

PCT

 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

 Internationales Büro

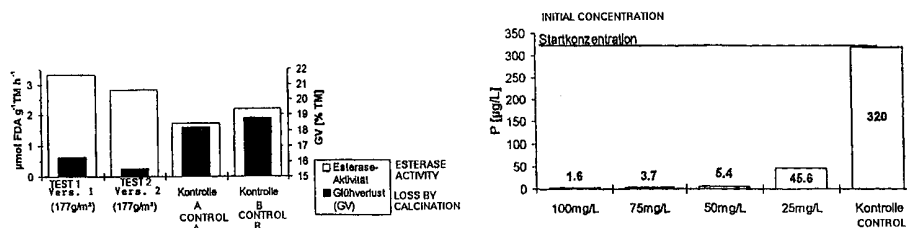
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE

 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C02F 1/72	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/58457 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. November 1999 (18.11.99)						
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03253 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Mai 1999 (12.05.99) (30) Prioritätsdaten: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">198 21 609.2</td> <td style="width: 30%;">14. Mai 1998 (14.05.98)</td> <td style="width: 40%;">DE</td> </tr> <tr> <td>198 51 345.3</td> <td>6. November 1998 (06.11.98)</td> <td>DE</td> </tr> </table> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SÖLL, Peter [DE/DE]; Alte Plauener Strasse 61, D-95028 Hof (DE). (71)(72) Anmelder und Erfinder: WILLUWEIT, Thomas [DE/DE]; Schleizer Strasse 105, D-95028 Hof (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NOWICKI, Stefan [DE/DE]; Klarastrasse 46, D-45130 Essen (DE). ULRICH, Kai-Uwe [DE/DE]; Neckarsulmer Ring 9, D-09405 Zschopau (DE). JAKOBSON, Gerald [DE/DE]; Schleife 11a, D-77770 Durbach (DE). (74) Anwalt: CHRISTOPHERSEN, Ruth; Kapellstrasse 12, D-40479 Düsseldorf (DE).			198 21 609.2	14. Mai 1998 (14.05.98)	DE	198 51 345.3	6. November 1998 (06.11.98)	DE
198 21 609.2	14. Mai 1998 (14.05.98)	DE						
198 51 345.3	6. November 1998 (06.11.98)	DE						
(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>								

(54) Title: METHOD FOR TREATING WATERS, SOILS, SEDIMENTS AND/OR SLUDGES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFBEREITUNG VON WÄSSERN, BÖDEN, SEDIMENTEN UND/ODER SCHLÄMMEN



(57) Abstract

The invention relates to a method for treating waters, such as standing, flowing and waste waters, soils, sediments and/or sludges. The invention is characterized in that the waters or sediments are treated with alkaline-earth peroxides.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Aufbereitung von Wässern, wie stehenden und fließenden Wässern und Abwässern, Böden, Sedimenten und/oder Schlämmen vorgeschlagen, dadurch gekennzeichnet, daß die Wässer bzw. Sedimente mit Erdalkaliperoxiden behandelt werden.

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						

Verfahren zur Aufbereitung von Wässern, Böden, Sedimenten und/oder Schlämmen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Wässern, wie stehenden und fließenden Wässern und Abwässern, Böden, Sedimenten und/oder Schlämmen.

10 Gewässer, Böden, Sedimente und/oder Schlämme enthalten immer einen gewissen Anteil an organischen Materialien. Insbesondere bei Wässern, d.h. sowohl bei Gewässern als auch bei Abwässern, bestimmt u. a. der Anteil an organischen Verbindungen die Wasserqualität. Die organischen Materialien erhöhen zum einen die CSB- und BSB-Werte und zum anderen führen sie im Laufe der Zeit zur Bildung von Detritus, d.h. zur Verschlammung und im Extremfall zur Verlandung.

15 Hohe CSB- und BSB-Werte bedeuten, daß Materialien enthalten sind, die einen hohen Sauerstoffbedarf haben, und führen zu Sauerstoffmangel für die Mikroorganismen und sonstige Lebewesen und schließlich zu deren Absterben. Das abgebaute Material liegt im Wasser als zusätzliches organisches Material, z. B. als Schwebeteilchen, vor, was eine
20 weitere Verringerung der Wasserqualität mit sich bringt.

Um eine Verlandung von Gewässern, insbesondere von Teichen, zu vermeiden, müssen die gebildeten Schlämme in regelmäßigen Abständen mechanisch entfernt werden. Diese mechanische Entfernung der Schlämme setzt aber eine ausreichende Teilchengröße
25 voraus. Schwebeteilchen lassen sich in der Regel nicht entfernen.

Auch wird durch die Verschmutzung von Wässern, Böden, Sedimenten und/oder Schlämmen die Aktivität der darin lebenden Mikroorganismen nachteilig beeinflusst, was wiederum zu einer Störung des natürlichen Gleichgewichts führt.

30 Ein weiteres Problem stellt insbesondere bei Binnengewässern der Phosphatgehalt dar, der für die Eutrophierung von Gewässern verantwortlich ist. Die Reduzierung der Phosphatkonzentration in eutrophierten Gewässern ist in aller Regel der Schlüssel zur erfolgreichen Sanierung, das heißt zur Verbesserung der Wassergüte und der
35 Nutzungsmöglichkeiten. Deshalb wurden und werden schon seit mehr als zwei Dekaden mehr oder weniger erfolgreiche Anstrengungen unternommen, die Phosphatkonzentration

insbesondere in Seen und im Ablauf von Kläranlagen zu senken. Etablierte Verfahren arbeiten unter Einsatz von Eisen- und Aluminiumsalzen als Fällmittel. Neuere Entwicklungen befassen sich mit der Optimierung der biologischen Phosphat-Elimination sowie mit der technischen Steuerung der biogenen Calcitpräzipitation und der Aufspülung von seeinternen Seekreidelagerstätten als Möglichkeiten der ökotechnologischen Gewässersanierung.

Die bekannten Verfahren zur Phosphatentfernung haben jedoch den Nachteil, daß die Fällung von Phosphat nur unvollständig erfolgt und zum Teil auch technisch aufwendig ist. Durch Zugabe von Al- oder Fe-Verbindungen werden darüberhinaus noch Aluminium- und Eisenionen in das Wasser eingebracht, was nicht immer positive Auswirkungen auf die Wasserqualität hat.

Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, verschmutztes Wasser mit einem Gemisch aus Ca(OH)_2 und H_2O_2 zu behandeln. In derartigen Verfahren wird das vorhandene Phosphat als Calciumhydrogenphosphat ausgefällt (Brushit), dessen Löslichkeitsprodukt stark vom pH abhängig ist. Es bildet sich ein Gleichgewichtszustand mit den in der wässrigen Umgebung vorhandenen Komponenten. In einigen Fällen löst sich das Hydrogenphosphat sogar wieder auf. Ein solches Verfahren erlaubt keine nachhaltige mineralische Phosphatbindung in den behandelten Systemen und sorgt nicht für ein ausgeglichenes, für Wasserorganismen und Sedimentbewohner tolerierbares Sauerstoff-Milieu.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aufbereitung von Wässern, Böden, Sedimenten und/oder Schlämmen zur Verfügung zu stellen, das es ermöglicht, organische Materialien, die als Schlämme oder Schwebstoffe vorliegen, abzubauen und so den Gehalt an Sauerstoff-verbrauchenden Substanzen zu reduzieren und gleichzeitig die Nitrifikation und die Enzymaktivität der vorliegenden Mikroorganismen zu verbessern.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es ermöglicht, Phosphat aus Wässern, Böden, Sedimenten und/oder Schlämmen so zu entfernen, daß der Phosphatgehalt unter den ökologisch erforderlichen Höchstgehalt gesenkt wird und das Phosphat derart gebunden wird, daß es durch das Wasser nicht wieder durch Auflösen oder Auslaugen freigesetzt wird. Eine weitere Aufgabe ist es, den Gehalt weiterer in derartigen Systemen enthaltenen Schadstoffe gleichzeitig mit der Phosphat-Eliminierung zu reduzieren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Aufbereitung von Wässern, wie stehenden und fließenden Wässern und Abwässern, Böden, Sedimenten und/oder Schlämmen dadurch gekennzeichnet, daß die Wässer bzw. Sedimente mit Erdalkaliperoxiden behandelt werden.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß durch die Verwendung von Erdalkaliperoxiden zur Aufbereitung von Wässern, Böden, Sedimenten und/oder Schlämmen der Gehalt an organischen Materialien, die als Schlämme oder Schwebstoffe vorliegen, stark verringert werden kann und auch die mikrobielle Abbauleistung gefördert wird. Es wird angenommen, daß bei der Zugabe von Erdalkaliperoxiden zu Wässern, Böden, Sedimenten und/oder Schlämmen eine Mineralisation des organischen Materials, d.h. eine Umwandlung von organischem Material in anorganische Substanz stattfindet. Gleichzeitig kann eine Immobilisierung von weiteren schädlichen Substanzen stattfinden, z. B. wenn diese mit anderen Feststoffen ausgefällt werden. Untersuchungen haben ergeben, daß auch Geruchs- und Geschmacksstoffe abgebaut werden und die Nitrifikation gefördert wird.

Bei der Behandlung von Phosphat-haltigen Wässern, Böden, Sedimenten und/oder Schlämmen mit Erdalkaliperoxiden kann eine so ausgezeichnete Phosphat-Elimination erreicht werden, daß die Phosphatkonzentration nach der Behandlung weit unter 30 µg P/L liegt. Die derzeit vorliegenden Untersuchungsergebnisse ergaben eine Abnahme der ortho-Phosphat-Konzentration von 3,26 bzw. 0,33 mg P/L auf 6 bzw. 3 µg P/L innerhalb sehr kurzer Zeit.

Ferner wurde festgestellt, daß der pH-Wert des erfindungsgemäß behandelten Systems in den alkalischen Bereich steigt und elementarer Sauerstoff freigesetzt wird. Diese Wirkung ist in aquatischen Systemen generell positiv zu werten, da sie dem Sauerstoffdefizit bedingt durch sauerstoffzehrende Abbauprozesse entgegenwirkt.

Der Vorteil gegenüber der biologischen Phosphat-Elimination besteht in der zuverlässigen Elimination des Phosphats. Der Vorteil gegenüber anderen chemischen Phosphat-Eliminationsverfahren besteht in der hohen Wirksamkeit, das heißt in der starken Reduktion der ortho-Phosphat-Konzentration bei verhältnismäßig geringen Einsatz an erfindungsgemäß eingesetztem Erdalkaliperoxid. Das erfindungsgemäße Verfahren kann eine Algenmassenentwicklung verhindern und somit die damit verbundenen Gewässerprobleme vermeiden. Das Erdalkaliperoxid kann, in äquimolaren Mengen eingesetzt, Phosphat aus

den Wässern entfernen. Außerdem eignet sich das Fällungsprodukt als mineralischer Düngemittel-Rohstoff und ist somit recyclingfähig.

5 Nach Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es nicht erforderlich ggf. gefälltes Material aus den Wässern bzw. Böden, Sedimenten und/oder Schlämmen zu entfernen, es kann im Wasser bzw. im Sediment belassen werden. Das gefällte Material besteht im wesentlichen aus mineralisierten Stoffen, auf denen auch die Wasserqualität beeinträchtigende Stoffe adsorbtiv gebunden oder aber in den Feststoff mit eingebaut sein können. Daher ist das vorliegende Verfahren insbesondere bei sog. Belassungskonzepten
10 zur Wasseraufbereitung vorteilhaft anzuwenden.

Erdalkaliperoxide werden bisher u.a. als Zusatz in Brot, in Zahnpasta, in der Kosmetikindustrie und als Sauerstoffspender bei der Kompostierung verwendet. Die Erdalkaliperoxide werden aus wäßrigen Erdalkalihydroxid-Lösungen und H_2O_2 in einem
15 speziellen Verfahren erhalten. Es ist bekannt, daß das einfache Vermischen der Hydroxid-Lösungen und H_2O_2 nicht zu den Erdalkaliperoxiden führt, sondern nur zur Zersetzung des eingesetzten H_2O_2 .

Bei dem Einsatz dieses Verfahrens zur Abwasserreinigung besteht weiterhin der Vorteil,
20 daß sich je nach Beschaffenheit des Abwassers dieses in kurzer Zeit in einem sehr einfachen einstufigen Prozeß reinigen läßt. Dabei ist von der apparativ-technischen Seite ein vergleichsweise geringfügiger und daher wenig kostenintensiver Aufwand zu betreiben.

Es wurde festgestellt, daß der erfindungsgemäße Einsatz von Erdalkaliperoxiden zur Behandlung von Gewässersedimenten, Schlämmen und Böden die Phosphate als schwerlösliche Verbindungen entfernt und nachhaltig bindet, so daß eine Remobilisierung oder Auslaugung der Phosphate bei Kontakt mit Wasser wirkungsvoll unterbunden wird.
25

Die bisherigen Beobachtungen lassen vermuten, ohne auf diese festgelegt zu werden, daß
30 durch das Verfahren Phosphat in mineralischer Form als Hydroxylapatit gefällt und festgelegt wird.

Es wurde weiterhin festgestellt, daß die erfindungsgemäße Behandlung der Wässer bzw. Böden, Sedimenten und/oder Schlämmen durch das Ausfällen der Phosphate auch der
35 Gehalt weiterer Schadstoffe, die die Wasserqualität beeinträchtigen, wie Schwermetallverbindungen und organische Verbindungen reduziert wird.

Es wird angenommen, daß Synergien auftreten, die sich aus der oxidativen Wirkung der erfindungsgemäß eingesetzten Peroxide, der pH-Wert-Erhöhung und der damit verbundenen Bildung schwerlöslicher Schwermetallspezies ergeben.

5

Unter Wässern werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle Wässer verstanden, wie z. B. Wasser in Teichen, Seen, Flüssen, See- und Süßwasseraquarien, Aufzuchtstationen für Fische und andere Seetiere, Wasser aus Kläranlagen und andere Wasseraufbereitungsanlagen etc. sowie beliebige Abwasser einschließlich Industrieabwässer, wobei die voranstehenden Wässer auch Böden, Sedimente und/oder Schlämme sowie Sink- und Schwebstoffe enthalten können. Böden im Sinne der vorliegenden Erfindung sind sowohl Unter Sedimenten werden im Sinne der vorliegenden Erfindung in Wässern befindliche Festkörper, wie z. B. in Teichen, Seen und Flüssen, verstanden. Die Schlämme können beispielsweise aus Kläranlagen, Abwasserfilter etc. stammen.

15

Geeignete Erdalkaliperoxide sind z.B. die Peroxide von Magnesium, Calcium, Barium, Strontium und deren Gemische, wobei Calcium und Magnesium oder deren Gemische bevorzugt eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Calciumperoxide, wobei Calcium durch Magnesium-, Strontium- oder Bariumperoxid, in Mengenanteilen von 0,02 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise bis 30 Gew.-%, bezogen auf CaO_2 , ersetzt werden kann. In handelsüblichen Produkten liegt das Erdalkaliperoxid im Gemisch mit dem entsprechenden Carbonat und Hydroxid vor.

20

Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn die Erdalkaliperoxide im Gemisch mit Alkalicarbonat-Peroxyhydrate eingesetzt werden. Von Alkalicarbonat-Peroxyhydraten ist beim Einsatz in Wasser eine mikrobiozide Wirkung bekannt.

25

Die Alkalicarbonat-Peroxyhydrate sind Anlagerungsprodukte von Alkalicarbonaten mit H_2O_2 , $\text{Me}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2$, beispielsweise $2\text{Me}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. Sie werden auch als Alkalipercarbonate bezeichnet und sind im Handel erhältlich. Aus ökonomischer wie auch ökologischer Sicht hat sich Natriumcarbonat-Peroxyhydrat als besonders geeignet erwiesen.

30

Die Erdalkaliperoxide und Alkalicarbonat-Peroxyhydrate werden vorzugsweise in Mengenverhältnissen von 1 : 1 bis 1 : 0,03 eingesetzt.

35

Eine Steigerung der Phosphat-Fällung kann erreicht werden, wenn man dem zu behandelnden System Impfkristalle aus Apatit oder mäßig wasserlöslichen Phosphatverbindungen zusetzt.

- 5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die verwendeten Substanzen, d. h. Erdalkaliperoxide und ggf. Alkalicarbonat-Peroxyhydrate sowie weitere fakultative Bestandteile, in einer Menge von 30 bis 300 g/qm Wasser aufgebracht. Bei der Sediment-, Schlamm- oder Bodenbehandlung kann wegen der üblicherweise höheren Menge an oxidierbaren Stoffen der Zusatz der erfindungsgemäß verwendeten Substanzen
10 ein Vielfaches der Wässern zuzusetzenden Menge betragen.

- Mit dem neuen Verfahren ist es darüber hinaus möglich, Schwermetallgehalte sowie die Gehalte an störenden Anionen, z. B. PO_4^{3-} , NO_2^- , SO_3^{2-} , S^{2-} , zu senken. Beim Einsatz zur Aufbereitung von Industrieabwässern können in einigen Fällen sogar die derzeit gültigen
15 amtlichen Grenzwerte (Indirekteinleiterverordnung) erreicht werden, was eine direkte Einleitung der Abwässer den Vorfluter möglich macht.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten Peroxide und weitere ggf. eingesetzte Komponenten können den zu behandelnden Systemen entweder als Einzelsubstanzen oder im Gemisch
20 mit anderen als Festkörper, wäßrige Lösungen oder Aufschlämmungen zugesetzt werden. Als derartige Festkörper kommen insbesondere Silikate, wie Schichtsilikate oder Gerüstsilikate, vorzugsweise aus der Gruppe der Zeolithe und Bentonite, in Betracht. Aus anwendungstechnischen Gründen ist es besonders zweckmäßig, die in fester Form vorliegenden Materialien zu kompaktieren und z. B. als Granulate, Pellets oder Tabletten
25 einzusetzen.

- Bei der Phosphat-Elimination aus Wässern hat es sich auch als vorteilhaft erwiesen, die Wässer durch eine Vorrichtung zu leiten, die die erfindungsgemäßen Komponenten ggf. auf Trägermaterialien aufgebracht, enthält. Auch das Leiten der Wässer über ein Festbett, daß
30 die erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten enthält, ist möglich, wobei eine Kontaktzeit gewährleistet sein muß, daß die Reaktion zwischen dem Phosphat und dem Peroxid erfolgen kann.

- In Abhängigkeit von der Wasserqualität und Sedimentqualität, wie Carbonatgehalt, pH-Wert, etc., kann es angebracht sein, noch weitere Verbindungen zuzusetzen, die die Wasser- bzw. Sedimentqualität erhöhen. Als solche Verbindungen können beispielsweise ge-
35

nannt werden $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , CaCO_3 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , Ca_2SiO_4 , CaF_2 , CaI_2 , CaBr_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und die Apatite des Calciums sowie Gemische der voranstehenden. Je nach Beschaffenheit des Rohwassers kann es erforderlich sein, das Wasser unter Verwendung von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen, insbesondere Oxide, Hydroxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate zu behandeln, um den pH-Wert zu erhöhen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen in Kombination mit einem Gemisch aus CaCO_3 , CaCl_2 und/oder $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und ggf. Magnesiumsalze, sowie NaHCO_3 und ggf. KHCO_3 , wobei CaCO_3 und CaCl_2 und/oder $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sowie ggf. Magnesiumsalze in einem Stoffmengenverhältnis von 0,01 : 1 bis 2 : 1 und CaCl_2 und/oder $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sowie ggf. Magnesiumsalze und NaHCO_3 sowie ggf. KHCO_3 in einem Stoffmengenverhältnis von 1 : 3 bis 2 : 1 vorliegen. Eine solche Mischung und ihre Eignung zur Aufbereitung von Wässern und Sedimenten ist in der europäischen Patentanmeldung 737 169 beschrieben.

Die Gegenwart von Salzen, beispielsweise des Eisens und Aluminiums, sowie von Oxiden, Hydroxiden, Hydrogencarbonaten, Carbonaten, Sulfaten, Nitraten, Chlorid und Fluorid kann die Wirksamkeit des Verfahrens fördern: insbesondere durch die Dotierung der Metalle Eisen und Aluminium sowie von Fluorid, z.B. in Form von NaF , KF oder MgF_2 , oder anderen Ionen mit geringem Ionenradius, wobei diese Verbindungen in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß die Wasserqualität nicht nachteilig beeinflusst wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann eingesetzt werden zur Aufbereitung von Böden, Gewässersedimenten, Schlämmen und Wasser/Abwasser in offenen und geschlossenen wasserhaltigen Systemen, Gewässern wie Meerwasser, Brackwasser und Süßwasser, z. B. in Talsperren, künstlichen oder natürlichen Seen, Bade- oder Fischereigewässern, Zierteichen und der Aquaristik. Ferner in Prozeßwässern, z.B. Kläranlagen, Abwasseraufbereitungsanlagen, Recyclinganlagen, Kühlwasseranlagen und Wärmetauscheranlagen, Abwässer chemischer Produktionsanlagen, oder bei der Behandlung von Wasser, das durch Zersetzungs- und Kondensationsprozesse (z.B. Deponiesickerwasser oder Kondensat aus thermischen Abfallverwertungsanlagen) oder durch Auslaugungsprozesse entsteht (z. B. Wasser das durch kontaminierte Böden, Gewässersedimente oder Schlämme sickert).

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann erfolgen durch direkte Dosierung der festen Komponenten von Hand, oder durch technische Einrichtungen oder Hilfsmittel wie Dosiersysteme. Das Material kann direkt in das zu behandelnde Wasser dosiert werden, oder auch dadurch, daß Behältnisse das Material in fester Form enthalten und vom zu behandelnden Wasser durchströmt werden, wie zum Beispiel Filterpatronen, Fest- oder Wirbelbettreaktoren.

So zeigten Versuche mit stark belasteten Abwässern aus Kunststoffrecycling-Betrieben, daß sich, nach Abtrennung der Fällungsprodukte, die Qualität des Prozeßwassers so stark verbessert hatte, daß in einigen Fällen eine Einleitung des behandelten Wassers in den Vorfluter nach den Kriterien der Indirekteinleiter- bzw. Direkteinleiterverordnung möglich war.

In weiteren Applikationen werden die erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten durch Zwangsmischer, Erdfräsen oder andere mechanische Mischer in Böden, Schlämme oder Gewässersedimente eingearbeitet.

Die gefällten Phosphate lassen sich, sofern es ihr Schadstoffgehalt zuläßt, als Rohstoffe z. B. als Düngemittel, Kompostierhilfen, oder im Erd- und Landbau wiederverwenden.

Der erfindungsgemäße Einsatz der Erdalkaliperoxide erhöht neben der Enzymaktivität vorhandener Organismen auch deren mikrobiologische Aktivität allgemein, was zu einem beschleunigten und erhöhten Mineralisationsprozeß führt, was durch eine Abnahme des Glühverlustes des mineralisierten Substrats beobachtbar ist.

Beispiele**Vergleich der Stabilität von CaO_2 und eines Gemisches aus Ca(OH)_2 und H_2O_2**

- 5 1. In ein 1 l Becherglas wurden 500 ml dest. Wasser vorgelegt und 5 g IXPER 75C
(CaO_2 , Handelsprodukt der Solvay Interlox, Hannover) hinzugegeben. Sofort nach
dem Mischen wurde die erste Probe über ein Schwarzbandfilter filtriert und im
Trockenschrank bei 70°C über Nacht getrocknet. Von dem getrockneten Rückstand
wurde mit KMnO_4 (0,02mol/l) der CaO_2 und der Aktivsauerstoff-Gehalt bestimmt (0-
10 Wert) (Doppelbestimmung).

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

	Menge CaO_2 [Gew.-%]	Aktivsauerstoffgehalt [%]
Ausgangswert	74,4	16,5
0-Wert	73,1	16,2
nach 1 Woche	72,6	16,1
2 Wochen	71,3	15,9
3 Wochen	69,7	15,5
4 Wochen	69,4	15,4
5 Wochen	69,2	15,4
6 Wochen	67,1	14,9
7 Wochen	66,1	14,7

15

2. 5 g eines Gemischs aus 50 Gew.-% Ca(OH)_2 und 50 Gew.-% H_2O_2 wurde in 500 ml
Wasser gegeben. Bereits nach 1 Tag war H_2O_2 analytisch nicht mehr nachweisbar.

20 **Wirkung von CaO_2 auf Wasser und Sedimente**

Talsperrensediment einschl. Überstandwasser wurde zunächst durch Begasung mit Argon
sauerstofffrei gemacht und anschließend mit IXPER 75C (Versuch 1) und IXPER 60C
(Versuch 2) [handelsübliche CaO_2 -Qualitäten, erhältlich von der Solvay Interlox, Hannover]
25 in einer Menge von 177 g/m³ versetzt.

Die mikrobielle Aktivität und der Glühverlust als Maß für den organischen Gehalt wurden bestimmt.

- 5 Die Versuchsergebnisse und die Ergebnisse der Kontrollversuche sind in dem Diagramm in Fig. 1 wiedergegeben. Es wird deutlich, daß die erfindungsgemäß behandelten Proben eine deutliche höhere Esteraseaktivität zeigen. Auch war der Glühverlust, der ein Maß für den Gehalt an organischer Substanz in der Probe ist, deutlich geringer.

10

Entfernung von Phosphat

- Wasser mit einem Phosphat-Gehalt von 320 µg/l wurde mit unterschiedlichen Mengen CaO₂ (IXPER 75C) behandelt. Die Phosphatkonzentration nach der Behandlung wurde jeweils
15 bestimmt. In Fig. 2 sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben. Sie zeigen die deutliche Abnahme des Phosphat-Gehalts.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von Wässern, wie stehenden und fließenden Wässern und Abwässern, Böden, Sedimenten und/oder Schlämmen dadurch gekennzeichnet,
5 daß die Wässer bzw. Sedimente mit Erdalkaliperoxiden behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Erdalkaliperoxide die Peroxide von Calcium, Magnesium oder deren Gemische eingesetzt werden.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Peroxide in Kombination mit Erdalkalicarbonaten eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich Alkalicarbonat-Peroxyhydrate, insbesondere $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2$, vorzugsweise
15 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, oder ein Gemisch aus Na_2CO_3 und H_2O_2 , eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Erdalkaliperoxide in Kombination mit einem Gemisch aus CaCO_3 , CaCl_2 und/oder
20 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und ggf. Magnesiumsalze, sowie NaHCO_3 und ggf. KHCO_3 , wobei CaCO_3 und CaCl_2 und/oder $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sowie ggf. Magnesiumsalze in einem Stoffmengenverhältnis von 0,01 : 1 bis 2 : 1 und CaCl_2 und/oder $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sowie ggf. Magnesiumsalze und NaHCO_3 sowie ggf. KHCO_3 in einem Stoffmengenverhältnis von 1 : 3 bis 2 : 1 vorliegen, eingesetzt werden.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich Silikate, wie Schichtsilikate oder Gerüstsilikate, vorzugsweise aus der Gruppe der Zeolithe und Bentonite, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zusätz-
30 lich Eisen- oder Aluminiumionen, Fluoridionen oder andere Ionen mit geringem Ionenradius zugesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die
35 Komponenten direkt, in fester Form oder als wäßrige Aufschlämmung oder Lösung, per Hand oder durch geeignete Dosiersysteme dem zu behandelnden Wasser zugesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten in fester Form vorliegen und von dem zu behandelnden Wasser umströmt werden.
- 5
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aktiven Komponenten durch Zwangsmischer, Erdfräsen oder andere mechanische Mischer in Böden, Schlämme oder Seewässersedimente eingearbeitet werden.
- 10
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zum Entfernen von Phosphat und Schwermetallionen aus den Wässern und Sedimenten, worin diese als schwerlösliche Verbindungen ausgefällt werden.
- 15
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die gefällten Phosphate als Düngemittel, Kompostierhilfen oder im Erd- und Landbau eingesetzt werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, zur Oxidation von in den Böden, Sedimenten und/oder Schlämmen enthaltenen oxidierbaren Bestandteilen.
- 20
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, zur Oxidation von in den Wässern gelösten und/oder suspendierten enthaltenen oxidierbaren Bestandteilen.

FIG. 1

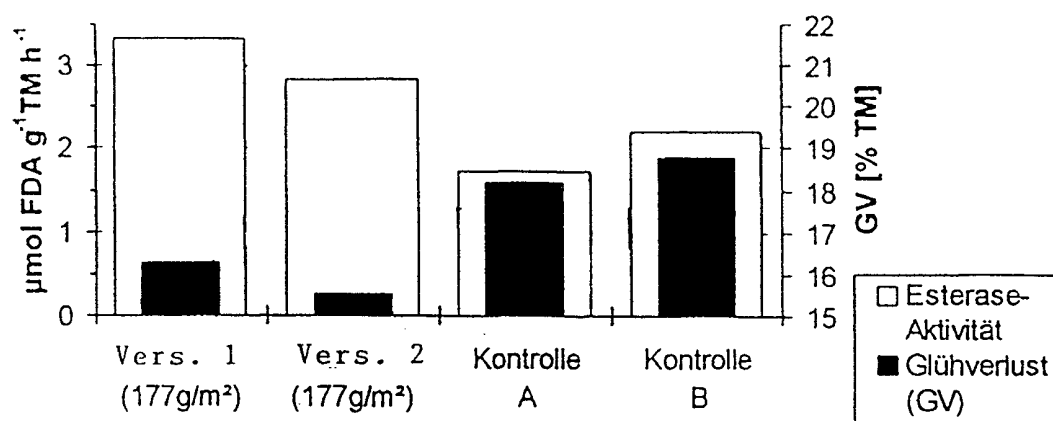
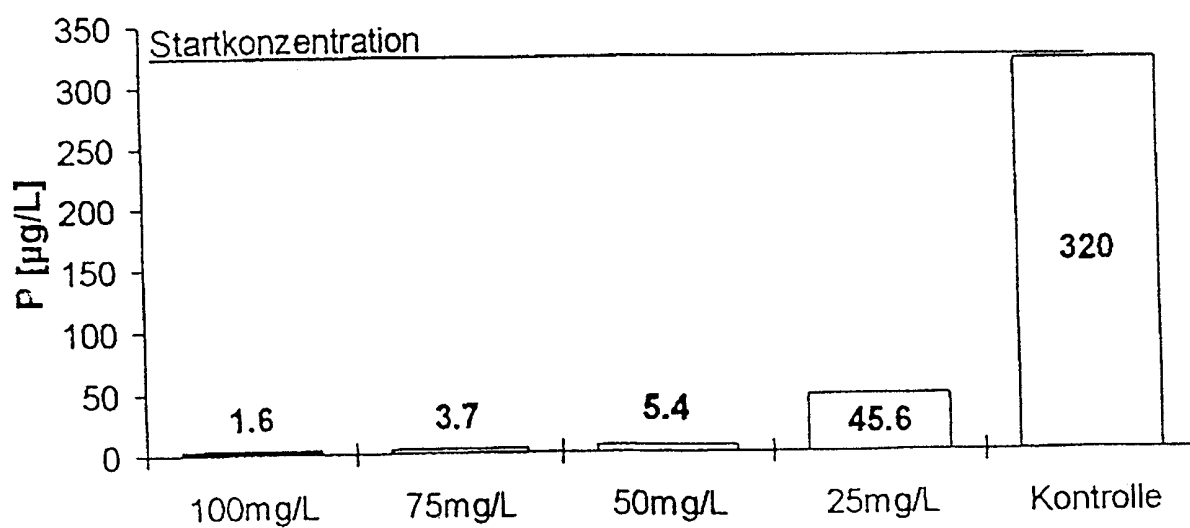


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/03253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C02F1/72

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 C02F

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.
X	EP 0 505 753 A (DEGUSSA) 30 September 1992 (1992-09-30) claims 1-6	1,2,4, 7-9
X	EP 0 505 752 A (DEGUSSA) 30 September 1992 (1992-09-30) claims 1-10	1,2,4, 7-9
X	EP 0 002 543 A (INTEROX) 27 June 1979 (1979-06-27) claims 1-10	1-3,5-8

☐ 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

8 September 1999

Date of mailing of the international search report

17/09/1999

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

Fouquier, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03253

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 505753 A	30-09-1992	DE 4110056 A	01-10-1992
		AT 103885 T	15-04-1994
		DE 59200105 D	11-05-1994
		DK 505753 T	09-05-1994
		ES 2052395 T	01-07-1994
		JP 5068978 A	23-03-1993
		US 5204008 A	20-04-1993
EP 505752 A	30-09-1992	DE 4110055 A	01-10-1992
		AT 110043 T	15-09-1994
		AU 647254 B	17-03-1994
		AU 1383292 A	01-10-1992
		CA 2064124 A	28-09-1992
		DE 59200379 D	22-09-1994
		EP 0595789 A	04-05-1994
		JP 2010080 C	02-02-1996
		JP 5068979 A	23-03-1993
		JP 7038988 B	01-05-1995
		US 5207925 A	04-05-1993
EP 2543 A	27-06-1979	LU 78545 A	13-06-1979
		AT 363865 B	10-09-1981
		AT 822478 A	15-01-1981
		AU 523711 B	12-08-1982
		AU 4155578 A	24-05-1979
		BR 7807565 A	24-07-1979
		IT 1101030 B	28-09-1985
		JP 54078856 A	23-06-1979
		US 4293426 A	06-10-1981

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03253

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C02F1/72

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C02F

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 ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 505 753 A (DEGUSSA) 30. September 1992 (1992-09-30) Ansprüche 1-6	1,2,4, 7-9
X	EP 0 505 752 A (DEGUSSA) 30. September 1992 (1992-09-30) Ansprüche 1-10	1,2,4, 7-9
X	EP 0 002 543 A (INTEROX) 27. Juni 1979 (1979-06-27) Ansprüche 1-10	1-3,5-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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

8. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen 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

Fouquier, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03253

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 505753	A	30-09-1992	DE	4110056 A	01-10-1992
			AT	103885 T	15-04-1994
			DE	59200105 D	11-05-1994
			DK	505753 T	09-05-1994
			ES	2052395 T	01-07-1994
			JP	5068978 A	23-03-1993
			US	5204008 A	20-04-1993
EP 505752	A	30-09-1992	DE	4110055 A	01-10-1992
			AT	110043 T	15-09-1994
			AU	647254 B	17-03-1994
			AU	1383292 A	01-10-1992
			CA	2064124 A	28-09-1992
			DE	59200379 D	22-09-1994
			EP	0595789 A	04-05-1994
			JP	2010080 C	02-02-1996
			JP	5068979 A	23-03-1993
			JP	7038988 B	01-05-1995
			US	5207925 A	04-05-1993
EP 2543	A	27-06-1979	LU	78545 A	13-06-1979
			AT	363865 B	10-09-1981
			AT	822478 A	15-01-1981
			AU	523711 B	12-08-1982
			AU	4155578 A	24-05-1979
			BR	7807565 A	24-07-1979
			IT	1101030 B	28-09-1985
			JP	54078856 A	23-06-1979
			US	4293426 A	06-10-1981