

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Dezember 2004 (29.12.2004)

PCT

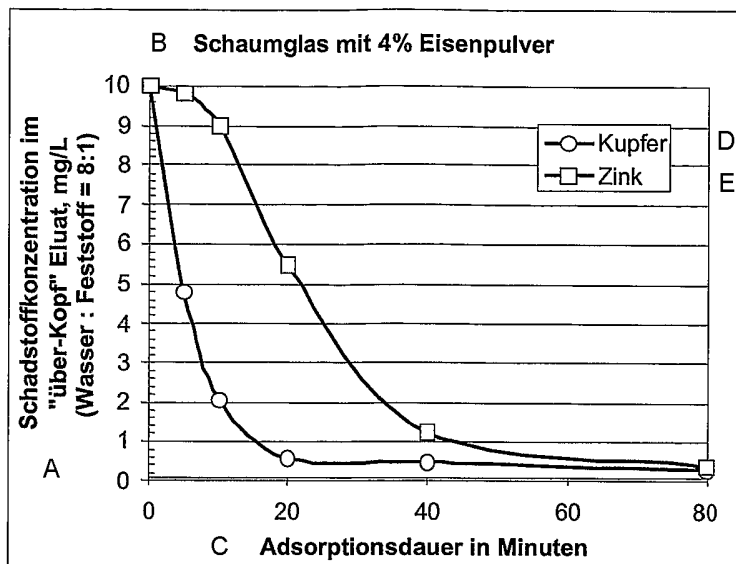
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/113245 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C03C 11/00**, (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MISAPOR AG** [CH/CH]; Löserstrasse, CH-7302 Landquart (CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2004/000377 (72) Erfinder; und
- (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juni 2004 (21.06.2004) (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BUNGE, Rainer** [DE/CH]; Grebelackerstrasse 25, CH-8057 Zürich (CH).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (74) Anwälte: **WALDER, Martin, B.** usw.; Riederer Hasler & Partner Patentanwälte AG, Elestastrasse 8, CH-7310 Bad Ragaz (CH).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
- (30) Angaben zur Priorität:
1091/03 20. Juni 2003 (20.06.2003) CH
1500/03 2. September 2003 (02.09.2003) CH

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: GRANULATE MADE OF SINTERED OR CELLULAR BROKEN GLASS

(54) Bezeichnung: GRANULAT AUS GESINTERTEM ODER GESCHÄUMTEM BRUCHGLAS



- A... CONCENTRATION OF HARMFUL SUBSTANCES
IN THE OVERHEAD ELUATE, MG/L
(WATER:SOLID MATERIAL = 8:1)
- B... CELLULAR GLASS CONTAINING 4 % OF IRON POWDER
- C... ADSORPTION PERIOD IN MINUTES
- D... COPPER
- E... ZINC

(57) Abstract: Disclosed is a granulate made of broken pieces of a body (21, 21') that is sintered from ground blow-molded glass. The broken surfaces of said granulate (21, 21') comprise a plurality of inclusions of at least one active substance (17, 27) that is embedded in the sintered body (21, 21') as granular material. Said active substance is able to interact with harmful substances, especially harmful substances suspended or dissolved in water, when entering in contact therewith. Such a granulate can be produced in many different ways regarding the active substance, compressive strength, specific weight, grain size, etc. and are versatile as a consequence. The inventive granulate can be used as a construction material in environmentally sensitive areas in the form of broken pieces of cellular glass regardless of the presence of initial materials containing arsenic or antimony while also being usable in the form of expanded or unexpanded sintered bodies for purifying water, for example. Metals, particularly metallic iron, active carbon, or water-soluble substances, can be used as an active substance according to the intended use thereof.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/113245 A1



FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Ein Granulat aus Bruchstücken eines aus zermahlenem Hüttenglas gesinterten Sinterkörpers (21,21') weist an den gebrochenen Oberflächen des Granulats (21,21') eine Vielzahl von Einschlüssen wenigstens einer Aktivsubstanz (17,27) auf. Diese Aktivsubstanz (17,27) ist als Korn im Sinterkörper (21,21') eingebettet. Bei Kontakt mit Schadstoffen, insbesondere mit in Wasser suspendierten oder gelösten Schadstoffen, kann diese Aktivsubstanz mit diesen Schadstoffen in Wechselwirkung treten. Ein solches Granulat ist sehr vielfältig herstellbar bezüglich Aktivsubstanz, Druckfestigkeit, spezifisches Gewicht, Korngrösse etc. und entsprechend vielseitig einsetzbar. Es ist beispielsweise trotz Arsen- oder Antimon-haltigen Ausgangsstoffen in Form von Schaumglas-Bruchstücken als Baustoff in umwelttechnisch sensiblen Bereichen einsetzbar. Es ist z.B. in Form von geblähten oder nicht geblähten Sinterkörpern in der Wasserreinigung einsetzbar. Als Aktivsubstanz sind je nach Verwendungszweck Metalle, insbesondere metallisches Eisen, Aktivkohle, oder auch wasserlösliche Substanzen einsetzbar.

Granulat aus gesintertem Bruchglas

Die Erfindung betrifft ein Granulat und ein Schüttgut mit oder aus einem solchen Granulat. Das Granulat ist durch Sintern von zermahlenem Hüttenglas zu einem Sinterkörper und anschliessendem Brechen des Körpers in Bruchstücke hergestellt.

Die Erfindung betrifft auch ein Schüttgut mit gebrochenen Schaumglas-Bruchstücken, in deren Glas-Ausgangsmaterial (z.B. Altglas) Schadstoffe, insbesondere Antimon und/oder Arsen, fixiert sein könnten.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Schüttgut für die Wasserreinigung. Das Schüttgut für die Wasserreinigung enthält ein Granulat aus Bruchstücken eines aus zermahlenem Hüttenglas gesinterten Sinterkörpers, insbesondere ein gebrochenes Granulat eines Schaumglases, oder das Schüttgut besteht ganz aus einem solchen Granulat.

Unter Sinterkörper wird in dieser Schrift ein aus Hüttenglas-Bruchstücken durch Erhitzen zusammengebackener Körper verstanden. In diesem Körper bleiben die ursprünglichen Teile beim Sintern im wesentlichen ortsfest. Die Bruchstücke sind nach der Sinterung zumindest über Brücken miteinander verbunden. Zwischen den zusammengesinterten Bruchstücken des Hüttenglases bleiben dabei Hohlräume, die, je nach Ausführung der Sinterung, zusammenhängend, teilweise zusammenhängend oder geschlossenporig ausgebildet sind. Schaumglas wird verstanden als eine Spezialform eines solchen Sinterkörpers.

Aus der JP-A-61048441 sind Schaumglasperlen bekannt. Diese sind hergestellt, indem ein brennbares Kernmaterial ummantelt wird. Die Ummantelung besteht abwechselnd aus einer Schicht eines Glasmehl/Schäumungsmittel-Gemischs und einer Schicht Metallpulver, insbesondere Eisenpulver. Für die Bildung der Ummantelung wird ein Binder benötigt. Die Schichtung umfasst wenigstens eine Metallschicht im Innern einer Glasmehlschicht. Durch Hitzeeinwirkung wird das Kernmaterial verbrannt und das Glas geschäumt. Es entstehen so Hohlkugeln mit einem Schaumglasmantel, in welchem eine Metallschicht eingebettet ist.

Aus der JP-A-63144144 ist ein Schaumglas bekannt, welches aus natürlichen, glasigen Mineralien wie Obsidian, Perlit, Lavastein, Shiratsu, etc. hergestellt ist. Als Schäumungsmittel wird diesem Mineral ein Metallcarbonat, beispielsweise Calciumcarbonat oder Magnesiumcarbonat, ein Nitrat wie Kaliumnitrat, und Kohlenstoff, SiC und so weiter zugesetzt. Um bei niedriger Temperatur ein Schaumglas zu erhalten, das eine niedrige Wasserresorption und einen hohen Widerstand gegen Wasser besitzt, wird das natürliche glasige Mineral in einer bestimmten Korngrösse mit dem Schäumungsmittel und mit Natriumhydroxid, Eisenpulver und Wasser gemischt, bei 200 Grad getrocknet und durch Erhitzen geschäumt.

Aus der JP 52096501 ist ein schallisolierendes Material bekannt, welches aus einem geschäumten Material, z.B. Schaumstoff, geschäumten Wasserglas oder einem Schaumkörper aus vulkanischem Glas oder Schaumglas besteht. Dieser Schaumkörper enthält ein Metall in Pulverform oder als Fasern. Als Metalle sind beschrieben: Blei, Zink, Zinn, Eisen, Aluminium, Kupfer.

Aus der DE-A-2334101 ist ein Glasprodukt und ein Verfahren sowie eine Mischung zur Herstellung des Glasprodukts bekannt. Bei dem Verfahren wird Behälterglas mit Deckeln, Verschlüssen und Etiketten zerkleinert und in einer Form gesintert, wobei die Glaspartikel nicht schmelzen und daher das Produkt ein charakteristisches farbiges Aussehen erhält. Die Glaspartikel können während dem Sintern gepresst oder es kann die Partikelmischung geschäumt werden. Die Glaspartikel wachsen dabei zu einer Masse zusammen, bleiben aber identifizierbar.

Zum Sintern ist ein Behandlungsmittel erforderlich, welches vorzugsweise aus pulverisierten, wärmebehandelten Exkrementen besteht. Dadurch wird aus Abfallprodukten mit einem billigen Verfahren ein hochwertiges Produkt hergestellt.

Dieses Glasprodukt enthält einen Metallanteil aus den mit dem Glas zusammen zermahlenen Metallteilen. Dieser Metallanteil umfasst 0,1 bis 3 Gewichtsprozent Eisen, aber auch Zinn (0,1 bis 2%), Aluminium (0,1 bis 2%), und andere Metalle (0,1 bis 2%). Zudem sind im Glaspulver Zellulosederivate und andere organische Stoffe enthalten, da

die verwendeten Hohlgläser ungereinigt und unsortiert gemahlen werden.

Die Schaumglasherstellung aus Hüttenglas im Allgemeinen und aus Altglas im Speziellen ist Stand der Technik und in der Literatur detailliert dokumentiert. Die Verwendung von Altglas und Glasabfällen bei der Schaumglasherstellung stellt dabei eine vorteilhafte und umweltfreundliche Nutzung von Abfällen dar. Die Schaumglasherstellung geschieht im Allgemeinen in folgenden Schritten:

- Zerkleinerung des Hüttenglases auf ca. 0.1mm (Herstellung von "Glasmehl")
- Zumischen einer bei Erhitzung gasfreisetzenden Chemikalie (als "Schäumer") zum Glasmehl
- Schmelzen des Pulver-Gemisches aus Glasmehl und Schäumer durch Hitzeeinwirkung bei ca. 900 °C
- Aufschäumen und "Backen" des Glases über ca. 10 min
- Abkühlen des entstandenen Schaumglaskörpers
- Konfektionieren, z.B. Zerschneiden oder Granulieren des rohen Schaumglaskörpers

Schaumglas, welches hergestellt ist aus einem Pulvergemisch enthaltend Glasmehl und ein unter Hitzeeinwirkung gasbildendes Schäumungsmittel in Pulverform ist geschlossenporig. Ein solches Schaumglas ist beispielsweise bekannt aus der EP-A-0 292 424 (Misag AG). Solche Prozesse zur Herstellung von Schaumglasbrocken haben sich bewährt und sind grossindustriell beherrschbar. Es lassen sich damit Recyclinggläser praktisch beliebiger Herkunft zu einem hochwertigen Produkt verarbeiten. Die Schaumglasbrocken werden erreicht durch Schäumen einer schmelzenden Pulverschicht und Brechen der so gebildeten Schaumglasschicht. Der Bruch der Schaumglasschicht erfolgt spontan beim Auskühlen. Die sich spontan bildende Korngrösse ist etwa der Schichtdicke entsprechend.

Derartige Schaumglasbrocken haben ein Schüttgewicht von etwa 250 kg/m³, wobei schwereres und leichteres Schaumglas ebenso herstellbar ist. Schaumglasbrocken mit geschlossenen Poren schwimmen im Wasser auf. Da Schaumglas geschlossenporig und wasserdicht ist, werden die Poren nicht mit Wasser gefüllt, so dass der Auftrieb im Laufe

der Zeit nicht nachlässt. Das Schaumglas hat eine hohe Druckfestigkeit von durchschnittlich 6 N/mm². Die Druckfestigkeit ist ebenfalls wählbar zwischen ca. 1 N/mm² und ca. 10 N/mm². Die Porengrösse, die Porendichte und die Wandstärke der Poren sind mit der Zusammensetzung der Pulvermischung regelbar. Je feiner z.B. das Schäumungsmittel pulverisiert ist, desto kleiner ist die Porengrösse. Ein solches Schaumglas wird eingesetzt in der Baubranche als Perimeterisolation, als Sickerschicht, als leichtgewichtige Schüttung auf Untergrund mit niedriger Belastbarkeit, und als Leichtzuschlagstoff für einen ausgesprochen leistungsfähigen Leichtbeton gemäss der EP-A-1 183 218 (Misapor AG).

Je nach Zusammensetzung des verwendeten Hüttenglases, können mit diesem Schadstoffe in das Schaumglas eingetragen werden. Insbesondere die in Glasuren und optischen Gläsern eingesetzten Halbmetalle Antimon und Arsen treten auch im separat gesammelten Altglas aus Haushalten immer wieder auf, obgleich nur in sehr geringen Mengen.

Bisher wurde angenommen, dass Schaumglas wie das dafür verwendete Glas ein Inertstoff ist. In der Schweizerischen "Technische Verordnung über Abfälle" (TVA), Anhang 1, ist definiert, was in der Schweiz als Inertstoff gilt. Darin wird aufgeführt, dass ein Stoff nur dann als Inertstoff gilt, wenn unter anderem in seinem sauren Eluat ein Grenzwert von 0,01 mg Arsen pro Liter nicht überschritten wird. Ein Grenzwert für Antimon ist nicht festgelegt. Glas und Glasabfälle gelten als Inertstoff gemäss dieser Verordnung, da sie die darin geforderten Grenzwerte einhalten.

Wie unsere Versuche überraschend zeigten, können jedoch selbst geringste Spuren von Antimon oder Arsen, die im inerten Altglas ursprünglich in weitgehend immobil Form vorliegen, durch den Prozess der Schaumglasherstellung aus diesem inerten Glas mobilisiert werden.

Es wurde ein Eluat nach der schweizerischen "Technischen Verordnung über Abfälle" (TVA) eines pulverisierten Rohglases mit einer mittlere Korngrösse von ca. 0.1 mm und einem Antimongehalt von 0.86 mg/kg gemacht. In diesem Eluat wurde ein Gehalt an Antimon von unter 0.005mg/L gemessen. Aus diesem Rohglas wurde ein Schaumglas

hergestellt. Das Schaumglas wurde auf eine Korngrösse von ca. 4 mm granuliert. Von diesem Granulat wurde wiederum ein Eluat nach TVA hergestellt. In diesem Eluat des Schaumglases wurden 0.052 mg Antimon pro Liter Eluat gemessen. Analoge Effekte wurden für Arsen beobachtet, für welches die TVA einen Grenzwert von 0,01 mg pro Liter Eluat festlegt.

Offenbar wird also durch den Prozess der Schaumglasherstellung der im Rohglas enthaltene Schadstoff Antimon, bzw. Arsen, oder die Glasstruktur so umgewandelt, dass der Schadstoff beim Kontakt mit Wasser aus dem Schaumglas ausgewaschen werden kann. Die Möglichkeiten zum Einsatz von solchem nicht inertem Schaumglas als Baustoff in umwelttechnisch sensiblen Anwendungen, z.B. im Wasserbau, sind stark eingeschränkt.

Das Auswaschen von Antimon und Arsen tritt lediglich auf, wo Schaumglas mit Wasser in Berührung kommt. Je grösser die Oberfläche des Schaumglases ist, desto grösser ist auch die Fläche, aus der diese Schadstoffe ins Wasser gelangen können. Bei einem Schüttgut aus gebrochenem Schaum sind die Zellen an der Oberfläche des Schaumglasbrockens offen. Die Oberfläche ist daher sehr gross. Ein Schüttgut aus gebrochenen Schaumglasbrocken eignet sich jedoch von andern Parametern her erstklassig beispielsweise für Hangentwässerungen, Trassebau auf sumpfigem, schlecht tragendem Untergrund, Perimeterisolationen, Betonherstellung, insbesondere für Betonwände mit Erdanschluss. Das Schüttgut muss daher für den Kontakt mit Wasser geeignet sein.

Das beschriebene Problem ist aus der einschlägigen Literatur nicht bekannt. Auch ist die Ursache für diese beobachtete Veränderung noch nicht erforscht. Es gibt daher auch keine dokumentierten Lösungsansätze zur Verhinderung oder Verminderung dieses Problems des Auswaschens von Antimon und Arsen aus Schaumglas.

Bekannt ist zwar ein Verfahren zur Behandlung arsenhaltiger Abwässer, bei dem diese Abwässer unter anaeroben Bedingungen durch ein Substrat geleitet werden, welches metallisches Eisen enthält (US-B-6387276, University of Connecticut). Das Patent gibt jedoch keinerlei Hinweis darauf, wie ein Auswaschen von Arsen, oder sogar, wie ein

Auswaschen von Antimon aus Substraten, die mit diesen Schadstoffen belastet sind, verhindert werden könnte.

Die Technologie der Abwasserreinigung mittels metallischem Eisen ist weitgehend bekannt und lässt sich je nach Art und Weise des Kontaktes zwischen dem Eisen und dem Abwasser in vier Gruppen einteilen:

Gruppe 1: Verfahren bei denen pulverförmiges Eisen in das Abwasser eingeführt wird. Solche Verfahren sind beschrieben in der JP-A-01307497 für die Phosphor-Entfernung, in der US-A-5,575,919 für die Arsenfixierung durch Eisen und Schwefelpulver, und in der US-A-5,906,749 für die Kupferentfernung aus saurem Abwasser. Nachteilig ist bei diesen Verfahren insbesondere, dass anschliessend eine Sedimentation erforderlich ist, in der der entstandene schadstoffhaltige Eisenschlamm abgetrennt werden muss.

Gruppe 2: Verfahren bei denen Eisenpulver als Schüttung vorgelegt wird, die vom Abwasser durchströmt wird. Solche Verfahren sind beschrieben in der JP-A-08257570 für die Entfernung von Schwermetallen und Organochlorverbindungen, und als eine in der Praxis bevorzugte Ausführungsform mit einem Gemisch aus Eisenspänen und Sand in der US-A-6,387,276. Bei diesen Verfahren besteht ein Optimierungskonflikt. Einerseits sollte das Eisen möglichst feinkörnig sein, um eine hohe spezifische Oberfläche anzubieten, andererseits muss das Eisenpulver grobkörnig genug sein, damit die Schicht hinreichend gut perkulierbar bleibt. Nachteilig ist auch, dass durch Rostbildung die feineren Poren der Schüttung "zuwachsen". Bei Verfahren, welche mit inerten Zuschlägen zur "Verdünnung" der Eisenschüttung arbeiten, muss mit Entmischungserscheinungen beim Befüllen und Betrieb der Reaktoren gerechnet werden.

Gruppe 3: Verfahren, in denen das Eisenpulver bewegt wird. Ein solches Verfahren wird in der US-A-5133873 beschrieben (fluidisierte Wirbelschicht). Ein anderes Verfahren, bei dem das Eisengranulat durch Vibration oder durch Rühren bewegt wird, ist in der WO0110786 beschrieben. Durch diese Verfahren kann zwar die Ausbildung von sinterähnlichen Zusammenballungen der Partikel durch Rost vermieden werden, jedoch ist die Verfahrenstechnik aufwändig. Anschliessend muss in jedem Fall (wie in Gruppe 1) eine Sedimentation des aus der Wirbelschicht ausgetragenen Schlammes erfolgen.

Gruppe 4: Verfahren, bei denen feinstkörniges Eisen auf einem Trägermaterial verankert ist. Aus der US-B-6,242,663 ist die Abwasserbehandlung mit ultra-feinkörnigen Eisenpartikeln (Durchmesser 5-50nm), die auf Silica Gel verankert sind, bekannt.

In der EP-A-0 436 124 ist ein Filterkörper mit feinkörnigen Eisenpartikeln offengelegt, die auf einem mineralischen Trägermaterial verankert sind. Das Trägermaterial enthält neben dem Eisenpulver und Zuschlagstoffen ein Bindemittel (z.B. Zement) und ist aufgeschäumt, um eine grosse spezifische Oberfläche bereitzustellen. Das Gefüge ist im wesentlichen offenporig. Nachteilig ist bei diesem Filtermaterial der Umstand, dass das Bindemittel im allgemeinen stark alkalisch ist, was eine Verwendung im Trinkwasserbereich ausschliesst. Weiterhin problematisch ist der Umstand, dass die mechanische Festigkeit des Granulates gering ist, jedenfalls dann, wenn ein hoher Porenanteil vorliegt. Weiterhin sind Filtrationskörper mit mineralischen Bindemitteln nicht langzeitbeständig, da diese Bindemittel nicht völlig wasserunlöslich sind. Insbesondere durch Säuren werden praktisch alle bekannten mineralischen Bindemittel stark angegriffen.

Aus der DE-A-195 31 801 und aus der DE-A-197 34 791 sind Verfahren bekannt, mit welchen ein offenporiges Blähglasgranulat herstellbar ist. Den Verfahren ist gemeinsam, dass ein zur Hauptsache Glasmehl enthaltendes Pulvergemisch benetzt und zu einem Granulat einer Korngrösse von 0,8 bis 4 bzw. 1 bis 4 mm granuliert wird. Das Granulat wird danach gesintert.

Als Porenbildner können verschiedene Zusätze verwendet werden. Angeführt sind z.B. ausschmelzbare Wachskügelchen, auswaschbare Salze oder gasbildende Blähmittel.

Nachteilig an solchen vorgeformten und dann gesinterten Granulatkörnern ist deren niedrige Druckfestigkeit, deren kugelige Form und insbesondere das aufwändige Herstellungsverfahren.

Die DE-A-198 17 268 nimmt Bezug auf beide vorgenannten Schriften und beschreibt ein Verfahren zur katalytischen und biologischen Abwasserreinigung sowie ein Granulat zur

Durchführung des Verfahrens. Es wird ein Granulat mit Poren mit einem mittleren Durchmesser von 42 µm angewendet. Die Wandungen der Makroporen werden durch Tauchen des Granulats in eine Eisensalzlösung und anschliessendes Tempern mit Fe₂O₃ beschichtet. Dieses Eisenoxid macht etwa 5 Masse-% des Granulates aus. Dieses Granulat wird für eine katalytische und biologische Abwasserreinigung eingesetzt. Die biologischen und die katalytischen Vorgänge werden in den Poren des offenporigen Körpers gleichzeitig durchgeführt. Dieser offenporige Körper besteht aus einem Blähglas-Granulat (z.B. ein Granulat gemäss der DE-A-195 31 801 oder der DE-A-197 34 791), aus Zeolith oder Keramik, wobei beansprucht wird, dass die katalytisch wirksamen Substanzen (z.B. Eisen) in das Granulatmaterial eingelagert oder auf die Porenoberfläche aufgebracht sind. Die Beschreibung gibt keinen Hinweis, wie die Substanzen anders in das Grundmaterial eingelagert werden können, als durch das beschriebene Aufbringen auf die Porenwandung.

Mit solchem Granulat werden unter Zugabe von H₂O₂ schwer abbaubare Schadstoffe anoxidiert, wobei die Reaktionsprodukte dieser Oxidation in unmittelbarer räumlicher Nähe durch die Mikroorganismen abgebaut werden können. Als Schadstoffe, die mit diesem Verfahren gut abgebaut werden können, werden p-Chlorphenol und organische Substanzen angegeben. Der Abbau der organischen Substanzen ist anhand des organisch gebundenen Gesamtkohlenstoffes angegeben.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein vielseitig einsetzbares Granulat und ein Schüttgut aus oder mit diesem Granulat vorzuschlagen. Das Granulat soll umweltfreundlich, günstig in der Herstellung und aus Abfallprodukten herstellbar sein. Das Granulat soll in einer Qualität mit hoher Druckfestigkeit herstellbar sein.

Diese Aufgabe wird gelöst durch den Gegenstand des Anspruchs 1. Das Granulat aus Bruchstücken eines aus zermahlenem Hüttenglas gesinterten Sinterkörpers mit einer Vielzahl von Einschlüssen wenigstens einer Aktivsubstanz an den gebrochenen Oberflächen des Granulats kann mit herkömmlichen Verfahren und in einer äusserst druckfesten Qualität hergestellt werden. Die Aktivsubstanz ist als Korn im Sinterkörper eingebettet. Dank der Aktivsubstanz, welche bei Kontakt mit insbesondere in Wasser suspendierten oder gelösten Schadstoffen mit diesen in Wechselwirkung treten kann, ist

das Produkt nicht nur umweltfreundlich, sondern kann sogar zur Reinigung der Umwelt eingesetzt werden. Als Aktivsubstanzen kommen in erster Linie in Frage: Eisenpulver, aber auch andere Metalle, und/oder weitere in der Abwasserreinigung gebräuchliche Substanzen, wie Aktivkohle und Zeolithe.

Metallisches Eisen ist eine Aktivsubstanz zur Bindung von Schwermetallen. Aber auch andere Schadstoffe, die im Wasser gelöst sind, lassen sich durch den Kontakt mit dem Eisen abscheiden oder zerstören. Folgende Reaktionsmechanismen kommen dabei zum Einsatz: Zerstörung von Schadstoffen durch Reduktion (z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, Nitrat und Chromat), elektrochemische Abscheidung von Schadstoffen durch Zementation (z.B. Kupfer, Quecksilber), chemische Fällung (z.B. Phosphor), Adsorption an Fe-Oxiden oder Fe-hydroxiden (Zink und Kadmium). Bei einigen Schadstoffen (z.B. Arsen, Antimon) spielen mehrere dieser Mechanismen zusammen.

Es wird davon ausgegangen, dass Schwermetalle, die dank dem Eisen an das Granulat gebunden werden, längerfristig in die Glasmatrix hineindiffundieren. Da Glas amorph ist, ist zumindest langfristig eine Verlagerung der oberflächlich adsorbierten Schwermetalle tief in die Matrix herein zu vermuten. Dies aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationsgradienten im Innern und an der Oberfläche des Schaumglases. Da die Diffusion in die Richtung der geringsten Konzentration geht, diffundiert beispielsweise das auf der Fe-dotierten Schaumglasoberfläche sitzende Kupfer und Zink in das Innere des Glases. Dort liegt "unverbrauchtes" metallisches Eisen vor und ist die Konzentration von Kupfer und Zink am niedrigsten. Umgekehrt kann durch Festkörperdiffusion Eisen aus der Glasmatrix an die Oberfläche nachgeliefert werden.

Auch Aktivkohle ist dank ihrer reaktiven und feinstporigen Oberfläche eine bekannte Aktivsubstanz zum Binden einer grossen Vielfalt von Schadstoffen und vermag zudem Mikroben zu binden.

Das Granulat ist auch durch seine Herstellung charakterisiert. Die gekörnte Aktivsubstanz und die Glasbruchstücke werden vorteilhaft homogen vermengt und die Mischung als Schicht gesintert, welche gesinterte Schicht anschliessend gebrochen wird.

Dadurch ist eine sehr einfache Herstellung gegeben. Das dadurch hergestellte Produkt besitzt ausgezeichnete Eigenschaften bezüglich Druckfestigkeit, Schüttwinkel, Durchströmbarkeit einer Schüttung, Verdichtbarkeit einer Schüttung aus dem Granulat, Wirksamkeit beim Binden von Schadstoffen in Abwasser, etc.

Das Granulat weist vorzugsweise Hohlräume im Sinterkörper auf. Diese erlauben, dass der Sinterkörper bzw. das Granulat Korn durchströmbar ist und/oder ein niedriges spezifisches Gewicht aufweist. In diesem Hohlraum kann eindringendes Wasser in Kontakt mit dort vorliegenden Körnern der Aktivsubstanz treten.

Der Sinterkörper ist für viele Anwendungen vorteilhaft geschäumt. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass für die Abwasserreinigung beispielsweise ein ungeschäumter Sinterkörper ebenso effizient ist wie ein geschäumter. Es wird aufgrund von durchwegs überraschend positiven Versuchsergebnissen vermutet, dass der ungeschäumte Sinterkörper wasserdurchlässig ist, so dass mehr Aktivsubstanz an der Abwasserbehandlung beteiligt ist als lediglich der an der Oberfläche des Granulats sichtbare Anteil.

Aufgrund der neu gefundenen Tatsache, dass sich die Auswaschbarkeit von in Hüttenglas fixiertem Antimon und Arsen beim Schäumungsprozess des Glases stark erhöhen kann, stellt sich auch die Aufgabe, ein Schüttgut mit gebrochenen Schaumglasbrocken aus Hüttenglas zu schaffen, in dessen Eluat lediglich ein unbedenklicher Gehalt an Arsen oder Antimon gemessen wird, selbst wenn der Ausgangsstoff diese Schadstoffe enthält. Dabei sollen die anwendungsrelevanten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Schaumglases und damit des Schüttgutes möglichst unbeeinträchtigt bleiben. Die Herstellung dieses Schaumglases soll möglichst ohne wesentliche Veränderungen in den konventionellen Produktionsprozess von Schaumglas-Bruchstücken integriert werden können.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass bei einem Schüttgut mit gebrochenen Schaumglas-Bruchstücken die Schaumglas-Bruchstücke überwiegend aus den Inhaltsstoffen konventioneller Schaumgläser bestehen, nämlich Hüttenglas und Schäumungsmittel, jedoch einen Gehalt an metallischem Eisen aufweisen. Die

Eisenpartikel liegen als eine Vielzahl von Einschlüssen an der Oberfläche der aufgebrochenen Zellen vor. Dieses metallische Eisen ist in Form von vorzugsweise homogen verteilten, feinsten Einschlüssen in die Schaumglasmatrix eingelagert.

Der Eisengehalt erlaubt insbesondere auch, dass ein Schäumungsmittel eingesetzt werden kann, das beim Schäumen reduzierend wirkt. Es gibt nämlich Vermutungen, dass eine reduzierende Wirkung des Schäumungsmittels die Auswaschbarkeit der Schadstoffe erhöht.

Überraschend zeigten unsere Versuche, dass dieses Schaumglasprodukt im Eluat deutlich weniger Antimon freisetzt, als die zum Vergleich angefertigten Nullproben aus demselben Altglasmehl, jedoch ohne Eisenpulverzusatz. Es zeigte sich ausserdem, dass Zusatzmengen von bis zu 6% Eisen zur Glasmehlmischung - nach entsprechender Korrektur der Schaumbildnermenge - keine wesentlich nachteiligen Auswirkungen auf die Struktur und die physikalischen Eigenschaften des Schaumglases haben (Porengrösse, Druckfestigkeit, Wärmedämmung). Das Produkt ist zwar schwarz verfärbt, was jedoch für die meisten Anwendungen ohne Belang ist. In einem Pilotversuch zur Herstellung von 500 m³ Schaumglas-Schotter wurde verifiziert, dass das erfindungsgemässe Produkt auf einer konventionellen und lediglich geringfügig modifizierten Schaumglasproduktionsanlage hergestellt werden kann.

Das Produkt zeichnet sich durch grosse Umweltfreundlichkeit aus. So wird nicht nur das Antimon fixiert, sondern es werden auch weitere im Altglas vorkommende Schadstoffe, wie Arsen und Chromat, wirksam gebunden. Das Produkt kann daher in umwelttechnisch sensiblen Anwendungen eingesetzt werden, z.B. im Bereich des Wasserbaus.

Ein aus Hüttenglas hergestelltes Schaumglas-Bruchstück mit aufgebrochenen Zellen weist daher an den Oberflächen dieser Zellen eine Vielzahl von Einschlüssen von metallischem Eisen auf. Dadurch wird verhindert, dass im Hüttenglas fixiertes Antimon oder Arsen, welche erstaunlicherweise durch die Schaumglasbildung eine erhöhte Mobilität erlangen, aus dem Schaumglas ausgewaschen werden können.

Vorteilhaft sind die Einschlüsse feinkörnig und homogen verteilt. Es wird angenommen, dass die Fixierung der Schadstoffe umso besser sichergestellt ist, je homogener die Verteilung des Eisens ist.

Die Eiseneinschlüsse ermöglichen, dass das Glas-Ausgangsmaterial des Schaumglases aus Altglas gewonnen werden kann, da die im Altglas vorkommenden Schadstoffe durch das Eisen fixiert werden. Somit kann Schaumglas aus rezykliertem Altglas für umweltsensible Anwendungen eingesetzt werden. Dies erlaubt die vorteilhafte Nutzung des in riesigen Mengen anfallenden Altglases.

Wenn auch Schaumglas aus einer aufgeschäumten Glasschmelze hergestellt sein kann, so wird ein Schaumglas bevorzugt, das aus einem Pulvergemisch hergestellt ist, indem das Pulvergemisch gebacken wird. Das Pulvergemisch enthält dabei Glasmehl, ein unter Hitzeeinwirkung gasbildendes Schäumungsmittel und feinkörniges, metallisches Eisenpulver. Die Beimengung von metallischem Eisenpulver ist bei einem derart hergestellten Schaumglas technisch einfach realisierbar.

Das metallische Eisen liegt im Schaumglas vorteilhaft überwiegend in einer Korngrösse zwischen 1 Mikrometer und 2000 Mikrometer, vorzugsweise zwischen 10 Mikrometer und 200 Mikrometer vor. Die Korngrösse des Eisens bleibt trotz des Schäumprozesses unverändert. Zur Erreichung eines solchen Schaumglases wird daher einem durch Erhitzung zu schäumenden Pulvergemisch metallisches Eisen in dieser Korngrösse beigemischt. Besonders bevorzugt wird eine mittlere Korngrösse des Eisens zwischen 20 und 1000 Mikrometer, vorteilhaft zwischen 20 und 500 Mikrometer, insbesondere zwischen 40 und 400 oder 50 und 200 Mikrometer. Feinkörniges Eisenpulver ist teurer, als grobkörniges Eisenpulver, entfaltet jedoch eine deutlich bessere Wirkung bei der Fixierung von Schadstoffen im Schaumglas. Eine bevorzugte Ausführung des Verfahrens sieht daher vor, grobkörniges Eisenpulver zusammen mit dem Rohglas zu vermahlen, wodurch feinsten Eisenstaub erzeugt wird, der zudem sehr homogen in dem Glasmehl dispergiert wird. Als Eisenpulver kann auch z.B. feinkörniger Sprühstaub verwendet werden. Das im Altglas enthaltene Eisen, z.B. Flaschendeckel, das bisher aussortiert und zum Alteisen gegeben wurde, kann vorteilhaft in pulverisierter Form im Schaumglas direkt wiederverwertet werden.

Ein Gehalt an feinkörnigem, metallischem Eisen im Schaumglas liegt vorteilhaft zwischen 0,5 und 8 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 1 und 4 Gewichtsprozent. In diesen Bereichen ist die Schäumungsmittelzugabe anpassbar und das Produkt weist lediglich geringfügig andere anwendungsrelevante Eigenschaften, wie Druckfestigkeit, Geschlossenporigkeit, Zellengrösse, Zellendichte, Raumgewicht, Dämmwert, etc. auf. Insbesondere der engere Bereich hat sich als besonders geeignet erwiesen, um die Auswaschbarkeit der Schadstoffe genügend zu eliminieren, ohne die übrigen Eigenschaften des Schaumglases zu beeinträchtigen. Der Schaumglaskörper besitzt daher zweckmässigerweise wie herkömmliches Qualitätsschaumglas ein Raumgewicht zwischen 200 und 800 kg/m³, vorzugsweise zwischen 300 und 500 kg/m³. Eine erwünschte Zellendichte liegt zwischen 300'000 bis 2'000'000 Zellen pro cm³, und vorzugsweise über 600'000 Poren pro cm³. Auch sind beim erfindungsgemässen Produkt vorteilhaft die Zellen gegeneinander abgeschlossen. Eine angestrebte Druckfestigkeit liegt sicher über 1 N/mm², vorzugsweise über 4 N/mm², besonders bevorzugt über 6 N/mm². Druckfestigkeiten über 6 N/mm² erlauben den Einsatz des Schaumglases in einem Lasten aufnehmenden Bereich.

Zweckmässigerweise liegen das Glasmehl und das Schäumungsmittel in einem Gewichts-Verhältnis zwischen 85:15 und 98:2 vor.

Das Schaumglas liegt in Bruchstücken mit aufgebrochenen Zellen vor. Die Verwendung solcher Schaumglasbrocken ist breit gefächert, insbesondere als anorganisch oder organisch gebundenes Baumaterial oder als Schüttgut, beispielsweise im Strassenbau, der Entwässerung, der Perimeterisolation oder in der Hangsicherung.

An den Oberflächen mit aufgebrochenen Zellen liegt bei diesem gebrochenen Schaumglasgranulat metallisches Eisen vor.

- 1) Das gebrochene Schaumglasgranulat besitzt zweckmässigerweise eine Korngrösse zwischen Staub und 64 mm. Lose oder gebundene Schüttungen aus einem Schaumglas einer einzelnen oder wenigen Korngrössen sind für durchlässige Volumen zweckmässig. Die Korngrösse ist der Anwendung entsprechend zu wählen. Für Anwendungen in

Beton oder anders gebundenen Körpern weist das Granulat eine vorzugsweise ausgewogene Siebkurve mit verschiedenen Korngrössen zwischen Staub und 64 mm auf. Dabei müssen nicht alle Korngrössen vorliegen. Eine Ergänzung mit anderen Zuschlagstoffen ist möglich, wobei die Siebkurve aller Zuschlagstoffe vorteilhaft eine Fullerkurve ergibt.

Die Erfindung betrifft auch ein Pulvergemisch zur Herstellung von umweltverträglichem Schaumglas, welches Pulvergemisch neben dem Hauptbestandteil Glasmehl aus Hüttenglas, insbesondere Altglasmehl, und einem unter Hitzeeinwirkung gasbildenden Schäumungsmittel erfindungsgemäss auch metallisches Eisenpulver aufweist. Dabei ist dieses Pulvergemisch im Wesentlichen frei von Natriumhydroxid.

Das Pulvergemisch weist vorteilhaft einen Gehalt an metallischem Eisen zwischen 0.5 und 8 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 1 und 4 Gewichtsprozent auf. Das Glasmehl und das Schäumungsmittel liegen zweckmässigerweise in einem Gewichts-Verhältnis zwischen 85:15 und 98:2 vor.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Schaumglas, bei welchem Glasmehl aus Hüttenglas, insbesondere Altglas, und ein feinkörniges, unter Hitzeeinwirkung gasbildenden Schäumungsmittel miteinander homogen vermischt werden. Das daraus resultierende Pulvergemisch wird - wie bei der herkömmlichen Schaumglasproduktion, in einer Schicht auf eine Unterlage aufgetragen und diese Schicht in einem Ofen erhitzt. Das so verbackene und geschäumte Glas wird anschliessend abgekühlt und in Schaumglasbruchstücke gebrochen. Das Verfahren unterscheidet sich erfindungsgemäss von herkömmlichen Verfahren dadurch, dass bei der Herstellung des Pulvergemischs zusätzlich Eisenpulver mit dem Glasmehl und dem Schäumungsmittel homogen vermischt wird. Dies erlaubt insbesondere die Schaumglasherstellung unter reduzierenden oder stark reduzierenden Bedingungen. Die Zugabe von Wasser wird vermieden. Vorzugsweise wird das Pulvergemisch deshalb trocken gemischt und unbenetzt auf die Unterlage aufgetragen und als lose Schüttung geschäumt.

Das Brechen des Schaumglases erfolgt in einem ersten Schritt infolge von Spannungsrissen im auskühlenden Schaumglas. Die daraus resultierenden

Schaumglasbruchstücke sind einfach zu stapeln, zu transportieren und teilweise in unveränderter Form verwendbar. Sie können aber auch mechanisch weiter gebrochen werden, danach beispielsweise gesiebt und einzelne Korngrößen in einem bestimmten Mischungsverhältnis wieder zusammengemischt werden.

Vorteil des erfindungsgemässen Schüttgutes ist, dass seine Anwendung in umwelttechnisch sensiblen Bereichen unbedenklich ist. Diese Unbedenklichkeit ist selbst dann gegeben, wenn der verwendete Glas-Ausgangsstoff Altglas ist, oder aus anderen Gründen mehr als 1mg/kg oder gar mehr als 5 mg/kg Antimon oder/und Arsen enthält. Dies hat den Vorteil, dass das Ausgangsprodukt nicht auf seine Schadstoffhaltigkeit überprüft zu werden braucht. Es ist auch keine Erkennung und kein Aussortieren von schadstoffhaltigem Altglas erforderlich.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemässen Schüttgutes als Zuschlagstoff zur Herstellung eines anorganisch oder organisch gebundenen Baumaterials oder als loses Schüttgut. Diese Verwendungen sind auch in einem umwelttechnisch sensiblen Bereich, insbesondere im Kontakt mit Grundwasser, Oberflächenwasser oder Trinkwasser, z.B. im Wasserbau, im Tiefbau oder im Hochbau möglich.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein Schüttgut für die Wasserreinigung bereitzustellen, welches unter Anderem anstelle des Sandes in Sandfiltern in Kläranlagen eingesetzt werden kann. Das Schüttgut für die Wasserreinigung soll im Wasser befindliche Feststoffe herausfiltern und im Wasser gelöste Schadstoffe, z.B. Phosphate und Schwermetalle, binden können. Das Schüttgut für die Wasserreinigung soll grossindustriell zu einem wirtschaftlichen Preis und vorzugsweise z.T. aus rezyklierten Abfallstoffen hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wird durch ein Schüttgut für die Wasserreinigung gelöst, welches aus einem gebrochenen Granulat eines aus zermahlenem Hüttenglas hergestellten Sinterkörpers, insbesondere aus einem gebrochenen Granulat eines Schaumglases besteht oder ein solches Granulat aufweist. Dieses Granulat zeichnet sich durch eine in der gebrochenen Oberfläche vorliegende und als Korn in der Glasmatrix eingebettete Aktivsubstanz aus. Die Aktivsubstanz ist ein solcher Stoff, der mit ausgewählten,

insbesondere im Wasser enthaltenen Schadstoffen in Wechselwirkung tritt. Diese Wechselwirkung ist im Allgemeinen eine Adsorption oder eine chemische Reaktion.

Das Granulat wird durch Brechen eines geschäumten oder ungeschäumten Sinterkörpers hergestellt. Durch das Brechen gelangen die im Innern des Körpers in die Glasmatrix eingebetteten Aktivsubstanz-Körner an die gebrochene Oberfläche. Bei ungeschäumten Sinterkörpern wird aufgrund der verblüffenden Resultate angenommen, dass auch im Innern des Granulats vorliegende Aktivsubstanz einen Einfluss auf die Reinigungswirkung des Granulats aufweist.

Eine Entmischung des Schüttguts für die Wasserreinigung und der Aktivsubstanz ist nicht möglich, da die Aktivsubstanz im Granulat fixiert ist. Dadurch ergibt sich eine homogene Schüttung. Dank der Einbindung der Aktivsubstanz in ein Granulat einer erheblich grösseren Korngrösse als die Korngrösse der Aktivsubstanz, ist auch einer Schlamm Bildung vorgebeugt.

Dieses Granulat kann in weit gefächerten Varianten hergestellt werden. Durch Wahl der Art und Anzahl von Aktivsubstanzen, der Korngrösse, der Porengrösse und des spezifischen Gewichts (insbesondere bei Schaumglas) ergeben sich eine breite Palette von Verwendungsmöglichkeiten.

Als Aktivsubstanz kommen in erster Linie in Frage: Eisenpulver, aber auch andere Metalle, und/oder weitere in der Abwasserreinigung gebräuchliche Substanzen, wie Aktivkohle und Zeolithe.

Der Anteil an metallischem Eisen liegt vorteilhaft zwischen 2 und 4 % Granulaten für Bauzwecke. In Granulaten für die Abwasserreinigung liegt der Eisenanteil vorteilhaft zwischen 4 und 20 %, besonders bevorzugt zwischen 6 und 10 %. Eisenanteile von bis zu 50 % sind denkbar. Bei ersten Versuchen konnte jedoch keine Verbesserung der Reinigungswirkung festgestellt werden, wenn der Eisenanteil über 8 % angehoben wurde. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass der Eisenanteil auf die Langzeitwirkung des Granulats einen wesentlichen Einfluss hat.

Auch Aktivkohle ist dank ihrer reaktiven und feinstporigen Oberfläche eine bekannte Aktivsubstanz zum Binden einer grossen Vielfalt von Schadstoffen und vermag zudem Mikroben zu binden.

Ausgewählte Zeolithe eignen sich vorzüglich für die Verwendung als Aktivsubstanz, welche in den gesinterten Glaskörper eingebettet wird. Diese Zeolithe werden nämlich erst durch hohe Temperaturen aktiviert, wie sie für die Sinterung erforderlich sind. Beim Sintern des Glases oder Schäumen des Schaumglases werden diese daher gleichzeitig aktiviert. Mit Vorteil können dem Glasmehl schwer-lösliche Erdalkalifluoride zugesetzt werden, die sich beim Sintern zu den gewünschten leicht-löslichen Alkalifluoriden umsetzen.

In der Glasmatrix können ferner Aluminiumpulver und/oder Magnesiumpulver vorliegen. Mit diesen Metallen werden elektrochemische Lokalelemente gebildet, dank denen sich das Eisen unter Rostbildung auflöst.

Es überrascht, dass auch geschlossenporiges Schaumglas eine ideale Trägersubstanz für Aktivsubstanzen ist. Entgegen den Erwartungen bildet geschlossenporiges Schaumglas ein ideales Ausgangsprodukt zur Herstellung eines Schüttguts für die Wasserreinigung. Das Schaumglasgranulat wird hergestellt durch Brechen einer Schaumglasschicht oder von bereits gebrochenen Schaumglasbrocken des offenporigen oder geschlossenporigen Schaumglases. Die Körnung kann daher durch Brechen nach Wunsch verfeinert werden. In diesem gebrochenen Granulat ist die Aktivsubstanz gleichmässig verteilt. Das spezifische Gewicht des Granulats kann durch gezielte Steuerung des Produktionsprozesses eingestellt werden. Geschlossenporiges Schaumglas kann mit sehr feinen Porenwandungen und mit dennoch einer hohen Druckfestigkeit in einer gleichbleibenden Qualität grossindustriell hergestellt werden. Die Oberflächen solcher gebrochener Granulatkörner bestehen aus den konkaven Porenoberflächen der aufgebrochenen Poren. Die wirksame Oberfläche solcher Granulatkörner ist daher sehr gross. In den Wandungen, bzw. den Porenoberflächen eingelagerte Aktivsubstanzen sind in diesen konkaven Vertiefungen vor Abreibung geschützt. Der Austausch zwischen der wirksamen Granulatoberfläche und dem zu reinigenden Wasser ist bei gleichem Filtervolumen und gleicher Korngrösse sehr gross im Vergleich zu kugeligem, vor dem

Sintern granuliertem Granulat. Die wirksamen Oberflächen des Granulates sind gross und für Wasser leicht erreichbar.

Ein geschlossenporiges Schaumglas wird vorteilhaft durch Erhitzen einer trockenen Pulvermischung hergestellt, welche wenigstens Glasmehl, die gekörnte Aktivsubstanz und ein unter Hitzeeinwirkung gasbildendes Schäumungsmittel enthält. Daher wird die Aktivsubstanz als Korn in die Porenwandung eingelagert. Die Aktivsubstanz ist damit in die Glasmatrix eingebunden und mechanisch im Granulatkorn gehalten. Als Glasmehl kann solches aus rezyklierten Glasabfällen verwendet werden.

Dank der grossen Porenoberflächen der aufgebrochenen Poren, in deren Wandungen die Aktivsubstanz eingebunden ist, können die Porenräume auch bei Bildung von Ablagerungen auf dem und um das aktive Korn nicht zuwachsen.

Vorteilhaft schäumt das Schäumungsmittel unter reduzierenden Bedingungen auf. Die z.B. durch SiC bereitgestellten reduzierenden Bedingungen begünstigen die Integration von Aktivkohle in der Glasmatrix.

Geschlossenporiges Schaumglas hat in der Regel ein Hauptvolumen an relativ grossen Poren, welche auch Makroporen genannt werden. Die Wandungen zwischen diesen Makroporen sind ebenfalls mit kleineren Poren durchsetzt, welche auch Mikroporen genannt werden. Das Schaumglasgranulat des Schüttguts weist vorteilhaft eine grösste Porengrösse des Schaumglases auf, welche wenigstens der Korngrösse des Schaumglas-Granulates entspricht. Dies wirkt sich darin aus, dass praktisch alle Makroporen aufgebrochen sind, und damit eine möglichst grosse Oberfläche des Granulats wirksam sein kann. Wenn praktisch alle Makroporen aufgebrochen sind, so liegen auch praktisch alle Körner der Aktivsubstanz an der wirksamen Oberfläche des Granulats und können mit dem zu reinigenden Wasser in Kontakt gelangen. Eine bevorzugte Korngrösse des Granulats liegt zwischen 1 und 6 mm, vorteilhaft zwischen 2 und 5 mm, besonders bevorzugt zwischen 3 und 4 mm.

Die durch solch weitgehenden Bruch erhaltenen Granulatkörner besitzen eine Oberfläche aus Teilbereichen der Porenoberflächen einer Anzahl (z.B. 4 bis 8) Makroporen. In einer

Schüttung greifen die Granulatkörner mit vorspringenden Wandungsstücken in die konkaven Vertiefungen eines benachbarten Granulatkorns hinein. Dies bewirkt eine gute Mikro-Verwirbelung von durch die Packung hindurchströmendem Wasser. Das Wasser steht daher in intensivem Austausch mit den sehr grossen Oberflächen der aufgebrochenen Poren.

Das Schaumglasgranulat für das Schüttgut kann vorteilhaft einen wasserlöslichen Zuschlagstoff in Form von im Schaumglas eingebetteten Körnern aufweisen. Solche wasserlösliche Zuschlagstoffe sind beispielsweise gebildet durch eine Halogenverbindung, ein Oxid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat oder ein Phosphat von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium oder Eisen.

Der Zuschlag eines wasserlöslichen Korns erlaubt, das Granulat in eine Korngrösse zu brechen, welche einen grösseren Durchmesser als der Durchmesser der Makroporen aufweist, ohne dass dadurch die Porenoberflächen der nicht aufgebrochenen Poren ihrer Wirksamkeit beraubt würden. Die wasserlöslichen Zuschlagstoffe lösen sich nämlich während des Gebrauchs des Schüttguts auf. Dadurch werden nach und nach zusätzliche Porenoberflächen von Makroporen und Mikroporen wirksam. Es liegen daher bei einem solchen Schüttgut für die Wasserreinigung immer wieder neu unverbrauchte Aktivsubstanzen vor. Die Zuschlagstoffe können bei geschickter Auswahl ihrerseits positiv auf das Abwasser einwirken, z.B. durch pH-Pufferung, durch kontinuierliche Freisetzung von Flockungs- oder Oxidationsmitteln, Nährstoffen und dergleichen.

Zweckmässigerweise ist ein solches Schaumglas hergestellt aus einer Mischung wenigstens enthaltend Glasmehl, die gekörnte Aktivsubstanz, ein unter Hitzeeinwirkung gasbildendes Schäumungsmittel und ein gekörntes wasserlösliches Salz. Auch diese Mischung wird ohne Zugabe von Flüssigkeit auf einer Unterlage als Pulverschicht ausgebreitet und durch Erhitzen geschäumt.

Unter "wasserlöslichem" Salz werden insbesondere die wenig löslichen Salze, die im englischen Sprachgebrauch als "semi-soluble" bezeichnet werden, verstanden. Als solche wasserlöslichen Salze kommen insbesondere in Frage: Gips, Kalk und/oder pH-modifizierende Substanzen wie Magnesium-Oxid. Magnesium-Oxid hat die Vorteile;

umweltfreundlich zu sein, wässrige Lösungen bei einem pH-Wert von ca. 10.5 zu puffern und dadurch praktisch alle Schwermetalle als Hydroxide zu fixieren.

Soll das Schaumglas zu einem sehr porösen Körper geätzt werden, können auch Alkalifluoride in die Glasmatrix eingebacken werden, und das Schaumglasgranulat danach mit Wasser behandelt werden. Die Fluoride bilden zusammen mit Wasser Flusssäure, die das Glas zerfrisst. Eine solche Behandlung kann aus umwelttechnischen Gründen selbstverständlich nicht durch den Gebrauch im zu reinigenden Wasser vorgenommen werden. Mit Vorteil können bei der Schaumglasherstellung schwerlösliche Erdalkalifluoride zugesetzt werden, die sich beim Brennprozess zu den gewünschten leicht-löslichen Alkalifluoriden umsetzen.

In der Glasmatrix können ferner Aluminiumpulver und/oder Magnesiumpulver vorliegen. Mit diesen Metallen werden elektrochemische Lokalelemente gebildet, dank denen sich das Eisen unter Rostbildung auflöst.

Das spezifische Gewicht des mit Wasser gefüllten Schüttguts wird vorteilhaft eingestellt auf $1000 \pm 200 \text{ kg/m}^3$. Dies ergibt ein schwebendes oder nahezu schwebendes Schüttgut für die Wasserreinigung. Ein solches kann leicht rückgespült werden. Das Gewicht des Schaumglases bzw. der Auftrieb des Schaumglasgranulats kann eingestellt werden durch das Porenvolumen der nicht aufgebrochenen Poren. Dies sind in erster Linie die Mikroporen in den Porenwandungen der Makroporen. Andererseits kann das Gewicht eingestellt werden durch den Anteil an Aktivsubstanzen. Es hat sich beispielsweise gezeigt, dass bei einer zweckmässigen Schäummittelzugabe 80% der Schaumglas-Granulatkörner mit einem Eisengehalt bis 2% und auf dem Wasser schwimmen, während bei einem Eisengehalt ab 8% die Granulatkörner zu 80% im Wasser versinken.

Sind im Schaumglas durch Auflösung von wasserlöslichen Zuschlagstoffen aufschliessbare (Mikro- oder Makro-) Poren vorhanden, so kann vorteilhaft das spezifische Gewicht des mit Wasser gefüllten Schüttguts bei etwa 1000 kg/m^3 vor der Auflösung der wasserlöslichen Salze und bei über 1000 kg/m^3 nach Auflösung der wasserlöslichen Salze eingestellt werden. Dies bewirkt eine automatische Trennung des

verbrauchten Schüttguts vom frischeren aufgrund der Schwerkraft, bzw. der Schwebehöhe des Granulats im zu reinigenden Wasser.

Für ein Schüttgut für die Wasserreinigung, das im Wasser schwebt, ist ein Eisenanteil von 3 bis 6 Gewichtsprozent des Trockengewichts im Granulat zweckmässig.

Bei einem Eisenanteil von über 6 Gewichtsprozent des Trockengewichts ergibt sich eine optimale Porengrösse von ca. 3 mm. Zudem ist das Granulat magnetisch beeinflussbar. Dies kann dazu genutzt werden, um mit einem Magneten Feinteile des Schaumglases aus einer Suspension mit anderen Schmutzstoffen abzutrennen. Dieser Vorteil kann auch dann genutzt werden, wenn das im Schaumglas enthaltene Eisen nicht zur Schadstoffbehandlung von Wasser eingesetzt wird.

Mit Eisen dotiertes Sinterglasgranulat oder Schaumglasgranulat eignet sich auch zur Entfernung feinsten paramagnetischer Teilchen aus wässrigen Suspensionen. Anwendungsgebiete dafür bestehen beispielsweise in der Aufbereitung von Eisenerzen, aber auch im Abwasserbereich (Stahlwerke etc.), und in der Abscheidung feinsten eisenoxidhaltiger Schlämme. Solche Schlämme fallen an, wenn zwecks Adsorption von Schadstoffen Eisenpulver im Abwasser dispergiert wurde. Um diesen Schlamm anschliessend (vorteilhaft ohne Flockungsmittel oder eine aufwändige mechanische Filtration) wieder aus dem Abwasserstrom zu entfernen, bietet sich eine Magnetscheidung in einer Filterschüttung mit dem erfindungsgemässen, mit Eisen dotierten Schüttgut an. Um das Magnetfeld möglichst "nahe" an die Suspension heranzubringen, wird die magnetisierbare Schüttung, welche von der Suspension durchströmt wird, zwischen Magnetpolen angeordnet. An die, im Granulat vorhandenen Eisenteilchen (z.B. Stahlspäne) werden sodann die in der Suspension vorliegenden paramagnetischen Teilchen magnetisch gebunden. Periodisch wird das Magnetfeld abgeschaltet und das an den in die Glasmatrix eingelagerten magnetisierten Eisenpartikel) abgeschiedene Gut ausgespült. Zur Ausbildung hoher Magnetfeldgradienten werden "spitze" Oberflächen bzw. Kanten an den Eisenteilen der Schüttung bevorzugt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht daher die Einlagerung aus magnetisierbaren, jedoch rostfreien Eisenspänen (z.B. 0.5-5mm) im Granulat. Das

erfindungsgemässe Schüttgut weist dabei neben der Magnetisierbarkeit die Vorteile einer sehr guten Perkolierbarkeit und einer grossen aktiven Oberfläche auf.

Das erfindungsgemässe Schüttgut für die Wasserreinigung kann auch als feinkörniges Pulver im Abwasserstrom dispergiert werden und, sofern es Eisen enthält, anschliessend mittels Magneten aus diesem entfernt werden.

Das erfindungsgemässe Schüttgut für die Wasserreinigung kann zur Abwasserreinigung in einer mehrstufigen Kläranlage, insbesondere in der letzten Stufe eingesetzt werden. Diese Stufe besteht bei modernen Anlagen aus einem Sandfilter, der periodisch rückgespült oder kontinuierlich im Kreislauf regeneriert wird. Das erfindungsgemässe Schüttgut für die Wasserreinigung ersetzt dieses rein mechanische Filtermedium als aktives Filtermedium. Es bindet dank seinem Eisenanteil noch vorhandene Phosphatreste und Schwermetalle. Die grosse Oberfläche, die hohe mechanische Festigkeit und das geringe spezifische Gewicht verleihen dem Schüttgut (Schaumglas oder ungeschäumtes Sinterglas) eine ausgesprochene Eignung für den Einsatz in einer solchen Filterstufe. Ein Teil des Schüttguts für die Wasserreinigung kann kontinuierlich abgezogen und durch frisches bzw. regeneriertes Schüttgut ersetzt werden. Das abgezogene Schüttgut wird chemisch oder vorzugsweise thermisch regeneriert.

Das erfindungsgemässe Schüttgut für die Wasserreinigung kann auch in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden, um Schadstoffe wie Arsen, Antimon, Quecksilber, Selen, Chromat, Phosphat, Nitrat, Organochlorverbindungen (wie CKW, Pestizide) zu binden. Einige endokrine Schadstoffe und organische Komplexbildner werden dank der Gegenwart von Fe^0 mit einem solchen Filter gebunden oder zerstört.

Das Schüttgut für die Wasserreinigung kann auch zur Regenwasseraufbereitung verwendet werden. Dabei wird beispielsweise an die Aufbereitung von Regenwasser gedacht, das von metallisch gedeckten Dächern rinnt. Aus diesem kann insbesondere Kupfer, Blei, Zinn, Zink ausgeschieden werden, bevor es versickert oder einer Kanalisation zugeleitet wird.

Fe⁰ ist auch unabhängig von der Einbindung des Eisens in ein Trägermaterial zur Bindung oder Zerstörung von endokrinen Schadstoffen verwendbar.

Kurzbeschreibung der Figuren:

- Fig. 1 zeigt ein Diagramm mit Stoffkonzentrationen in einem sauren Eluat gemäss Messwerten von vier Proben,
- Fig. 2 zeigt eine Vergrößerung eines Schnittes durch ein geschlossenporiges Schaumglas mit einer darin eingelagerten Eisenpartikel.
- Fig. 3 zeigt eine Tabelle mit dem Verlauf der Schadstoffkonzentration in einem über Kopf Eluat nach der Schweizerischen "Technischen Verordnung über Abfälle" (TVA), Anhang 1.
- Fig. 4 zeigt eine schematische Darstellung von zwei Granulatkörnern mit Innenflächen von aufgebrochenen Makroporen an deren Oberfläche.
- Fig. 5 zeigt schematisch einen Ausschnitt einer Anschlifffläche eines erfindungsgemässen, nicht geschäumten, aus Glasmehl und Aktivkörnern gesinterten Granulatkorns.
- Fig. 6 Diagramm der Entwicklung der Kupferkonzentration in einer Lösung, mit Verlaufsvergleich zwischen der Verwendung von Blähglas und der Verwendung von lediglich gesinterten erfindungsgemässen Granulatkörnern.

Die Figur 1 zeigt ein Diagramm, dessen y-Achse Werte für die Stoffkonzentration in einem sauren Eluat gemäss Schweizerischer Technischer Verordnung über Schadstoffe in Milligramm Schadstoff pro Liter Eluat enthält. Auf der x-Achse sind Prozentangaben für den Gewichtsanteil an metallischem Eisen in einer Probe angegeben. Das Diagramm zeigt die Messwerte von vier Proben: Die Messwerte einer Nullprobe, das ist eines Schaumglases ohne Eisenzugabe, einer ersten Probe mit einem Gewichtsprozent (1%) Eisenanteil, einer zweiten mit zwei Gewichtsprozenten (2%) Eisenanteil, und einer dritten mit drei Gewichtsprozent (3%) Eisenanteil. Die Messwerte für Antimon liegen bei der Nullprobe bei 0.052 mg/L, bei der ersten Probe bei 0.037 mg/L, bei der zweiten bei 0.018 mg/L und bei der dritten bei 0.011 mg/L. Die Messwerte für Arsen liegen bei der Nullprobe bei 0.081 mg/L, bei der ersten Probe bei 0.032 mg/L, bei der zweiten bei 0.005 mg/L und bei der dritten bei 0.008 mg/L.

Durch die Zugabe von 2 bis 3 Gewichtsprozent Eisenpulver zu dem Pulvergemisch zur Herstellung eines Schaumglaskörpers kann daher der Inertstoff-Grenzwert für Arsen (0.01 mg/l) eingehalten werden.

Ein Versuch, der zu den angeführten Resultaten führt, wird wie folgt durchgeführt.

Als Rohmaterial für alle vier Proben wird eine Mischung aus 98% Altglasmehl und 2% Schaumbildner aus der Produktion einer Schaumglasherstellung benutzt. Vorliegend wird das Ausgangsmaterial der Schaumglas-Produktion der Anmelderin verwendet. Das Altglasmehl der Probe enthält 10 mg/kg Antimon und 11 mg/kg Arsen, welche im Glas fixiert sind. In jeweils eine Probe von 200g dieses Gemisches werden 1%, 2% bzw. 3% Eisenpulver technischer Qualität eingemischt (also 2g, 4g und 6g). Das metallische Eisenpulver weist eine mittlere Korngrösse unter 100 Mikrometer auf. Die drei Proben aus erfindungsgemässen Pulvergemischen werden in einem Muffelofen aufgeschäumt und ergeben nach Abkühlung erfindungsgemässe Schaumglaskörper. Diese Schaumglaskörper werden auf 2 bis 6mm Korngrösse granuliert. Parallel dazu wird analog verfahren mit einer Nullprobe ohne Eisenzusatz. Jeweils 100g dieser Granulate der Nullprobe und der drei erfindungsgemässen Proben werden 24 Stunden lang in 1L Wasser über Kopf geschüttelt ("saures Eluat" nach Schweizer TVA). Anschliessend werden die Antimonkonzentrationen und die Arsenkonzentrationen in den vier Eluaten gemessen.

Die Ergebnisse sind in Figur 1 dargestellt. Das erfindungsgemässe Produkt mit 3% Eisen hat eine um 80% verringerte Antimonkonzentration im Eluat gegenüber der Nullprobe. Die Arsenkonzentration wurde sogar um 90% reduziert.

Der in Figur 2 dargestellte Schaumglaskörper 21 ist aus einem Schaumglas 11, das durch Erhitzen eines Pulvergemisches auf ca. 700 bis 900 Grad erhalten wurde. Bei diesen Temperaturen bildet das mineralische Schäumungsmittel Gas, das im inzwischen verflüssigten Glas in Form von Blasen 13, 15 gefangen bleibt. Die Blasengrösse entspricht der Gasmenge, die an gleicher Stelle entwickelt wurde, wobei bei grösseren Schichtdicken aufgrund der Druckverhältnisse tiefer unten gelegene Blasen im Durchschnitt etwas kleiner als höher oben gelegene Blasen sind. Das geschäumte Glas härtet durch

Auskühlen aus, wobei die Blasen als hermetisch geschlossene Poren in einem druckfesten Schaumkörper bleiben.

Mit 13 sind Makroporen bezeichnet, deren Durchmesser etwa zwischen 1/10 bis 5 mm messen. Diese Makroporen bilden das Hauptvolumen des Schaumglaskörpers 21. Zwischen den Makroporen sind Wandungen 12 aus Schaumglas 11 vorhanden. Diese Wandungen 12 enthalten Mikroporen von der Grössenordnung im Zehner-Mikrometerbereich. In diesen Wandungen 12 sind auch Aktivsubstanzen eingelagert, die im Verlaufe des Backens des Schaumglases im Schaumglas eingeschlossen werden. Im Beispiel von Figur 2 ist, durch einen weissen Kreis hervorgehoben, eine Eisenpartikel 17 zu sehen. Diese ist sehr feinkörnig (ca. 30 μm). Sie ist in einem Schaumglas-Granulat Korn 21 gefangen, dessen Korndurchmesser etwa 3 mm ist. Das Korn hat ein spezifisches Gewicht von 1100 kg/m³. Dieses Gewicht ergibt sich dank des hohen spezifischen Gewichts des Eisens einerseits und dem Auftrieb durch die Mikroporen andererseits. Das spezifische Gewicht des Kornes ist durch Einstellen der Anzahl von Mikroporen und des Eisenanteils im Schaumglas steuerbar.

Die Eisenpartikel 17 stösst bei beiden dargestellten Makroporen an den Innenraum an. Wasser, das der Porenoberfläche 19 der Makropore entlang strömt, kommt in Kontakt mit dem Eisen. Im Wasser vorliegende Schadstoffe werden bei diesem Kontakt gebunden oder zerstört. Einige mögliche Wirkmechanismen sind oben beschrieben.

Figur 3 zeigt die Resultate zweier Versuchsreihen zur Entfernung von Kupfer bzw. Zink aus stark verdünnten wässrigen Lösungen. Vorgelegt wird ein Schaumglas, das mit 4% Eisenpulver dotiert ist. 20g dieses Schaumglases werden auf 6 mm Korngrösse granuliert und mit 160 ml Schwermetall-Lösungen "über Kopf" geschüttelt. Die schwermetallhaltigen Lösungen enthalten jeweils 10 mg/L Kupfer und 10mg/l Zink. Periodisch werden Proben von der Lösung gezogen und auf den Schwermetallgehalt analysiert. In Figur 3 ist deutlich zu sehen, wie die Schwermetallgehalte in den Lösungen innert kurzer Zeit sehr stark abnehmen. Nach weniger als einer Stunde Behandlungsdauer haben die gereinigten Lösungen bereits Trinkwasserqualität.

Das in Figur 4 schematisch dargestellte Schaumglasgranulat 21 ist kleiner gebrochen, als der Durchmesser einer durchschnittlichen Makropore. Daher sind im Granulat lediglich die Mikroporen nicht aufgebrochen. Dadurch ist die Oberfläche des Korns sehr gross. Dennoch hat es ein niedriges spezifisches Gewicht. Auf den Oberflächen verteilt sind Eisenkörner 17 (als Kreise dargestellt). Dank dem gegenseitigen Abstand der Eisenkörner voneinander besteht keine Gefahr, dass in einer Schüttung die Durchflussöffnungen für das Wasser in folge von Ablagerungen an den Eisenteilen verstopft würden. Dies garantiert eine praktisch gleichbleibende Wirksamkeit des Schüttgutes über die gesamte Lebensdauer.

Im einen Korn ist zudem ein Einschluss eines wasserlöslichen Korns 27 dargestellt. Bei dem dargestellten Korn besteht kein Bedarf, eine noch nicht aufgebrochene Pore zu erschliessen. Dennoch ist ein wasserlösliches Korn eingeschlossen in der Glasmatrix der Wandung. Das wasserlösliche Korn ist Magnesium-Oxid und wirkt wasserreinigend. Ähnlich sehen auch Einschlüsse aus Aktivkohle oder von wasserlöslichen Salzen aus, die zur verzögerten Erschliessung von geschlossenen Poren der Pulvermischung aus Glasmehl und Schäumungsmittel zugefügt werden können.

Die Darstellung gemäss Figur 5 beruht teilweise auf der Vermutung, dass beim Sintern des Glasmehles ohne Blähmittel die Glaspartikel nicht zu einer hohlraumlosen Masse verschmelzen. Es wird davon ausgegangen, dass zwischen den aufgeweichten oder flüssigen Glaspartikeln Lufteinschlüsse vorhanden sind, die auch nach dem Erstarren des Sinterkörpers 21' erhalten bleiben. Die dargestellten Lufteinschlüsse sind sicher zu gross dargestellt. Die Gösse und die Anzahl der Lufteinschlüsse sind je nach Sintertemperatur und Korngrösse des gebrochenen Hüttenglasses beeinflussbar. Für Sinterglas wird vorteilhaft ein grösseres Korn beim Ausgangsprodukt verwendet als beim Schaumglas. Es geht aus der Figur 5 hervor, dass der ungeblähte Sinterkörper 21' homogen mit Körnern einer Aktivsubstanz 17 und möglicherweise mit Hohlräumen 15' durchsetzt ist. Die Hohlräume 15' sind im Gegensatz zu den Hohlräumen 15 im Schaumglaskörper 21 nicht kugelig und wesentlich kleiner. Es wird vermutet, dass die Hohlräume ein von Wasser durchströmbares oder von Schadstoffen oder Aktivstoffen leicht durchdringbares Labyrinth bilden. Jedenfalls sind überraschenderweise die Versuchsergebnisse mit ungeschäumten erfindungsgemässen Sinterkörpern derart gut, dass vermutet wird, dass

eine wesentlich grössere Fläche der Aktivsubstanz Eisen bei der Reinigung von Abwasser wirksam ist, als lediglich die an der Oberfläche des Granulats sichtbare.

In den Diagrammen gemäss den Figuren 6 und 7 werden die Resultate aus Versuchsbeispielen für Wasserdekontaminierung dargestellt. Vergleicht werden die Ergebnisse aus einem Versuch mit geblähtem erfindungsgemässem Granulat mit den Ergebnissen aus einem zweiten Versuch mit lediglich gesintertem erfindungsgemässem Granulat.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des geschäumten Granulats wird gemahlenes Glas der Firma Misapor (Korngrösse < 0.2 mm) verwendet. Das gemahlene Glas von Misapor wird mit 2% SiC und 8% Eisenpulver (Hersteller: Rocholl) in einer Kugelmühle vermischt und anschliessend in einem Tontopf im Muffelofen geschäumt.

Als Ausgangsmaterial für das lediglich gesinterte Granulat wird im Backenbrecher zerkleinertes Altglas (Korngrösse 0.355-0.5 mm) verwendet. Das im Backenbrecher zerkleinerte Glas wird ebenfalls mit 8% des selben Eisenpulvers (Hersteller: Rocholl) und 21 ml demineralisiertem Wasser manuell vermischt und anschliessend in einem Tontopf im Muffelofen gesintert.

Korngrössen der Ausgangsprodukte, Anteile an Schäumungsmittel, metallischem Eisen und Wasser in der Mischung, Versuchsmengen, Korngrösse des Granulats und die Temperatur und die Verweildauer der beiden Sinterungen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

	Schaumglas	Sinterglas
Korngrösse des gebrochenen Hüttenglases	< 0.2 mm (Misapor AG)	0.355-0.5 mm (Backenbrecher)
Anteil SiC in der Mischung	2 %	-

Anteil Fe in der Mischung	8 %	24 %
Korngrösse des Fe	Ø~0.06 mm (Rocholl)	Ø~0.06 mm (Rocholl)
Wassermenge für Mischen	-	21 ml
Art des Mischens	Kugelmühle	nass, manuell
Menge pro Tontopf	100 g	100 g
Verweilzeit im Ofen	17 min	25 min
Temperatur im Ofen	950 °C	800 °C
Granulatgrösse nach Zerkleinerung des Sinterkörpers	0.5-2 mm	0.5-2 mm
Magnetismus	sehr stark	sehr stark

Die verwendete Kupferlösung hat folgende Eigenschaften: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 der Konzentration 1000 mg/l Cu (Standardlösung Merck) verdünnt mit demineralisiertem Wasser auf eine Konzentration von 10 mg/l Cu. Dabei ergibt sich ein pH-Wert der Kupferlösung von ~2.5.

Es wird bei beiden Versuchen wie folgt vorgegangen:

15 g des jeweiligen Granulats werden zusammen mit 120 ml der oben genannten Kupferlösung in einen Behälter geben. Der Behälter wird in einen Überkopfschüttler eingespannt. Der Überkopfschüttler wird mit einer Drehgeschwindigkeit von 16 u/min laufen gelassen. Aus dem Behälter werden nach 5, 10, 20 und 40 min jeweils Proben mit 10 ml Lösung entnommen. Der Überkopfschüttler wird dazu kurz angehalten.

Bei der jeweils entnommenen Lösung wird der pH-Wert gemessen.

Die Lösung wird dann angesäuert mit 1 ml 1 molare HNO_3 -Lösung und 10 min stehen gelassen. Während diesen 10 Minuten wird die Lösung gelegentlich geschüttelt. Nun wird die Lösung filtriert (Filterpapier: Schleicher & Schüll) und schliesslich im Atomabsorptions-Analyse-Spektrometer analysiert. Dabei werden die in Figur 6 dargestellten Kupferkonzentrationen in den nach 5, 10, 20 und 40 Minuten entnommenen Proben gemessen.

Überraschenderweise kann festgestellt werden, dass das geschäumte und das gesinterte Glas beinahe gleich gut abschneiden. Es sind lediglich kleine Unterschiede in der Kinetik auszumachen.

Geschlossenporiges oder offenporiges Schaumglas und ungeschäumtes Sinterglas werden erfindungsgemäss, so kann zusammengefasst werden, als Trägermaterial für eine darin eingeschlossene Aktivsubstanz wie z.B. Eisenstaub, Eisenspäne, Aktivkohle oder Magnesium-Oxid eingesetzt und zu einem Granulat gebrochen. Das Granulat aus geschlossenporigem Schaumglas ist druckfest, leicht und besitzt eine grosse, rasch wirksame Oberfläche aus konkaven Porenoberflächen aufgebrochener Poren. Die Porengrösse und das spezifische Gewicht des Granulat sind bei der Herstellung einstellbar. Ein Granulat aus ungeschäumtem Sinterglas besitzt eine hohe Druckfestigkeit und ein höheres spezifisches Gewicht. Es ist trotz kleinerer makroskopisch sichtbarer Oberfläche ebenso wirksam wie eine Schaumglasgranulat. Die Produktion des Granulates kann grosstechnisch und wirtschaftlich aus rezyklierten Glasabfällen durchgeführt werden. Das Granulat kann als Schüttgut für die Wasserreinigung eingesetzt werden.

Die Einsatzgebiete sind beispielsweise Trinkwasseraufbereitung aus Grundwasser, kontaminiertem Quellwasser oder aus Oberflächenwasser, die Abwasserbehandlung, insbesondere als letzte Stufe mit Filtereigenschaften und zur Bindung von Schwermetallen und Phosphaten. Weiter kann es zur Reinigung von Wasser aus Niederschlägen, insbesondere Dachwasser oder Strassenwasser, verwendet werden. Das Granulat ist chemisch und thermisch regenerierbar. Das regenerierte Produkt kann zu neuem Schaumglas gebläht oder zu ungeblähtem Sinterglas gesintert werden und danach als Baumaterial wie Betonzuschlagstoff oder Perimeterisolation, oder wieder als Schüttgut zur Wasserreinigung verwertet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Granulat aus Bruchstücken eines aus zermahlenem Hüttenglas gesinterten Sinterkörpers (21,21'), mit einer Vielzahl von Einschlüssen wenigstens einer Aktivsubstanz (17,27) an den gebrochenen Oberflächen des Granulats (21,21'), welche Aktivsubstanz (17,27) als Korn im Sinterkörper (21,21') eingebettet ist und bei Kontakt mit Schadstoffen, insbesondere mit in Wasser suspendierten oder gelösten Schadstoffen, mit diesen in Wechselwirkung treten kann.
2. Granulat nach Anspruch 1, hergestellt durch Vermengen der gekörnten Aktivsubstanz (17, 27) mit dem zermahlenen Hüttenglas, anschliessendes Sintern einer Schicht dieser Mischung und anschliessendes Brechen der gesinterten Schicht.
3. Granulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivsubstanz, insbesondere metallisches Eisen, überwiegend in einer Korngrösse zwischen 1 Mikrometer und 2000 Mikrometer, vorzugsweise zwischen 10 Mikrometer und 200 Mikrometer vorliegt.
4. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivsubstanz Eisen (17) in metallischer Form ist.
5. Granulat nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch Eisen als Aktivsubstanz und eine mittlere Korngrösse des Eisens zwischen 20 und 1000 Mikrometer, vorzugsweise zwischen 20 und 500 Mikrometer, besonders bevorzugt zwischen 40 und 400 Mikrometer, insbesondere zwischen 50 und 200 Mikrometer.
6. Granulat nach einem der Ansprüche 4 oder 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an feinkörnigem, metallischem Eisen zwischen 0.5 und 8 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 1 und 4 Gewichtsprozent.
7. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Einschlüsse feinkörnig und homogen verteilt sind.

8. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Sinterkörper (21,21') Hohlräume (13,15,15') aufweist.
9. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Glas aus Glasabfällen gewonnen ist.
10. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Sinterkörper (21) geschäumt ist.
11. Granulat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schäumung mit einem Schäumungsmittel erreicht ist, welches beim Schäumen reduzierend wirkt.
12. Granulat nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat (21) aus Schaumglas (11) gebrochen ist und dessen äussere Oberfläche im Wesentlichen durch mehrere konkave Teilbereiche von Porenoberflächen (19) aufgebrochener Schaumglasporen (13,15) gebildet ist
13. Granulat nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Schaumglas (11) Makroporen (13) und in den Wandungen (12) zwischen den Makroporen (13) Mikroporen (15) aufweist, und das Granulat (21) geschlossene Mikroporen (15) aufweist.
14. Granulat nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat (21) aus geschlossenporigem Schaumglas (11) gebrochen ist.
15. Granulat nach einem der Ansprüche 10 bis 14, gekennzeichnet durch eine grösste Porengrösse des Schaumglases (11), welche wenigstens der Korngrösse des Schaumglas-Granulates (21) entspricht.
16. Granulat nach einem der Ansprüche 10 bis 15, gekennzeichnet durch eine Druckfestigkeit der Schaumglas-Bruchstücke von über 2 N/mm², vorzugsweise über 4 N/mm², besonders bevorzugt über 6 N/mm².
17. Granulat nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen

- 32 -

wasserlöslichen Zuschlagstoff (27) als Aktivstoff in Form von im Schaumglas (11) eingebetteten Körnern (27).

18. Granulat nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass Magnesium-Oxid oder Magnesium-Hydroxid als wasserlöslicher Zuschlagstoff (27) in der Glasmatrix des Schaumglases (11) eingebettet ist.
19. Granulat nach einem der vorangehenden Ansprüche, dass im Granulat Eisenpartikel (17) als Späne vorliegen.
20. Granulat nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass darin Eisenpartikel (17) aus nicht rostendem Stahl vorliegen.
21. Granulat nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass darin als Aktivsubstanz Körner (27) von Aktivkohle vorliegen.
22. Granulat nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass darin als Aktivsubstanz Körner (27) von Zeolithen vorliegen.
23. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass im Granulat zusätzlich eine oder mehrere der folgenden Substanzen vorliegen: Aluminiumpulver, Magnesiumpulver.
24. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass darin als Aktivsubstanz eine Halogenverbindung, ein Oxid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat oder ein Phosphat vorliegt, insbesondere ein solches von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium oder Eisen.
25. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 24, insbesondere für die Wasserreinigung, gekennzeichnet durch ein spezifisches Gewicht des mit Wasser gefüllten Granulats von $1000 \pm 200 \text{ kg/m}^3$.
26. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 25, gekennzeichnet durch einen metallischen Eisenanteil von über 6 Gewichtsprozent des Trockengewichts, vorzugsweise zwischen 6 und 20, besonders bevorzugt zwischen 7 und 10

- 33 -

Gewichtsprozent.

27. Granulat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Schaumglas aus einem Pulvergemisch gebacken ist, welches Pulvergemisch Glasmehl, ein unter Hitzeeinwirkung gasbildendes Schäumungsmittel und eine feinkörnige Aktivsubstanz, insbesondere metallisches Eisenpulver, enthält.
28. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 27, gekennzeichnet durch eine gemeinsame Korngrösse aller Bruchstücke zwischen Staub und 64 mm, bevorzugt zwischen 1 und 32 mm.
29. Granulat nach Anspruch 28, insbesondere für die Wasseraufbereitung, gekennzeichnet durch eine Korngrösse zwischen 2 und 8 mm, bevorzugt zwischen 2 und 4 mm.
30. Schüttgut mit einem Granulat gemäss einem der Ansprüche 1 bis 28, gekennzeichnet durch eine Siebkurve, insbesondere eine Fuller-Siebkurve mit den Korngrössen z.B. zwischen Staub und 64 mm, bevorzugt zwischen 1 mm und 32 mm.
31. Verfahren zur Herstellung eines Sinterglas-Granulats, bei welchem Glasmehl aus Hüttenglas, insbesondere Glasabfällen, hergestellt wird, das Glasmehl und eine gekörnte Aktivsubstanz miteinander vermengt werden, welche Aktivsubstanz nach einer vorübergehenden Erhitzung auf ca. 900 Grad bei Kontakt mit Schadstoffen, insbesondere mit in Wasser suspendierten oder gelösten Schadstoffen, mit diesen in Wechselwirkung treten kann, und das daraus resultierende Pulvergemisch in einem Ofen erhitzt wird, und das so gesinterte Glas anschliessend abgekühlt und in Bruchstücke gebrochen wird.
32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Glasmehl und die Aktivsubstanz mit Wasser vermengt werden und die feuchte Mischung gesintert wird.
33. Verfahren nach Anspruch 31 zur Herstellung von Schaumglas, bei welchem das Glasmehl und ein feinkörniges, unter Hitzeeinwirkung gasbildendes

- 34 -

Schäumungsmittel und die gekörnte Aktivsubstanz miteinander homogen vermischt werden und die Mischung in einem Ofen geschäumt wird.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivsubstanz ein Eisenpulver ist, dessen mittlere Korngrösse vorzugsweise zwischen 20 und 1000 Mikrometer, besonders bevorzugt zwischen 20 und 500 Mikrometer, ganz besonders bevorzugt zwischen 40 und 400 Mikrometer, oder auch zwischen 50 und 200 Mikrometer liegt.
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Schaumglasherstellung unter reduzierenden Bedingungen geschieht.
36. Verwendung des Granulats gemäss einem der Ansprüche 1 bis 29 oder des Schüttguts gemäss Anspruch 30 als Zuschlagstoff für die Herstellung eines anorganisch oder organisch gebundenen Baumaterials, insbesondere Schaumglas-Beton.
37. Verwendung des ungeschäumten Granulats gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 und 17 bis 29 als Zuschlagstoff für die Herstellung eines anorganisch oder organisch gebundenen Baumaterials, insbesondere Sinterglas-Beton
38. Verwendung des Granulats gemäss einem der Ansprüche 10 bis 16 oder des Schüttguts gemäss Anspruch 30 in loser Schüttung, z.B. für Perimeterisolationen, Entwässerungen, Hangsicherungen oder den Trassebau.
39. Verwendung des geschäumten Granulats gemäss einem der Ansprüche 10 bis 16 oder des Schüttguts gemäss Anspruch 30 in einem umwelttechnisch sensiblen Bereich, insbesondere im Kontakt mit Grundwasser, Oberflächenwasser oder Trinkwasser, z.B. im Wasserbau, im Tiefbau oder im Hochbau.
40. Verwendung des ungeschäumten Granulats gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 und 17 bis 29 in einem umwelttechnisch sensiblen Bereich, insbesondere im Kontakt mit Grundwasser, Oberflächenwasser oder Trinkwasser, z.B. im Wasserbau, im Tiefbau oder im Hochbau.

- 35 -

41. Verwendung des Granulats gemäss einem der Ansprüche 1 bis 29 oder des Schüttguts nach Anspruch 30 zur Abwasserreinigung in einer mehrstufigen industriellen oder kommunalen Kläranlage.
42. Verwendung gemäss Anspruch 41, bei der das Granulat in der letzten Stufe eingesetzt wird, um Schwebeteilchen auszufiltern und/oder gelöste Schadstoffe zu binden.
43. Verwendung des Granulats gemäss einem der Ansprüche 1 bis 29 oder des Schüttguts nach Anspruch 30 zur Trinkwasseraufbereitung, Regenwasseraufbereitung oder zur Aufbereitung von Strassenabwasser.
44. Verwendung von metallischem Eisen zur Zerstörung oder Bindung von endokrinen Schadstoffen im Abwasser oder Trinkwasser.

1/3

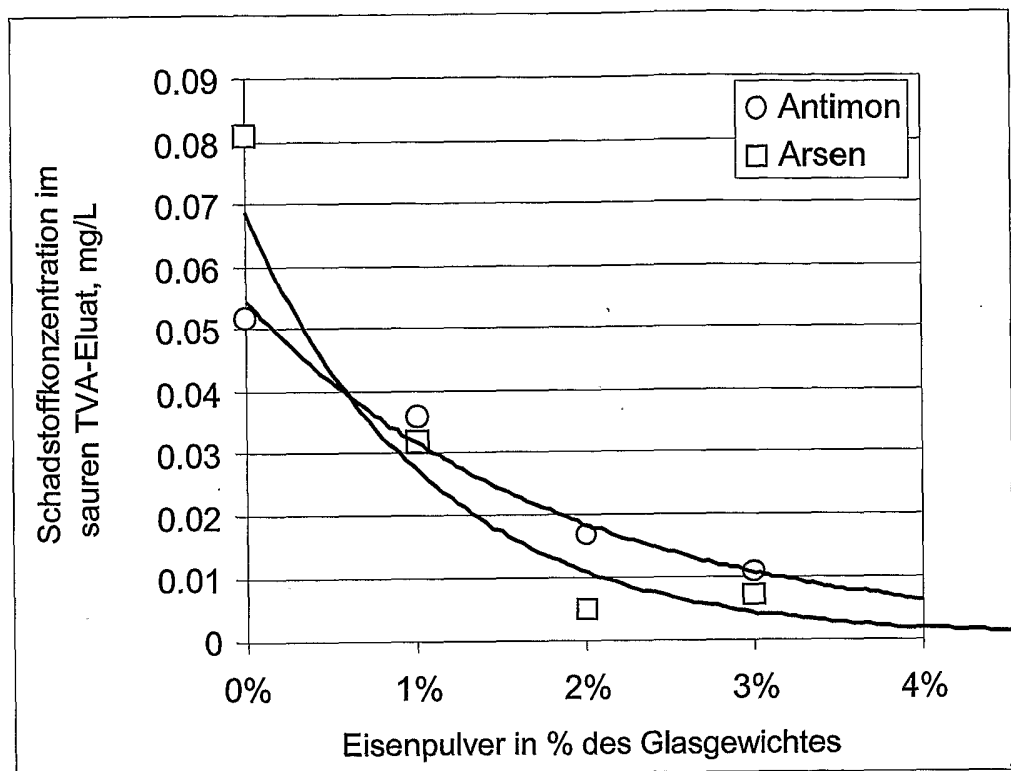


Fig. 1

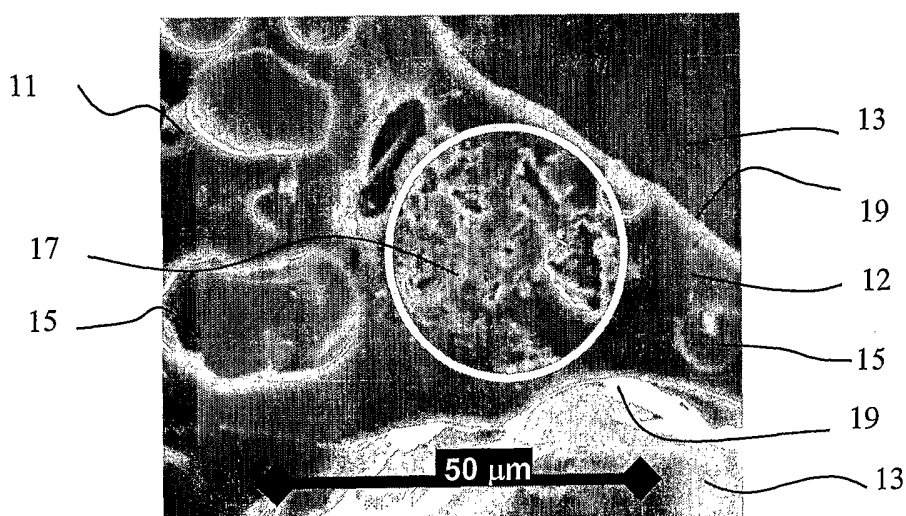


Fig. 2

2/3

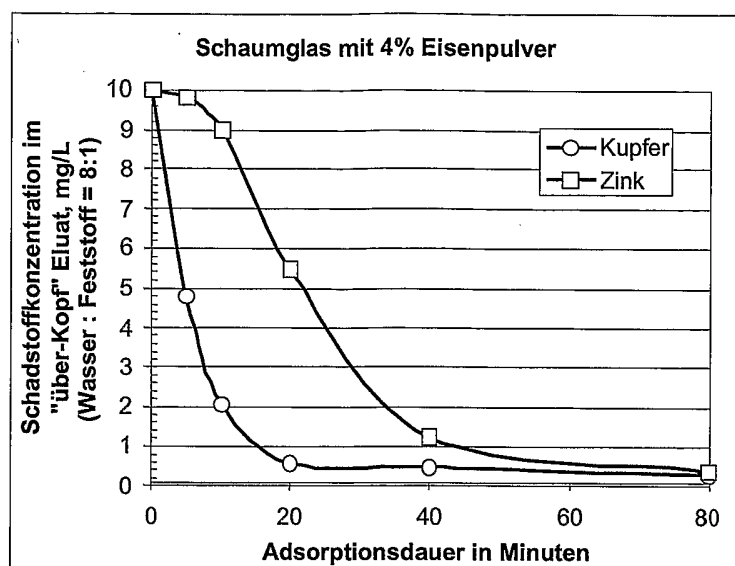


Fig. 3

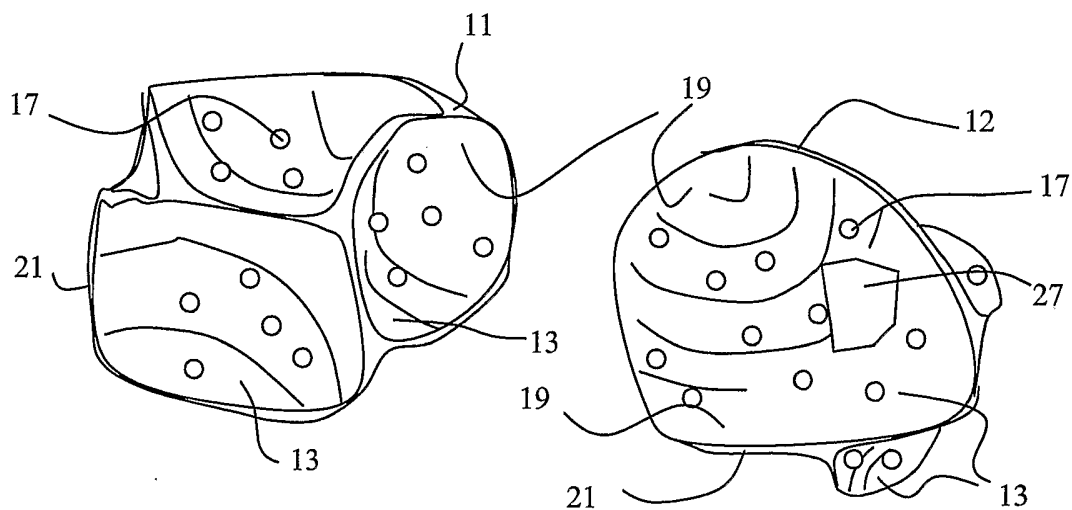


Fig. 4

3/3

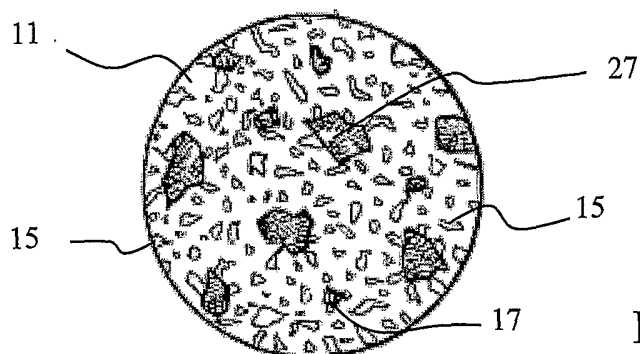


Fig. 5

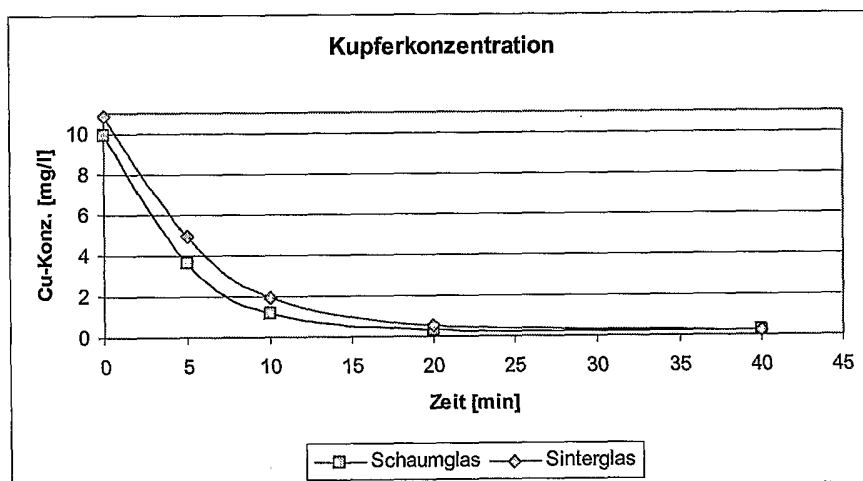


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH2004/000377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C11/00 C03C14/00

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 7 C03C B01D C02F C03B

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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 17 268 A (HERMSDORFER INST FUER TECH KER) 21 October 1999 (1999-10-21) cited in the application the whole document	1, 10
A	US 3 811 851 A (MAC KENZIE J) 21 May 1974 (1974-05-21) column 3, line 25 - column 6, line 49; claims	1, 6, 7, 31, 33
A	& DE 23 34 101 A (UNIV CALIFORNIA) 24 January 1974 (1974-01-24) cited in the application	1, 6, 7, 31, 33
A	US 5 096 814 A (AIVASIDIS ALEXANDER ET AL) 17 March 1992 (1992-03-17)	

☐ 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

15 September 2004

Date of mailing of the international search report

23/09/2004

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

Plaka, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH2004/000377

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19817268	A	21-10-1999	DE 19817268 A1	21-10-1999
US 3811851	A	21-05-1974	US 3900303 A	19-08-1975
			BE 801907 A1	05-11-1973
			DE 2334101 A1	24-01-1974
			FR 2190746 A1	01-02-1974
			GB 1431073 A	07-04-1976
			GB 1431072 A	07-04-1976
			JP 50018512 A	27-02-1975
			NL 7309370 A	08-01-1974
			US 3963503 A	15-06-1976
DE 2334101	A	24-01-1974	US 3900303 A	19-08-1975
			US 3811851 A	21-05-1974
			BE 801907 A1	05-11-1973
			DE 2334101 A1	24-01-1974
			FR 2190746 A1	01-02-1974
			GB 1431073 A	07-04-1976
			GB 1431072 A	07-04-1976
			JP 50018512 A	27-02-1975
			NL 7309370 A	08-01-1974
			US 3963503 A	15-06-1976
US 5096814	A	17-03-1992	DE 3410650 A1	03-10-1985
			AT 63946 T	15-06-1991
			AU 584322 B2	25-05-1989
			AU 3974585 A	26-09-1985
			BR 8501315 A	19-11-1985
			CA 1265080 A1	30-01-1990
			CN 85101549 A ,B	31-01-1987
			DE 3582942 D1	04-07-1991
			EP 0155669 A2	25-09-1985
			FI 851050 A ,B,	24-09-1985
			JP 1716578 C	14-12-1992
			JP 3063355 B	30-09-1991
			JP 60256380 A	18-12-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

CT/CH2004/000377

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C03C11/00 C03C14/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03C B01D C02F C03B

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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 17 268 A (HERMSDORFER INST FUER TECH KER) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1, 10
A	US 3 811 851 A (MAC KENZIE J) 21. Mai 1974 (1974-05-21) Spalte 3, Zeile 25 - Spalte 6, Zeile 49; Ansprüche	1, 6, 7, 31, 33
A	& DE 23 34 101 A (UNIV CALIFORNIA) 24. Januar 1974 (1974-01-24) in der Anmeldung erwähnt	1, 6, 7, 31, 33
A	US 5 096 814 A (AIVASIDIS ALEXANDER ET AL) 17. März 1992 (1992-03-17)	



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

15. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/09/2004

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

Plaka, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2004/000377

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19817268	A	21-10-1999	DE 19817268 A1	21-10-1999
US 3811851	A	21-05-1974	US 3900303 A	19-08-1975
			BE 801907 A1	05-11-1973
			DE 2334101 A1	24-01-1974
			FR 2190746 A1	01-02-1974
			GB 1431073 A	07-04-1976
			GB 1431072 A	07-04-1976
			JP 50018512 A	27-02-1975
			NL 7309370 A	08-01-1974
			US 3963503 A	15-06-1976
DE 2334101	A	24-01-1974	US 3900303 A	19-08-1975
			US 3811851 A	21-05-1974
			BE 801907 A1	05-11-1973
			DE 2334101 A1	24-01-1974
			FR 2190746 A1	01-02-1974
			GB 1431073 A	07-04-1976
			GB 1431072 A	07-04-1976
			JP 50018512 A	27-02-1975
			NL 7309370 A	08-01-1974
			US 3963503 A	15-06-1976
US 5096814	A	17-03-1992	DE 3410650 A1	03-10-1985
			AT 63946 T	15-06-1991
			AU 584322 B2	25-05-1989
			AU 3974585 A	26-09-1985
			BR 8501315 A	19-11-1985
			CA 1265080 A1	30-01-1990
			CN 85101549 A ,B	31-01-1987
			DE 3582942 D1	04-07-1991
			EP 0155669 A2	25-09-1985
			FI 851050 A ,B,	24-09-1985
			JP 1716578 C	14-12-1992
			JP 3063355 B	30-09-1991
			JP 60256380 A	18-12-1985