetzbecken geführt und
das vom Absetzbecken kommende Schlammtransportwasser zunächst ei-
nem Auflandebecken und einem Anaerobbecken und danach einem
5 Fermenter mit nachgeschaltetem Nachklärbecken zugeleitet wird.
Im Nachklärbecken abgesetzter Schlamm wird in den Fermenter
zurücktransportiert, während aus dem Nachklärbecken abgezogenes
gereinigtes Wasser in das Absetzbecken des Schwemm- und Wasch-
wasserkreises zurück-oder einem Vorfluter zugeleitet werden kann.
10 Der Fermenter kann dabei mit Luft oder zumindest mit Sauerstoff
angereicherter Luft betrieben werden (siehe Sonderdruck aus der
Zeitschrift "Zucker", 28. Jahrgang, Heft 10, Seite 527 bis 534,
1975).

Wie sich gezeigt hat, verläuft der Betrieb solcher
15 Kläranlagen nicht immer reibungslos. Häufig treten unkontrollierte
Entartungen des Belebtschlammes auf, die erhebliche Störungen der
Abbauleistung zur Folge haben und die auf ein unausgewogenes
Nährstoffangebot insbesondere bei Über- oder Unterbelastung der
Anlagen zurückzuführen sind. Solche als Blähschlamm bezeichneten
20 Entartungen können beispielsweise lange Bakterienfäden sein, die
nur eine geringe Sinkgeschwindigkeit besitzen. Beim Auftreten
eines solchen Blähschlammes erfolgt im Nachklärbecken nur eine
sehr langsame Auftrennung in den Belebtschlamm, der in die Be-
25 lebungsanlage zurückgenommen wird und in den Klarlauf, der in
den Vorfluter abgeleitet wird.

1 Darüber hinaus kann auch eine Verminderung des Bak-
terienwachstums im Belebtschlammssystem und damit eine geringe
Abbauleistung dadurch bedingt sein, daß das im Absetzbecken des
Schwemm- und Waschwasserkreislaufs anfallende Abwasser aufgrund
5 der üblicherweise mehr oder minder hohen Zugaben von Calcium-
hydroxid (Ca(OH)_2) in den Schwemm- und Wasserkreislauf zur Ver-
meidung eines in diesem Kreislauf unerwünschten Bakterienwachs-
tums stark alkalisch ist, wobei pH-Werte bis zu 12 erreicht werden
können.

10 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Ver-
fahren zur Reinigung Calcium enthaltenden Abwassers, insbesondere
aus Zuckerfabriken, der eingangs genannten Art zu entwickeln,
mit dem auf einfache Weise trotz der unter Umständen auftretenden
Entartungen des Belebtschlammes und trotz des hohen pH-Wertes im
15 Abwasser eine möglichst hohe Abbauleistung erzielt werden kann.

 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst,
daß mindestens zeitweise und mindestens in einem Teil des Be-
lebungssystems ein CO_2 -haltiges Gas in die im Belebungs-
system vorhandene Flüssigkeit eingeleitet wird und dabei soviel
20 CO_2 -Anteile in der Flüssigkeit gelöst werden, daß ein Teil des
im Abwasser gelösten Calciums als Niederschlag ausfällt.

 Die Erfindung macht sich den Umstand zunutze, daß
sich CO_2 mit Calciumhydroxid zu Calciumcarbonat und Wasser ver-
25 bindet. Mit dem Auftreten von Calciumcarbonat wird also das im

1 Abwasser gelöste Calciumhydroxid in einen unlöslichen Nieder-
schlag übergeführt, der leicht entfernt werden kann. Je mehr
Calciumhydroxid dabei in Calciumcarbonat übergeführt wird,
desto geringer wird der pH-Wert des Abwassers und stellt sich
auf einen Bereich ein, in dem das Bakterienwachstum verbessert
5 und die Abbauleistung entsprechend erhöht wird.

Vorteilhaft ist es dabei, die Einleitung des CO₂-
haltigen Gases in dem Maß durchzuführen, daß der pH-Wert im
Belebungssystem zwischen 6 und 8, vorzugsweise zwischen 6,5 und
10 7,5 eingestellt wird, da bei nur gering saurem oder nur gering
alkalischem Abwasser das Bakterienwachstum am günstigsten ist.
Zur Einstellung dieser pH-Werte ist es lediglich erforderlich,
die Menge des eingeleiteten CO₂-haltigen Gases in Abhängigkeit
eines zum Beispiel im Ablauf des Abwassers gemessenen pH-Wertes
15 zu regeln.

Darüberhinaus erweist es sich als vorteilhaft, die
Einleitung des CO₂-haltigen Gases in dem Maß durchzuführen, daß
die Konzentration an Belebtschlamm-trockensubstanz im Abwasser
über 8 kg/m³ und der Anteil der organischen Substanz (definiert
20 als Glühverlust) darin auf 30 bis 70 %, vorzugsweise auf 40 bis
60 %, gehalten wird. Das durch das Einleiten eines CO₂-haltigen
Gases ausgefällte Calciumcarbonat beschwert den Belebtschlamm und
führt zu einer Erhöhung der Konzentration der Belebtschlamm-
25 trockensubstanz, die allgemein den Gewichtsanteil ungelöster

LINDE AKTIENGESSELLSCHAFT

- 5 -

1 Stoffe eines Feststoffwassergemisches angibt. Dadurch können
die Ausbildung und/oder die Auswirkungen des Blähschlammes weit-
gehend unterbunden und die Sinkgeschwindigkeit auch von faden-
förmigen Bakterien in der Nachklärzone erhöht werden, so daß
der vorhandene Belebtschlamm schneller in die Belebzone zu-
5 rückgeführt werden kann und dadurch letztlich mehr organische
Substanz (= Bakterienmasse) zur Verfügung steht. Eine Erhöhung
der Abbauleistung ist die Folge.

Wie sich gezeigt hat, lassen sich mit den vorstehend
10 angegebenen Werten gute Abbauleistungen erzielen. Ein Zahlenbei-
spiel soll diese Zusammenhänge verdeutlichen:

Abwasser aus dem Schwemm- und Waschwasserkreislauf einer Zucker-
fabrik wurde aus dem Ablauf des mechanischen Absetzbeckens ent-
nommen und einer halbtechnischen biologischen Anlage zugeleitet.

15 Der BSB₅ des Zulaufs betrug 12000 mg/l, der CSB 17000 mg/l, der
pH-Wert 10-12 und der Ca-Gehalt 3000 mg/l. Das Belebungsbecken
der Anlage war zu Beginn mit Belebtschlamm einer kommunalen
Kläranlage gefüllt worden, der durch eine Trockensubstanzkon-
zentration von 4 kg/m³, einen Glühverlust von 80 % und einen
20 Schlammindex von 100 ml/g gekennzeichnet war. Im Belebungsbecken
wurde ein Gas eingetragen, das 60-70 % O₂ und 30-40 % CO₂ enthielt.
Hierdurch stellte sich im Becken ein pH-Wert von 6,5 - 7 ein.
Die Trockensubstanzkonzentration nahm im Verlauf kurzer Zeit
25 stark zu und erreichte Werte von 20 bis 40 kg/m³ mit einem Glüh-

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

- 6 -

verlust von 40-50 % und einem Schlamminde von 20-50 ml/g. Bei
 einer BSB₅-Raumbelastung von 5-10 kg/m³·d und einer entsprechen-
 den nominellen Belüftungszeit von 30-60 Std. wurden im Ablauf des
 Nachklärbeckens BSB₅-Werte von 150-300 mg/l und CSB-Werte von
 600-1200 mg/l gemessen. Der Ca-Gehalt des Ablaufs lag bei 600 mg/l,
 hatte also um 2400 mg/l abgenommen, was einer ausgefällten Menge
 von 6000 mg/l CaCO₃ entspricht. Bei Bestimmung des Glühverlustes
 geht das CaCO₃ praktisch völlig in 3350 mg/l CaO über. Aus 12000
 mg/l BSB₅ entstehen etwa 2500 mg/l Überschußschlamm mit einem
 organischen Anteil von ca. 70 %. Die anschließende Tabelle zeigt,
 daß auf diese Weise ein Schlamm mit einem organischen Anteil von
 ca. 21 % und einem Glühverlust (zuvor definiert als organische
 Substanz) von ca. 50 % entstanden ist. Der anorganische Anteil
 bewirkt die guten Flockungs- und Absetzeigenschaften.

Bestandteil	Schlamm vor dem Glühen	Bestandteil	Rückstand nach dem Glühen
Ca CO ₃	6 000 mg/l	Ca O	3 350 mg/l
Belebtschlamm organ.	1 750 "	Bel.-Schl. org.	0
Belebtschlamm anorgan.	750 "	Bel.-Schl. anorg.	750 "
gesamt	8 500 mg/l	gesamt	4 100 mg/l

organ. Anteil $1\,750/8\,500 = 21\%$

Glühverlust $\frac{8\,500 - 4\,100}{8\,500} = 50\%$

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

(H 984)

H 77/061
Sln/he
24.8.1977

1

Patentansprüche

5

10

15

20

25

1. Verfahren zur Reinigung Calcium enthaltenden organisch belasteten Abwassers mittels eines Belebtschlammverfahrens unter Belüften mit nahezu reinem Sauerstoff und bzw. oder mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zeitweise und mindestens in einem Teil des Belebungs-systems ein CO₂-haltiges Gas in die im Belebungssystem vorhandene Flüssigkeit eingeleitet wird und dabei so viel CO₂-Anteile in der Flüssigkeit gelöst werden, daß ein Teil des im Abwasser gelösten Calciums als Niederschlag ausfällt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einleitung CO₂-haltigen Gases in dem Maß durchgeführt wird, daß der pH-Wert im Belebungssystem zwischen 6 und 8 eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung des pH-Wertes auf einen Wert zwischen 6,5 und 7,5 durchgeführt wird.

1 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die CO₂-Einleitung in dem Maß durchgeführt
wird, daß die Konzentration an Belebtschlamm Trockensubstanz
über 8 kg/m³ und der Anteil der organischen Substanz darin,
5 definiert als Glühverlust, auf 30 bis 70 %, vorzugsweise auf
40 bis 60 % gehalten wird.

10

15

20

25



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
0000861
EP 78 10 0051

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86, no. 14, April 4, 1977 COLUMBUS, Ohio (USA) H. TEICHMANN et al.: "The biological purification of waste water from sugar refineries" page 383, abstract 95491y		C 02 C 1/06 5/10
A	<u>FR - A - 2 294 986</u> (AGROTECHNIKA)		
A	<u>US - A - 3 356 609</u> (J.H. BRUEMMER)		
A	<u>NL - A - 148 112</u> (INFILCO)		
A	<u>US - A - 3 546 111</u> (A.W. BUSCH)		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl. ²)
			C 02 C 1/06 5/10
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	23-11-1978	TEPLY	