

(11) Numéro du brevet d'invention: **88 459**

(12)

**BREVET D'INVENTION**(45) Date de délivrance du brevet d'invention: **01.12.1994**(51) Int. Cl.: **C02F11/00, A62D3/00**(22) Date de dépôt: **16.02.1994**

---

**(54) Verfahren zur Immobilisierung von in Wasser suspendierten Teilchen.**

---

(30) Priorité: **26.02.1993 NL 9300364**(73) Titulaire: **PELT & HOOYKAAS B.V.  
Bijlstraat 1  
NL-3087 AA Rotterdam (NL)**(72) Inventeur: **Hooykaas Carel Willem Jan  
Oranjelaan 44  
NL-3062 BT Rotterdam (NL)**(74) Mandataire: **Freylinger, Ernest T., Armand Schmitt et/ou Pierre Kihn  
c/o Office de Brevets Ernest T. Freylinger  
321, route d'Arlon  
Boîte Postale 48  
L-8001 Strassen (LU)**

Brevet N° **88459**  
du **16 février 1994**  
Titre délivré .....

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

BL-4633/a w



Monsieur le Ministre  
de l'Économie et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Intellectuelle  
LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La Société dite: **PELT & HOOYKAAS B.V., Bijlstraat 1, NL-3087 AA Rotterdam/ Pays-Bas** (2)

Représentée par: **MM. Ernest T. FREYLINGER, Armand SCHMITT et/ou Pierre KIHN, OFFICE DE BREVETS ERNEST T. FREYLINGER, 321, route d'Arlon, B.P.48, L-8001 Strassen/ Luxembourg** (3)

dépose(nt) ce **seize février mil neuf cent quatre-vingt-quatorze** (4)  
à **15.00** heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

**"Verfahren zur Immobilisierung von in Wasser suspendierten Teilchen"** (5)

2. la description en langue **allemande** de l'invention en trois exemplaires;

3. / planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le **09.02.1994**;

5. la délégation de pouvoir, datée de **Rotterdam** le **26.01.1994**;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

**déclare(nt)** en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)

**Carel Willem Jan HOOYKAAS, Oranjestraat 44, NL-3062 BT Rotterdam/ Pays-Bas**

**revendique(nt)** pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de **brevet d'invention** déposée(s) **en (8) aux Pays-Bas** (7)

le (9) **26 février 1993**

sous le N° (10) **9300364**  
au nom de (11) **du déposant**

**élit(é lisent) domicile** pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg **321, route d'Arlon, B.P.48, L-8001 Strassen/ Luxembourg** (12)

**sollicite(nt) la délivrance** d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à **6 (six) mois** mois. (13)

Un des **déposant / mandataire**: **02** (14)

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: **16 février 1994**

à **15.00** heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,  
p. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,

A 68007

#### EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No ..... du .....". - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représente par ..... agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt completé, le cas échéant, par l'indication de l'office receveur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

02F11/00  
A62D 3/00

REVENDEICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / ~~XXXXXXXXXXXX~~

BL-4633

~~En~~ Aux Pays-Bas

Du 26 février 1993

No 9300364

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de :

PELT & HOOYKAAS B.V.  
Bijlstraat 1

NL-3087 AA Rotterdam

pour : "Verfahren zur Immobilisierung von in Wasser  
suspendierten Teilchen"

Verfahren zur Immobilisierung von in Wasser suspendierten Teilchen.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Immobilisierung von in Wasser suspendierten Teilchen, die mit schädlichen organischen und anorganischen Stoffen verunreinigtes industrielles Abfallmaterial enthalten,  
5 indem das Abfallmaterial mit einem mindestens einen organophilen Ton, ein Oxidationsmittel, und Eisen- und Mangansulfat sowie gegebenenfalls ein Härtungsmittel umfassenden Fixiermittel behandelt wird.

Ein derartiges Verfahren ist aus der nicht  
10 vorveröffentlichten niederländischen Patentanmeldung Nr. 91.01655 bekannt und umfaßt insbesondere die Behandlung von Erde, Sediment oder einem Schlammmaterial, die beziehungsweise das mit umweltschädigenden organischen und anorganischen Stoffen belastet ist, mit einem Fixiermittel,  
15 und gegebenenfalls die Härtung des so erhaltenen Produktes durch Zugabe von beispielsweise einem Gemisch von Portland-Zement, Hochofenschlacke und Gips. Das Fixiermittel umfaßt zumindest einen organophilen Ton, ein Oxidationsmittel wie Natrium- oder Kaliumpersulfat oder Kaliumpermanganat, und  
20 Eisen- und Mangansulfat. Es hat sich zur Immobilisierung von mit Metallen und mit organischen Verbindungen belasteter Erde besonders bewährt. Durch Zugabe eines Härtungsmittels wird nach dem Aushärten ein Produkt erhalten, aus dem die ursprünglich anwesenden  
25 Verunreinigungen praktisch nicht mehr ausgelaugt werden können.

Zwar wird in der obengenannten Patentanmeldung behauptet, daß das Fixiermittel auch für Schlammmaterial geeignet sei, doch hat sich gezeigt daß die Verarbeitbar-  
30 keit und Immobilisierung von verschiedene Verunreinigungen enthaltenden, in Wasser suspendierten Teilchen ungenügend ist. Das ergibt sich unter anderem aus der Tatsache, daß ein solches Material einen ziemlich einheitlichen Kornaufbau aufweist, wodurch es schwer und nur unter  
35 Anwendung teurer Einrichtungen ausreichend entwässert

werden kann. Außerdem gab es für den dabei erhaltenen Schlammkuchen keine weitere Verwendungsmöglichkeit oder Behandlung und dieser mußte daher in einem Speicher gelagert werden.

5           Zu bemerken ist, daß unter in Wasser suspendierten Teilchen, die mit schädlichen organischen und anorganischen Stoffen belastetes industrielles Abfallmaterial enthalten, Schlamm, ausgebaggerter Hafenschlamm, bei Abwasseraufbereitung erhaltener Schlamm und ähnliche, aber  
10 auch beispielsweise der bei der Herstellung von Phosphorsäure auf nassem Weg erhaltene Abfallmaterialstrom, der große Mengen an Gips als Suspension enthält, verstanden werden. Einfachheitshalber wird auch dies letztere Material nachfolgend als Schlamm bezeichnet.

15           Infolge der immer strenger werdenden Anforderungen bezüglich der Verarbeitung und Wiederverwendung von giftigen Abfällen besteht jedoch ein wachsendes Bedürfnis an Mitteln und Verfahren, mit denen einerseits umwelt-schädigende Stoffe so gebunden werden, daß Auslaugung  
20 praktisch unmöglich ist und andererseits ein Produkt erhalten wird, das nutzbringend verwendet werden kann und verschiedenen, bezüglich der zulässigen Umweltbelastung aufgestellten Normen zur Genüge entspricht.

          Es ist nun ein Verfahren gefunden worden mit dem  
25 die oben dargelegten Nachteile vollständig überwunden werden und ein bisher unbrauchbares, umweltschädigendes Material als Grundstoff verwendet werden kann.

          Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man neben dem Fixiermittel außerdem einen  
30 Verdichtungshilfsstoff hinzufügt. Damit wird bewirkt, daß den vorliegenden suspendierten Teilchen wenigstens ein Teil der Feuchtigkeit entzogen wird, wodurch eine Matrix mit dem Fixiermittel und gegebenenfalls dem Härtungsmittel gebildet werden kann, welche eine ausreichende Immobilisierung des  
35 schädlichen Stoffs gewährleistet. Bei Abwesenheit von Verdichtungshilfsstoff zeigte sich, daß sich diese Matrix nicht bildete und daher nach der Aushärtung ein Material erhalten wurde, aus dem der umweltschädigende Stoff in unakzeptablen Mengen ausgelaugt werden konnte.

Vorzugsweise setzt man einen Verdichtungshilfsstoff ein, der aus gemahlenen und gegebenenfalls granulierten Stahlschlacken; gemahlenen und gegebenenfalls granulierten Hochofenschlacken, oder einer Kombination daraus gewählt wird.

Die Tatsache, daß derartige gemahlene Schlacken als Verdichtungshilfsstoff eingesetzt werden können, ist überraschend und liegt angesichts deren hohen spezifischen Gewichts gewiß nicht auf der Hand.

Übrigens wird angenommen, daß die Wirkung der Zugabe eines Verdichtungshilfsstoffes, insbesondere der obengenannten gemahlenen Schlacken, möglicherweise auf eine Kombination der folgenden Mechanismen zurückgeht:

1. Die Zugabe des Verdichtungshilfsstoffes zu dem sehr feinkörnigen suspendierten Abfallmaterial bewirkt einen verbesserten Kornaufbau der zu bildenden Matrix.
2. Der Verdichtungshilfsstoff reagiert mit anwesendem Material unter Bildung eines besseren Endproduktes.
3. Der Verdichtungshilfsstoff bindet Wasser und bildet so ein gutes Endprodukt.

Vorzugsweise fügt man das Fixiermittel in einer Menge von 10 bis 35% und den Verdichtungshilfsstoff in einer Menge bis 20% zu, bezogen auf das Gewicht des Abfallmaterials.

Zweckmäßigerweise wird ein Verdichtungshilfsstoff mit einer engen Korngrößenverteilung eingesetzt, beispielsweise im Bereich von 0 bis 6 mm. Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf eine derartige Korngröße beschränkt und es können auch größere Abmessungen eingesetzt werden, wenngleich sich dies natürlich auf die Geschwindigkeit, mit der die suspendierten Teilchen immobilisiert werden können, nachteilig auswirken wird.

Wie oben bereits angegeben, ist das einzusetzende Fixiermittel aus der niederländischen Patentanmeldung Nr. 91.01655 bekannt und umfaßt zumindest einen organophilen Ton, ein Oxidationsmittel und Eisensulfat und Mangansulfat. Dieses bekannte Fixiermittel hat sich, wie oben angegeben, zur Behandlung eines Abfallmaterials, daß

eine Kombination aus Verunreinigungen organischer und anorganischer Herkunft enthält, als zweckmäßig erwiesen. Eine bevorzugte Zusammensetzung des Fixiermittels besteht aus 15,6 Gew.-% Eisensulfat, 15,6 Gew.-% Mangansulfat, 12,5 Gew.-% Aluminiumsulfat, 18,8 Gew.-% Natriumpersulfat und 37,5 Gew.-% organophilem Smektit. Als Eisensulfat wird vorzugsweise Eisen(III)sulfat eingesetzt. Es kann aber auch Eisen(II)sulfat eingesetzt werden oder anstelle des Sulfats das entsprechende Chloridsalz.

10 Vorzugsweise fügt man das Fixiermittel in einer Menge von etwa 20% und den Verdichtungshilfsstoff in einer Menge etwa 10% zu, bezogen auf das Gewicht des Abfallmaterials. Selbstverständlich sind diese Mengen nicht als Einschränkung der Erfindung zu verstehen; die für einen bestimmten Fall optimale Menge kann auf einfache Weise in  
15 einem Laborversuch bestimmt werden.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens fügt man außerdem ein Granulierungsmittel zu, um einen besseren Kornaufbau des in  
20 Wasser suspendierten Materials zu erzielen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Siebsand, ein Restprodukt aus Bauabfall, sich zu diesem Zweck besonders eignet. Als günstige Nebenwirkung von Siebsand zeigte sich überdies, daß das zu behandelnde, suspendierte  
25 Abfallmaterial trockener wurde.

Auch kann Flugasche oder eine Kombination von Siebsand und Flugasche als Granulierungsmittel eingesetzt werden. Es zeigte sich, daß mit Flugasche ebenfalls Trocknung und ein guter Kornaufbau bewirkt werden konnte.

30 Zu bemerken ist, daß die Menge des Granulierungsmittels nicht insbesondere begrenzt ist, sondern innerhalb sehr weiter Grenzen variieren kann. Der Fachmann wird aber auf einfache Weise die in einem bestimmten Fall erforderliche Menge an Granulierungsmittel in einem  
35 vorhergehenden Versuch bestimmen können. Dasselbe gilt auch für andere, an sich bekannte Zuschlagstoffe, deren Menge gleichfalls unterschiedlich sein kann.

Übrigens kann das vorliegende Verfahren sowohl an Ort und Stelle wie auch andernorts durchgeführt werden. Die

andernortige Behandlung hat natürlich den Vorteil, daß das Verfahren auf einfache Weise gut zu steuern ist, wodurch das nach Aushärtung erhaltene Produkt eine im wesentlichen konstante Güte aufweisen kann, das heißt im wesentlichen  
5 die gleichen Auslaugkennwerte. Dagegen hat die Behandlung an Ort und Stelle den Vorteil, daß sie durchgeführt werden kann, ohne daß man teure Lagereinrichtungen benötigt.

Weiter ist zu bemerken, daß man gemäß einer zweckmäßigen Ausführungsform der Erfindung das mit einem  
10 organophilen Ton vermischte Abfallmaterial mit einem alkalischen Stoff versetzt.

Infolge einer derartigen Zugabe werden die im Ton adsorbierten Verunreinigungen in der Tonmatrix eingeschlossen und können daher nicht mehr extrahiert werden.  
15 Dazu werden vorzugsweise kalziumhaltige Verbindungen eingesetzt, wie zum Beispiel Kalziumhydroxid, oder auch kalziumoxidhaltige Stoffe. Da zu diesen letzteren auch Stahlschlacken, Hochofenschlacken und dergleichen zählen, können derartige Schlacken gleichfalls zu diesem Zweck  
20 eingesetzt werden.

Dem Fachmann wird offenbar sein, daß die Zugabe einer kalziumhaltigen Verbindung gleichfalls sowohl an Ort und Stelle wie auch andernorts erfolgen kann.

Als Härtungsmittel kann ein anorganisches,  
25 hydraulisches Bindemittel eingesetzt werden, das beispielsweise aus Portlandzement, Hochofenzement, Kalk oder einer Mischung daraus bestehen kann.

Anhand der folgenden Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden.

#### 30 BEISPIEL I

Als Abfallmaterial wurde aus dem Malburger Hafen zu Arnhem stammendes ausgebaggertes Material eingesetzt, das mit großen Mengen an Schwermetallen (wie Kadmium und Blei), Arsen, sowie verschiedenen organischen Verunreinigungen,  
35 unter anderem polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, belastet war.

Das ausgebaggerte Material wurde mit den aus einem Fixiermittel gemäß NL-A-91.01655, sowie Stahlschlacke mit einer Korngröße von 0-6 mm bestehenden Zuschlagstoffen in

den in der Tabelle wiedergegebenen Mengen vermischt:

TABELLE

| Probe | Menge an<br>ausgebaggertem<br>Material<br>(g) | Menge an<br>Fixiermittel<br>(g) | Menge an<br>Stahlschlacke<br>(g) |
|-------|-----------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| A     | 2500                                          | 375                             | ---                              |
| B     | 2500                                          | 500                             | ---                              |
| C     | 2500                                          | 375                             | 375                              |
| D     | 2500                                          | 500                             | 250                              |
| E     | 2500                                          | 375                             | 250                              |

\* Das eingestzte Fixiermittel bestand aus 15,6 Gew.-%  
10 Eisensulfat, 15,6 Gew.-% Mangansulfat, 12,5 Gew.-%  
Aluminiumsulfat, 18,8 Gew.-% Natriumpersulfat und 37,5  
Gew.-% an mit Pyridin behandeltem Natriumbentonit als  
organophiles Tonmaterial.

Zu bemerken ist, daß das ausgebaggerte Material  
15 ein spezifisches Gewicht von etwa 1,5 g/cm<sup>3</sup> aufwies,  
während jenes der eingesetzten gemahlenden Stahlschlacken  
etwa 3,3 g/cm<sup>3</sup> betrug.

Die in der Tabelle dargestellten Proben A bis  
einschließlich E wurden auf an sich bekannte Weise  
20 verdichtet, mit dem folgenden Ergebnis: die Proben A und E  
konnten überhaupt nicht verdichtet werden; die übrigen  
Proben hingegen konnten verdichtet werden, wobei Probe D  
das beste Ergebnis zeitigte, gefolgt von den Proben C  
und B.

25 Die Auswirkung der Zugabe gemahlener Stahlschlacken  
ist um so bemerkenswerter, wenn man bedenkt daß  
Stahlschlacken ein gut zweimal so großes spezifisches  
Gewicht haben wie das ausgebaggerte Material; die Zugabe  
von 10 Gew.-% Stahlschlacken entspricht dann nur 5 Vol.-%.

## BEISPIEL II

Bei diesem Beispiel wurde als Abfallmaterial eine Menge von bei der Herstellung von Phosphorsäure auf nassem Weg erhaltenem, in Wasser suspendiertem Material  
5 eingesetzt, das große Mengen an Gips enthielt.

Es wurde auf die gleiche Weise behandelt wie in Beispiel I angegeben, wobei vergleichbare Ergebnisse erhalten wurden.

## BEISPIEL III

10 Bei diesem Beispiel wurde dasselbe ausgebaggerte Material eingesetzt wie in Beispiel I.

Das ausgebaggerte Material wurde einer Prüfung zur Feststellung des Einflusses von Stahlschlacke als Verdichtungshilfsstoff, im Vergleich zu dem inerten  
15 Siebsand als Granulierungsmittel, unterzogen.

Mit dem ausgebaggerten Material wurden zwei Mischungen gebildet, bestehend aus:

A: 1500 g ausgebaggertem Material,  
1500 g Siebsand,  
20 480 g Fixiermittel gemäß NL-A-91.01655, mit der in Beispiel I dargestellten Zusammensetzung.

B: 1500 g ausgebaggertem Material,  
750 g Siebsand,  
750 g Stahlschlacke, 0-6 mm,  
25 480 g Fixiermittel gemäß NL-A-91.01655, mit der in Beispiel I dargestellten Zusammensetzung.

Die Mischungen wurden gut vermischt, von Hand verdichtet und dann 9 Tage lang (unter Wasser) bei Zimmertemperatur ausgehärtet (Abmessungen der Probestücke:  
30 Zylinder, Durchmesser 10 cm, Höhe 10 cm). Danach wurde die Druckfestigkeit dieser ausgehärteten Mischungen im Doppelversuch bestimmt, mit den folgenden Ergebnissen:

| <u>Probe</u> | <u>Druckfestigkeit (MPa)</u> |
|--------------|------------------------------|
| A            | 1,48                         |
| 35 A         | 1,21                         |
| B            | 2,07                         |
| B            | 1,77                         |

Durchschnittlich wurde somit für A eine Druckfestigkeit von 1,3 MPa und für B eine Druckfestigkeit von 1,9 MPa ermittelt. Die günstige Auswirkung der Stahlschlacke gegenüber dem inerten Siebsand ist damit nach-

5 gewiesen.

# ANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Immobilisierung von in Wasser suspendierten Teilchen, die mit schädlichen organischen und anorganischen Stoffen verunreinigtes industrielles Abfallmaterial enthalten, indem das Abfallmaterial mit  
5 einem mindestens einen organophilen Ton, ein Oxidationsmittel, und Eisen- und Mangansulfat sowie gegebenenfalls ein Härtungsmittel umfassenden Fixiermittel behandelt wird, **dadurch gekennzeichnet** daß man neben dem Fixiermittel außerdem einen Verdichtungshilfsstoff hinzufügt.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man einen aus gemahlenden und gegebenenfalls granulierten Stahlschlacken; gemahlenden und gegebenenfalls granulierten Hochofenschlacken, oder einer Kombination daraus gewählten Verdichtungshilfsstoff hinzufügt.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Verdichtungshilfsstoff mit einer Korngrößenverteilung von 0 bis 6 mm einsetzt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Fixiermittel in einer  
20 Menge von 10 bis 35% und den Verdichtungshilfsstoff in einer Menge bis 20%, bezogen auf das Gewicht des Abfallmaterials, einsetzt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Fixiermittel in einer Menge von etwa 20% und  
25 den Verdichtungshilfsstoff in einer Menge von etwa 10%, bezogen auf das Gewicht des Abfallmaterials, einsetzt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man überdies ein Granulierungsmittel hinzufügt.
- 30 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Granulierungsmittel Siebsand, Flugasche oder eine Kombination daraus eingesetzt wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zu dem Fixiermittel  
35 überdies eine alkalische Verbindung, vorzugsweise eine kalziumhaltige Verbindung hinzufügt.