

Verfahren und Zusammensetzung zur Wasserreinigung und Schlammentwässerung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Zusammensetzung zur Reinigung von Wasser oder Entwässerung von Schlamm.

10

Zur Abwasserreinigung und Schlammentwässerung wird häufig ein als Flockung bezeichnetes Verfahren verwendet. Hierbei werden suspendierte und kolloidale Teilchen unter Einsatz von Flockungs- und Flockungshilfsmitteln in größere Teilchenverbände überführt, die als „Flocken“ bezeichnet werden. Diese Flocken können aufgrund ihrer Größe und Dichte durch mechanische Verfahren, wie Sedimentation oder Filtration, auf einfache Weise von dem Wasser abgetrennt werden.

15

Als Flockungsmittel werden überwiegend Calciumcarbonat bzw. Kalkmilch ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Eisen(III)salze und Aluminiumsalze eingesetzt. Diese lagern sich aufgrund ihrer positiven elektrischen Ladung an die meist negativ geladenen suspendierten oder kolloidalen Teilchen an. Dies führt zu einer Entstabilisierung der Teilchen und aufgrund der verringerten elektrostatischen Abstoßung zwischen den Teilchen zu einer Zusammenlagerung zu größeren Verbänden (Koagulation). Zudem schließen die bei mittleren pH-Werten ausfallenden Eisen- bzw. Aluminiumhydroxide suspendierte oder kolloidale Partikel in die entstehenden Flocken ein und tragen auf diese Weise zu einer effektiven Flockung bei.

20

Um die unter Einfluss des Flockungsmittels gebildeten größeren Teilchenverbände (Mikroflocken) zu vergrößern, werden üblicherweise Flockungshilfsmittel, wie synthetische Polymere (z.B. Polyacrylamid) oder natürliche Polymere (z.B. Stärkederivate), zugesetzt. Diese bewirken über ionische oder polare Wechselwirkungen eine als „Flockulation“ bezeichnete Zusammenballung der gebildeten Mikroflocken zu mechanisch abtrennbaren Makroflocken.

30

Neben den Flockungs- und Flockungshilfsmitteln ist auch der Einsatz von Adsorptionsmitteln, wie Aktivkohle, bekannt. Adsorptionsmittel weisen aufgrund ihrer

35

Porosität eine sehr große (innere) Oberfläche auf, an welche sich Fremd- oder Schadstoffe, wie organische Verbindungen oder Metallionen, anlagern und dadurch in eine mechanisch abtrennbare Form überführt werden.

- 5 Im Zusammenhang mit der Reinigung von Wasser ist aus der EP 1 974 807 A1 und der WO 2008/113839 A1 ein spezielles, als oberflächenbehandeltes natürliches Calciumcarbonat (SRCC; surface-reacted natural calcium carbonate) bezeichnetes Material bekannt. Dieses wird hergestellt durch Umsetzen eines natürlichen Calciumcarbonats (z.B. Kalzit) mit einer Säure (z.B. Salzsäure) und Kohlendioxid.
- 10 Das SRCC kann, vorzugsweise in Kombination mit Aktivkohle, zur Entfernung von organischen Verbindungen (z.B. endokrin wirksamen organischen Verbindungen) oder anorganischen Verbindungen (z.B. Schwermetallen) aus wässrigen Medien verwendet werden. Ferner ist aus der WO 2008/113840 A1 bekannt, dass das genannte SRCC zusammen mit Flockungs(hilfs)mitteln, wie synthetischen
- 15 Polymeren (z.B. Polyacrylamid) oder natürlichen Polymeren (z.B. Stärke) zur Reinigung von Wasser eingesetzt werden kann.

- Des Weiteren offenbart die EP 2 011 766 A1 die Verwendung des genannten SRCC in Kombination mit einem hydrophoben Adsorptionsmittel zur Wasserbehandlung.
- 20 Als hydrophobes Adsorptionsmittel kann Talk, hydrophobisiertes Calciumcarbonat, hydrophobisierter Bentonit, hydrophobisiertes Kaolinit oder hydrophobisiertes Glas verwendet werden. Zusätzlich kann nach Zugabe des SRCC und des hydrophoben Adsorptionsmittels gegebenenfalls ein polymeres Flockungs(hilfs)mittel (z.B. Polyacrylamid oder Stärke) zu dem zu reinigenden Wasser gegeben werden.

- 25 Bei den bekannten auf Flockung beruhenden Verfahren zur Wasserreinigung oder Schlammentwässerung ist die Flockenbildung und damit die Entfernung von suspendierten oder kolloidalen Partikeln (Teilchen) jedoch nach wie vor verbesserungsfähig. Auch die gleichzeitige Entfernung von suspendierten und
- 30 kolloidalen Partikeln und gelösten organischen oder anorganischen Fremd- bzw. Schadstoffen (z.B. Schwermetallen und aromatischen Kohlenwasserstoffen) ist oft unbefriedigend. Zudem ist die Verwendung eines Adsorptionsmittels zur Entfernung der genannten unerwünschten organischen oder anorganischen Fremd- bzw. Schadstoffe häufig mit dem Nachteil verbunden, dass diese nach dem
- 35 Adsorptionprozess aufgrund ihres fein verteilten Zustands nur schwer entfernbar

sind. Des Weiteren werden als Flockungshilfsmittel in aller Regel Polyacrylamide eingesetzt, die jedoch biologisch äußerst schwer abbaubar sind und eine hohe aquatische Toxizität aufweisen. Aus diesem Grund besteht ein großes Interesse an effektiven Flockungsverfahren, die ohne ökologisch bedenkliche Polyacrylamide auskommen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit welchem auf einfache und effiziente Weise suspendierte oder kolloidale Partikel sowie gelöste organische und anorganische Fremd- bzw. Schadstoffe aus einem zu reinigenden Wasser entfernt werden können oder mit welchem ein zu entwässernder Schlamm unter gleichzeitiger Bindung von Fremd- bzw. Schadstoffen unter Erhaltung eines möglichst hohen Trockensubstanzgehalt entwässert werden kann. Ferner soll das Verfahren auch unter Einsatz von gut biologisch abbaubaren Polymeren betrieben werden können.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen 1, 12 und 14 angegebene technische Lehre gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Reinigung von Wasser und zur Entwässerung von Schlamm, das folgende Schritte umfasst:

(a) Inkontaktbringen eines oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats, eines natürlichen Bentonits und eines anionischen Polymers mit dem Wasser oder dem Schlamm, wobei durch Zusammenlagerung von in dem Wasser oder dem Schlamm enthaltenen partikulären Stoffen Flocken gebildet werden, und

(b) Abtrennen der gebildeten Flocken, um gereinigtes Wasser zu erhalten oder Abtrennen von Wasser, um einen entwässerten Schlamm zu erhalten.

Das erfindungsgemäß einsetzbare oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat ist ein Reaktionsprodukt eines natürlichen Calciumcarbonats mit einer Säure und Kohlendioxid, das *in situ* durch die Säurebehandlung gebildet wird

und/oder von außen zugeführt wird, und wird hergestellt als wässrige Suspension mit einem pH-Wert, gemessen bei 20 °C, von mehr als 6.0.

Es wurde überraschend gefunden, dass die Verwendung einer Kombination eines
5 oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats, eines natürlichen Bentonits und eines anionischen Polymers zu einer hervorragenden Reinigung von Wasser und einer ausgezeichneten Entwässerung von Schlamm führt. Bei Verwendung der genannten Kombination werden große Flocken gebildet, die gut sedimentieren. Die Flocken sind zudem ausreichend stabil, so dass diese auf einfache Weise
10 mechanisch abgetrennt werden können. Ferner können gleichzeitig mit den suspendierten und kolloidalen partikulären Stoffen auch gelöste Fremd- bzw. Schadstoffe, wie beispielsweise Metalle, abgetrennt werden.

Des Weiteren ist das erfindungsgemäße Verfahren auch dann ohne nennenswerte
15 Leistungseinschränkungen funktionsfähig, wenn ein natürliches anionisches Polymer anstelle der gegenwärtig überwiegend als Flockungshilfsmittel eingesetzten, ökologisch bedenklichen Polyacrylamide verwendet wird. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die in vorliegender Erfindung eingesetzten Chemikalien, d.h. das Calciumcarbonat, der Bentonit und das Polymer, allesamt kostengünstig
20 und einfach handhabbar sind, wodurch ein kostengünstiges und einfaches Verfahren zur Wasserreinigung oder Schlammentwässerung bereitgestellt werden kann.

In dem Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst ein
25 oberflächenbehandeltes natürliches Calciumcarbonat, wie vorstehend definiert, ein natürlicher Bentonit und ein anionisches Polymer mit dem Wasser oder dem Schlamm in Kontakt gebracht. Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte „Wasser“, das gereinigt werden soll, kann ein Betriebs-, Trink- oder Abwasser sein. Der hierin verwendete Begriff „Betriebswasser“ bezieht sich auf Wasser, das einer
30 bestimmten technischen, gewerblichen, landwirtschaftlichen oder hauswirtschaftlichen Anwendung dient. Im Gegensatz zu Trinkwasser wird für Betriebswasser in der Regel keine Trinkwasserqualität gefordert. Der hierin verwendete Begriff „Abwasser“ bezeichnet sowohl das durch Gebrauch verunreinigte Wasser, wie beispielsweise industrielles Abwasser, kommunales
35 Abwasser, Abwasser von Brauereien oder anderen Getränkeindustrien, Siebwasser

und Abwasser der Papierindustrie und landwirtschaftliches Abwasser, als auch Wasser, das Fremd- oder Schadstoffe enthält, beispielsweise von befestigten Flächen abfließendes Niederschlagswasser und Wasser aus Mülldeponien.

- 5 Der „Schlamm“, der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens entwässert werden soll, ist ein aus Flüssigkeit (meist Wasser) und suspendierten oder kolloidalen partikulären Stoffen bestehendes System. Ein Schlamm unterscheidet sich von dem gemäß vorliegender Erfindung zu reinigenden Wasser insbesondere darin, dass dieser neben den Feststoffen aus einer vergleichsweise geringe Menge an Wasser
- 10 besteht. Der zu entwässernde Schlamm umfasst vorzugsweise Klärschlämme, Rübenwasserschlämme, Sedimente aus Gewässern und Häfen, Schlämme aus geologischen Bohrungen und dem Schlitzwandbauverfahren, Papierschlämme, ölhaltige Schlämme, beispielsweise aus der Erdölgewinnung, insbesondere Ölsand, und industrielle Schlämme, beispielsweise Schlämme aus der Lebensmittelindustrie
- 15 oder Aluminiumhydroxid enthaltende Schlämme. Das Ziel des Verfahrens zur Schlammentwässerung ist der Erhalt von Schlamm mit einem möglichst hohen Trockensubstanzgehalt, unter Verwendung von weitgehend natürlichen Materialien (Bentonit, Calciumcarbonat, Derivate natürlicher Polymere wie beispielsweise Galactomannan, Chitosan oder auf Basis von Stärke und gegebenenfalls gut
- 20 biologisch abbaubare Polymere (beispielsweise Polyacrylate).

- Als oberflächenbehandeltes natürliches Calciumcarbonat wird gemäß vorliegender Erfindung ein als „surface-reacted natural calcium carbonat“ (SRCC) bezeichnetes spezielles Calciumcarbonat eingesetzt. Dieses ist unter anderem in der
- 25 Patentanmeldung EP 2 011 766 A1 beschrieben, deren Inhalt hiermit in vorliegende Anmeldung aufgenommen ist. Demnach ist das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat ein Reaktionsprodukt eines natürlichen Calciumcarbonats mit einer Säure und Kohlendioxid, das *in situ* durch die Säurebehandlung gebildet wird und/oder von außen zugeführt wird, und wobei das oberflächenbehandelte
- 30 natürliche Calciumcarbonat hergestellt wird als wässrige Suspension mit einem pH-Wert, gemessen bei 20 °C, von mehr als 6.0.

- Vorzugsweise ist das natürliche Calciumcarbonat ausgewählt aus Marmor, Kalzit, Kreide, Dolomit, Kalkstein oder Mischungen davon. Gemäß einer bevorzugten
- 35 Ausführungsform wird das natürliche Calciumcarbonat vor der Behandlung mit einer

Säure und Kohlendioxid zerkleinert. Der Zerkleinerungsschritt kann mit irgendeiner herkömmlichen Vorrichtung, wie einem dem Fachmann bekannten Mahlgerät, durchgeführt werden.

- 5 Die wässrige Suspension wird vorzugsweise durch Suspendieren des natürlichen Calciumcarbonats, das gegebenenfalls in fein verteilter Form (z.B. durch Mahlen) vorliegt, in Wasser hergestellt. Vorzugsweise weist die Aufschlämmung einen Gehalt an natürlichem Calciumcarbonat im Bereich von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das
10 Gewicht der Aufschlämmung, auf.

- In einem nächsten Schritt wird die Säure zu der wässrigen Suspension, welche das natürliche Calciumcarbonat enthält, zugegeben. Alternativ ist es auch möglich, die Säure vor dem Suspendieren des natürlichen Calciumcarbonats zu dem Wasser zu
15 geben. Vorzugsweise weist die Säure einen pK_s bei 25 °C von 2,5 oder weniger auf. Falls der pK_s bei 25 °C kleiner gleich 0 ist, ist die Säure vorzugsweise ausgewählt aus Schwefelsäure (H_2SO_4), Salzsäure (HCl) oder Mischungen davon. Falls der pK_s bei 25 °C im Bereich von 0 bis 2,5 liegt, ist die Säure vorzugsweise ausgewählt aus Schweflige Säure (H_2SO_3), einfach deprotonierter Schwefelsäure (HSO_4^-),
20 Phosphorsäure (H_3PO_4), Oxalsäure ($HOC(O)C(O)OH$) oder Mischungen davon. Die Säure(n) kann (können) als konzentrierte Lösung oder verdünnte Lösung zugegeben werden. Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis der Säure zu dem natürlichen Calciumcarbonat 0,05 bis 4, bevorzugt 0,1 bis 2.

- 25 Als nächstes wird das natürliche Calciumcarbonat mit Kohlendioxid behandelt. Das Kohlendioxid kann *in situ* durch die Säurebehandlung gebildet werden und/oder von außen zugeführt werden. Falls eine starke Säure, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, für die Säurebehandlung des natürlichen Calciumcarbonats verwendet wird, wird das Kohlendioxid automatisch gebildet. In diesem Fall erfolgen die
30 Säurebehandlung und die Behandlung mit Kohlendioxid gleichzeitig. Es ist auch möglich, zunächst die Säurebehandlung durchzuführen, beispielsweise mit einer mittelstarken Säure mit einem pK_s im Bereich von 0 bis 2,5, gefolgt von einer Behandlung mit von außen zugeführtem Kohlendioxid. Ferner können der Säurebehandlungsschritt und/oder der Kohlendioxidbehandlungsschritt auch
35 wenigstens einmal, insbesondere mehrmals, wiederholt werden.

Vorzugsweise ist die Konzentration von gasförmigem Kohlendioxid in der Suspension, bezogen auf das Volumen, so, dass das Verhältnis (Volumen der Suspension):(Volumen von gasförmigem CO₂) 1:0,05 bis 1:20, bevorzugter 1:0,05
5 bis 1:5 beträgt.

Wie oben erwähnt, ist das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat hergestellt als wässrige Suspension mit einem pH-Wert, gemessen bei 20 °C, von mehr als 6,0. Das heißt, dass das mit einer Säure und Kohlendioxid reagierte
10 Calciumcarbonat in Form einer Suspension mit einem pH-Wert, gemessen bei 20 °C, von mehr als 6,0 bereitgestellt wird. Das bereitgestellte oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat muss in dem erfindungsgemäßen Verfahren freilich nicht in Form einer solchen Suspension eingesetzt werden, es kann nach weiteren Schritten vielmehr in irgendeiner anderen geeigneten Form, beispielsweise in Form
15 eines Pulvers, eingesetzt werden.

Der pH-Wert, gemessen bei 20 °C, erreicht nach der Säurebehandlung und der Kohlendioxidbehandlung naturgemäß einen Wert von mehr als 6,0, vorzugsweise mehr als 6,5, bevorzugter mehr als 7,0, besonders bevorzugt mehr als 7,5, wodurch
20 das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat als wässrige Suspension mit einem pH-Wert, gemessen bei 20 °C, von mehr als 6,0, vorzugsweise mehr als 6,5, bevorzugt mehr als 7,0, besonders bevorzugt mehr als 7,5, bereitgestellt wird. Wenn die wässrige Suspension das Gleichgewicht erreichen kann, beträgt der pH-Wert mehr als 7.

25 Ein pH-Wert von mehr als 6,0 kann ohne Zugabe einer Base eingestellt werden, wenn das Rühren der wässrigen Suspension für eine ausreichende Zeitspanne, vorzugsweise 1 bis 10 Stunden, bevorzugter 1 bis 5 Stunden, fortgeführt wird. Alternativ kann der pH-Wert der wässrigen Suspension vor dem Erreichen des Gleichgewichts, was bei einem pH-Wert von mehr als 7 der Fall ist, auf einen Wert
30 mehr als 6 erhöht werden, indem nach der Kohlendioxidbehandlung eine Base zugegeben wird. Hierzu kann irgendeine herkömmliche Base, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, verwendet werden. Der Anstieg des pH-Werts auf einen Wert von mehr als 6,0 nach Behandlung mit einer Säure und Kohlendioxid ist erforderlich,
35 um das in vorliegender Erfindung eingesetzte oberflächenbehandelte natürliche

Calciumcarbonat mit vorteilhaften Eigenschaften hinsichtlich Adsorption und Flockung bereitzustellen.

Mit den oben beschriebenen Verfahrensschritten, d.h. Säurebehandlung, Behandlung mit Kohlendioxid und pH-Einstellung, wird ein oberflächenbehandeltes natürliches Calciumcarbonat erhalten, das in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann. Weitere Einzelheiten bezüglich der Herstellung des oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats sind in der WO 00/39222 A1 und der US 2004/0020410 A1 offenbart, deren Inhalte hiermit in die vorliegende Anmeldung aufgenommen sind.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens zur Herstellung des oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats, wird das natürliche Calciumcarbonat mit der Säure und/oder dem Kohlendioxid in Gegenwart wenigstens einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikat, Siliciumdioxid, Aluminiumhydroxid, Erdalkalialuminat, sowie beispielsweise Natrium- oder Kaliumaluminat, Magnesiumoxid oder Mischungen davon, zur Reaktion gebracht. Vorzugsweise ist das wenigstens eine Silikat ausgewählt aus einem Aluminiumsilikat, einem Calciumsilikat, einem weiteren Erdalkalisilikat oder einem Alkalisilikat. Diese Komponenten können zu einer wässrigen Suspension, welche das natürliche Calciumcarbonat umfasst, zugegeben werden bevor die Säure und/oder das Kohlendioxid zugegeben werden. Alternativ kann (können) die Silikat- und/oder Siliciumdioxid- und/oder Aluminiumhydroxid- und/oder Alkali- oder Erdalkalialuminat- und/oder Magnesiumoxidkomponente(n) zu der wässrigen Suspension von natürlichem Calciumcarbonat gegeben werden, obschon die Reaktion von natürlichem Calciumcarbonat mit einer Säure und Kohlendioxid bereits begonnen hat. Weitere Einzelheiten bezüglich der Herstellung des oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats in Gegenwart wenigstens einer Silikat- und/oder Siliciumdioxid- und/oder Aluminiumhydroxid- und/oder Erdalkalialuminat-Komponente sind in der WO 2004/083316 offenbart, deren Inhalt hiermit in der vorliegenden Erfindung eingeschlossen ist.

Vorzugsweise weist das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat eine spezifische Oberfläche von 5 bis 200 m²/g, bevorzugter von 20 bis 80 m²/g und

besonders bevorzugt von 30 bis 60 m²/g, gemessen unter Verwendung von Stickstoff und des BET-Verfahrens gemäß ISO 9277, auf.

Des Weiteren ist es bevorzugt, dass das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat einen gewichtsmittleren Korndurchmesser, d₅₀, von 0,1 bis 50 µm, bevorzugt von 0,5 bis 25 µm und besonders bevorzugt von 0,7 bis 7 µm, gemessen gemäß dem Sedimentationsverfahren, auf. Das Sedimentationsverfahren ist eine Analyse des Sedimentationsverhaltens in einem gravimetrischen Feld. Für die Messung des gewichtsmittleren Korndurchmessers wird gemäß vorliegender Erfindung ein SedigraphTM 5100 von Microtronics verwendet. Das Verfahren und das Gerät sind einem Fachmann bekannt und werden herkömmlich verwendet, um die Korngröße von Füllstoffen und Pigmenten zu bestimmen. Die Messung erfolgt in einer wässrigen Lösung von 0,1 Gew.-% Na₄P₂O₇. Die Proben werden unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeitsrührers und Ultraschall dispergiert.

Das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat weist vorzugsweise eine spezifische BET-Oberfläche im Bereich von 15 bis 200 m²/g und einen gewichtsmittleren Korndurchmesser im Bereich von 0,1 bis 50 µm auf. Besonders bevorzugt betragen die spezifische BET-Oberfläche 20 bis 80 m²/g und der gewichtsmittlere Korndurchmesser 0,5 bis 25 µm. Am meisten bevorzugt liegen die spezifische BET-Oberfläche im Bereich von 30 bis 60 m²/g und der gewichtsmittlere Korndurchmesser im Bereich von 0,7 bis 7 µm.

Überdies weist das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat vorzugsweise eine Intra-Teilchenporosität von 20 bis 40 Vol.-%, gemessen mittels Quecksilberporosimetrie, auf. Zur Messung der Intra-Teilchenporosität werden gemäß vorliegender Erfindung zunächst aus Suspensionen des oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats Tabletten gemacht. Die Tabletten werden gebildet durch Anlegen eines mehrstündigen konstanten Drucks an die Suspension/Aufschlämmung, so dass Wasser durch Filtration durch eine 0,025 µm dünne Filtermembran freigesetzt wird, wodurch eine verdichtete Tablette erhalten wird. Die Tabletten werden dann aus dem Gerät entnommen und in einem Ofen bei 80 °C für 24 Stunden getrocknet.

Nach dem Trocknen werden einzelne Teile jeder Tablette mittels Quecksilberporosimetrie hinsichtlich Porosität und Porengrößenverteilung unter Verwendung eines Mikromeritics Autopore IV Quecksilberporosimeters charakterisiert. Der maximal angelegte Quecksilberdruck beträgt dabei 414 MPa, entsprechend einem Laplace-Porendurchmesser von 0,004 μm . Die Quecksilbereindringungsmessungen wurden um die Komprimierung von Quecksilber, der Ausdehnung des Penetrometers und der Komprimierbarkeit der Festphase der Probe korrigiert. Nähere Einzelheiten des Messverfahrens sind in Transport in Porous Media 61(3): 239-259, 2006, beschrieben.

10

Die durch das oben beschriebene Verfahren erhaltene wässrige Suspension des oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats kann als solche zu dem Wasser bzw. dem Schlamm gegeben werden. Alternativ kann die wässrige Suspension getrocknet werden und das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat in einer festen Form, beispielsweise als Pulver oder Granalien, mit dem Wasser bzw. dem Schlamm in Kontakt gebracht werden.

15

Die wässrige Suspension kann vor dem Inkontaktbringen auch verändert werden, beispielsweise durch Einstellen des pH-Werts auf einen für die Flockung geeigneten Wert. Ferner kann die wässrige Suspension auch Bestandteil einer flüssigen Zusammensetzung sein, die den natürlichen Bentonit und/oder das anionische Polymer umfasst. Ferner kann das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat als Suspension aufbewahrt werden. Gegebenenfalls ist hierfür zusätzlich ein Dispergiermittel erforderlich. Als Dispergiermittel kann ein herkömmliches anionisches oder kationisches Dispergiermittel verwendet werden. Ein bevorzugtes Dispergiermittel ist Polyacrylsäure.

20

25

Das oben beschriebene oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat dient in vorliegender Erfindung der Entstabilisierung von suspendierten oder kolloidalen partikulären Stoffen durch Ladungsaustausch, wodurch die partikulären Stoffe zu größeren Einheiten koagulieren. Es wirkt auch als Adsorptionsmittel und wirkt bei der Flockulation, d.h. der Bildung von Makroflocken durch Zusammenballung von Mikroflocken, mit.

30

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ferner ein natürlicher Bentonit eingesetzt. Dieser dient der Flockung von suspendierten oder kolloidalen Partikeln und der Adsorption von Fremd- bzw. Schadstoffen. Ein „Bentonit“ im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet insbesondere ein Gestein mit einem Gehalt des
5 Tonminerals Montmorillonit von wenigstens 50 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 60 Gew.-%, insbesondere mehr als 70 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 80 Gew.-%. Bevorzugte Bentonite schließen Calciumbentonit und Natriumbentonit ein. Der hierin verwendete Begriff „natürlich“ bezieht sich auf einen Gegenstand, der in der Natur vorkommt. Ein hydrophobisierter Bentonit ist demzufolge kein natürlicher
10 Bentonit im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Der natürliche Bentonit kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein neutraler oder alkalischer natürlicher Bentonit sein. Vorzugsweise ist der natürliche Bentonit ein neutraler, natürlicher Bentonit. Unter einem neutralen, natürlichen Bentonit wird
15 ein smektitisches Schichtsilikat verstanden, bei welchem eine Suspension von 2 g/10 ml in Wasser einen pH-Wert von 6,0 bis 8,0, vorzugsweise von 6,5 bis 7,5, aufweist. Ein alkalischer, natürlicher Bentonit ist demgegenüber ein natürlicher Bentonit, bei welchem eine Suspension von 2 g/10 ml in Wasser einen pH-Wert von mehr als 8,0, vorzugsweise von 9,0 bis 12,0, aufweist.

20

Das anionische Polymer, das zusätzlich zu dem oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonat und dem natürlichen Bentonit in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, weist typischerweise eine massegemittelte Molekülmasse von wenigstens 10^4 g/mol, vorzugsweise 10^4 bis 10^8 g/mol und
25 besonders bevorzugt 10^6 bis 10^7 g/mol auf. Der hierin verwendete Begriff „anionisch“ bezieht sich auf ein Polymer mit einer negativen Gesamtladung. Das anionische Polymer dient der Flockung von in dem Wasser oder –Schlamm enthaltenen suspendierten oder kolloidalen Partikeln.

30 Das anionische Polymer kann sowohl ein synthetisches als auch ein natürliches Polymer sein. Beispiele für geeignete synthetische Polymere sind negativ geladene Polyelektrolyte, die auf Polyacrylaten oder Polyethylenimininen basieren und Mischungen davon. Polyacrylamide, insbesondere kationische Polyacrylamide, werden vorzugsweise nicht eingesetzt. Geeignete natürliche anionische Polymere

sind beispielsweise anionisierte Stärke, Alginat und Mischungen davon. Als besonders vorteilhaft hat sich anionische Stärke erwiesen.

Das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat wird mit dem Wasser vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 0,02 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers, beziehungsweise mit dem Schlamm vorzugsweise in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schlamms, in Kontakt gebracht.

10

Der natürliche Bentonit wird mit dem Wasser vorzugsweise in einer Menge von 0,0001 bis 0,01 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,0005 bis 0,002 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers, beziehungsweise mit dem Schlamm vorzugsweise in einer Menge von 0,0005 bis 5,0 Gew.-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schlamms, in Kontakt gebracht.

15

Das anionische Polymer wird mit dem Wasser bzw. dem Schlamm vorzugsweise in einer Menge von 1×10^{-5} bis 1×10^{-3} Gew.-% (0,1 bis 10 ppm) und besonders bevorzugt in einer Menge von $0,5 \times 10^{-5}$ bis $2,0 \times 10^{-4}$ Gew.-% (0,05 bis 2,0 ppm), bezogen auf das Gewicht des Wassers bzw. des Schlamms, in Kontakt gebracht.

20

Teil der Erfindung sind insbesondere auch Kombinationen der vorstehend und im Folgenden genannten bevorzugten und besonders bevorzugten Ausführungsformen.

25

Erfindungsgemäß können das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat, der natürliche Bentonit und das anionische Polymer jeweils getrennt voneinander in einer beliebigen Reihenfolge mit dem Wasser oder dem Schlamm in Kontakt gebracht werden. Es ist auch möglich, das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat vereinigt mit dem natürlichen Bentonit und getrennt davon das anionische Polymer in beliebiger Reihenfolge zuzugeben. Auch eine Zugabe des natürlichen Bentonits vereinigt mit dem anionischen Polymer, vorzugsweise beide als Pulver, und getrennt davon eine Zugabe des oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats ist denkbar. Vorzugsweise werden das

30

35

oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat, der natürliche Bentonit und das anionische Polymer jedoch getrennt mit dem Wasser oder dem Schlamm in Kontakt gebracht.

- 5 Das Inkontaktbringen des oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats, des natürlichen Bentonits und des anionischen Polymers erfolgt auf konventionelle Art und Weise, beispielsweise durch Zugießen bzw. -schütten oder Einspritzen. Vorzugsweise erfolgt das Inkontaktbringen unter Mischen, da eine schnelle Einmischung den Flockungserfolg positiv beeinflusst.

10

- Unter dem Einfluss des oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats, des natürlichen Bentonits und des anionischen Polymers lagern sich partikuläre Stoffe, die in dem Wasser bzw. dem Schlamm enthalten sind, zu Flocken zusammen. Unter dem Begriff „Flocken“ sind größere Aggregate von partikulären Stoffen zu verstehen. Diese bilden sich durch Flockulation aus Mikroflocculen, die wiederum durch Koagulation suspendierter oder kolloidaler partikulärer Stoffe entstehen. Der hierin verwendete Begriff „partikuläre Stoffe“ umfasst kolloidale Partikel, die einen Partikeldurchmesser von weniger als 1 µm aufweisen und suspendierte Partikel, die einen Partikeldurchmesser von mehr als 1 µm aufweisen. Suspendierte Partikel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind demnach auch grössere Schweb- oder Trübstoffe.

15
20

- Die Geschwindigkeit und das Maß der Flockenbildung können durch Mischen erhöht werden. Demzufolge erfolgt die Flockenbildung vorzugsweise unter Mischen. Ein zu hoher Energieeintrag, beispielsweise eine zu hohe Rührgeschwindigkeit bzw. Rührleistung, kann jedoch zu hohen Scherkräften führen, welche eine Zerstörung der sich bildenden Flocken bewirken. Dies kann, wie dem Fachmann bekannt, beispielsweise durch Verwendung von zwei oder mehreren Flockungsreaktoren mit abnehmender Rührleistung vermieden werden.

25
30

- Ferner beträgt der pH-Wert des Wasser oder des Schlamms nach Inkontaktbringen mit dem oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonat, dem natürlichen Bentonit und dem anionischen Polymer vorzugsweise 3,0 bis 12,0, bevorzugter 5,0 bis 10,0 und besonders bevorzugt 6,5 bis 9,5. Ein geeigneter pH-Wert wirkt sich positiv auf die Flockung aus und kann durch einen Fachmann leicht bestimmt

35

werden. Falls erforderlich, kann ein gewünschter pH-Wert durch Zugabe einer herkömmlichen Säure, wie Salzsäure und/oder einer herkömmlichen Base, wie Natriumhydroxid, eingestellt werden.

- 5 In dem Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die gebildeten Flocken abgetrennt, um gereinigtes Wasser zu erhalten oder Wasser abgetrennt, um einen entwässerten Schlamm zu erhalten. Zur Abtrennung können herkömmliche Verfahren zur Flüssig/Fest-Trennung, wie Filtration, Sedimentation, Zentrifugation, Dekantation oder Flotation, verwendet werden.

10

- Im Falle der Reinigung von Wasser wird gereinigtes Wasser und ein als Flockungsschlamm bezeichneter Rückstand erhalten. Dieser kann durch das erfindungsgemäße Verfahren weiter entwässert, unter Verwendung von Schlammeindickern eingedickt werden oder anderen Behandlungen unterzogen werden. Bei der Entwässerung von Schlamm werden beispielsweise Feststoffe, Schadstoffe, Metalle, organische suspendierte Anteile und gelöste organische Stoffe in gebundener Form als entwässerter Schlamm von Wasser abgetrennt. Der abgetrennte Schlamm kann, falls erforderlich, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren weiter entwässert werden. Aufgrund des erhöhten Feststoffanteils kann der erhaltene entwässerte Schlamm, je nach Zusammensetzung (insbesondere toxischen Stoffen), für verschiedene Anwendungen verwendet werden. Ölschlammhaltiges Wasser beispielsweise kann von Feststoffen, Metallen und organischen gelösten oder nichtlöslichen Stoffen gereinigt werden. Der abgetrennte Schlamm kann weiterhin mit dem erfindungsgemäßen Verfahren entwässert werden, wobei die Schadstoffe im Schlamm gebunden werden.
- 15
- 20
- 25

- Der aus der Reinigung von Wasser erhaltene Flockungsschlamm und der aus der Entwässerung von Schlamm erhaltene entwässerte Schlamm enthalten alle in der Flockung entfernten Wasser- bzw. Schlamminhaltsstoffe, den Zusatz an oberflächenbehandeltem natürlichen Calciumcarbonat, natürlichem Bentonit und anionischem Polymer und gegebenenfalls weitere feste Wasser- bzw. Schlammkomponenten, die im Wasser bzw. Schlamm enthalten waren und durch das Abtrennen im Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens ebenfalls abgetrennt wurden.
- 30

35

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht nicht nur die effektive Entfernung von suspendierten und kolloidalen partikulären Stoffen, wie Trübstoffen, aus Wasser und Schlamm, es können auch (Schwer)metalle, Mikroorganismen (Bakterien, Pilze, Protozoen, Viren) und gelöste organische Stoffe, wie Farbstoffe, Tannine, Huminsäure, Phenol und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, entfernt werden. Als (Schwer)metalle, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren entfernt werden können, sind insbesondere Eisen, Mangan, Cadmium, Blei, Chrom, Nickel und Kupfer zu nennen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann folglich in einer Vielzahl von Anwendungen zum Einsatz kommen.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung zur Reinigung von Wasser oder zur Entwässerung von Schlamm, umfassend ein oben beschriebenes oberflächenbehandeltes natürliches Calciumcarbonat, einen oben beschriebenen natürlichen Bentonit und ein oben beschriebenes anionisches Polymer.

15

Das Gewichtsverhältnis des oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats und des natürlichen Bentonits liegt im Bereich von 1:99 bis 99:1, vorzugsweise im Bereich von 50:50 bis 99:1, bevorzugter im Bereich von 70:30 bis 95:5 und besonders bevorzugt im Bereich von 80:20 bis 90:10. Falls die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Reinigung von Wasser bestimmt ist, liegt das Gewichtsverhältnis des oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats und des anionischen Polymers vorzugsweise im Bereich von 97:3 bis 99,98:0,02, bevorzugter im Bereich von 99,1:0,9 bis 99,9:0,1 und besonders bevorzugt im Bereich von 99,5:0,5 bis 99,8:0,2. Bei der Verwendung zur Entwässerung von Schlamm liegt das Gewichtsverhältnis des oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats und des anionischen Polymers vorzugsweise im Bereich von 98:2 bis 99,999:0,001, bevorzugter im Bereich von 99:1 bis 99,995:0,005 und besonders bevorzugt im Bereich von 99,9:0,1 bis 99,99:0,01.

30

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann in flüssiger oder fester Form vorliegen. Flüssige Formen schließen wässrige Suspensionen, Dispersionen oder Emulsionen ein. Feste Formen sind beispielsweise Pulver, Granalien und Tabletten. Vorzugsweise ist die Zusammensetzung eine wässrige Suspension oder ein Pulver.

35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats in Kombination mit dem natürlichen Bentonit und dem anionischen Polymer zur Reinigung von Wasser oder zur Entwässerung von Schlamm.

5

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zur Reinigung von Wasser oder zur Entwässerung von Schlamm die oben beschriebene erfindungsgemäße Zusammensetzung verwendet.

10 Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

BEISPIELE

Beispiel 1

15 Entwässerung von Schlamm aus der Zuckerrübenwäsche

In diesem Beispiel wurde das Flockungsvermögen des in vorliegender Erfindung verwendeten oberflächenbehandelten Calciumcarbonats, natürlichen Bentonits und anionischen Polymers untersucht. Hierzu wurden die in untenstehender Tabelle 1
20 gezeigten Flockungskomponenten verwendet.

Tabelle 1. Menge und Art der verwendeten Flockungskomponenten

	Nr. 1 (Kon- trolle)	Nr. 2 (Erfin- dung)	Nr. 3 (Verg leich)	Nr. 4 (Verg leich)	Nr. 5 (Verg leich)	Nr. 6 (Erfin- dung)	Nr. 7 (Ver- gleich)
Oberfl.-beh. CaCO_3 (g/l) ¹	-	0,45	-	0,50	0,45	0,45	0,45
Natürl. CaCO_3 (g/l) ²	-	-	0,45	-	-	-	-
Ca-Bentonit (g/l) ³	-	0,05	0,05	-	-	0,05	-
Hydrophober Bentonit (g/l) ⁴	-	-	-	-	0,05	-	0,05
Anion. Polymer (0,05%- Lsg.) (ml/l) ⁵	-	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-
Anion. Stärke (0,05%-Lsg.) (ml/l) ⁶	-	-	-	-	-	0,2	0,2

25 1: MCC R 450 ME (Omya AG)

- 2: CaCO_3 , gefällt, (Firma Merk), nicht oberflächenbehandelt im Sinne der Anmeldung
- 3: TERRANA (Süd-Chemie AG)
- 4: Tixogel VP (Rockwood Additives Ltd.)
- 5: Sedipur AF 203 (anionisches Polyacrylat) (BASF)
- 5 6: Südflock A1/S (anionische Stärke) (Süd-Chemie AG)

Die Mengen beziehen sich auf die zu entwässernde Schlammprobe. So stehen 0,45 g/l für 0,45 g Komponente pro 1 l zu entwässerndem Schlamm, was bei einer Ansatzgröße von 200 ml zu entwässerndem Schlamm 0,09 g Komponente entspricht

- 10 Das Calciumcarbonat, der Bentonit und das anionische Polymer wurden nacheinander unter Rühren zu 200 ml der zu entwässernden Probe des Zuckerrübenschlamm gegeben und für etwa 10 Minuten gerührt. Dann wurden die Flockung und die Sedimentation beurteilt.

- 15 Anschließend wurde die Schlammmischung filtriert und die Trübung des Filtrats, der Trockengehalt des Filterkuchens und das Entwässerungsvermögen bestimmt.

- Zur Bestimmung der Flockung, der Sedimentation, der Trübung, des Trockengehalts und der Entwässerung wurden die nachfolgend beschriebenen Messverfahren
20 verwendet.

Flockung

Die Flockung wurde wie folgt eingestuft (Bewertung der Flockengröße):

- 25 0 = keine
1 = geringe
2 = durchschnittliche
3 = große
4 = sehr große

30

Sedimentation

Die Sedimentation wurde wie folgt eingestuft (visuelle Bewertung im Vergleich der Proben zueinander):

- 35 0 = keine
1 = schlechte
2 = durchschnittliche
3 = gute

4 = sehr gute

Trübung

- Die Trübung wurde photometrisch gemäß ISO 7027 unter Verwendung eines HACH
5 2100P ISO Turbidimeters bestimmt.

Trockengehalt

Der Trockengehalt wurde gemäß DIN 38414 Teil 2 bei 105 °C gemessen.

10 Entwässerung

- Die Entwässerung wurde bestimmt, indem die Schlamm Mischung (200 ml
Schlamm und weitere Komponenten aus der Tabelle 1) in einen Faltenfilter
(Watman 595 ½) gegeben wurde und die Zeit bis kein wässriger Überstand auf dem
Schlamm im Filter mehr vorhanden war gemessen wurde. Die Einstufung (0 bis 4)
15 erfolgte wie folgt:

0 = > 120 s

1 = 90-120 s

2 = 60-90 s

20 3 = 30-60 s

4 = 0-30 s

Es wurden die in der Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse erhalten.

25 Tabelle 2. Ergebnisse zur Entwässerung von Zuckerrübenschlamm

	Nr. 1 (Kon- trolle)	Nr. 2 (Erfin- dung)	Nr. 3 (Verg leich)	Nr. 4 (Verg leich)	Nr. 5 (Verg leich)	Nr. 6 (Erfin- dung)	Nr. 7 (Ver- gleich)
Flockung	0	2-3	0	1	1	1	1
Sedimentation	0	2-3	1	2	1	1	1
Trübung (FNU)	38,6	20	35	37,3	22,1	22,6	41,5
Trockengehalt Filterkuchen	27	29,9	27,1	28,9	28,4	29,3	28,1
Entwässerung	0	3	0	1	1	2	0

Diese Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Flockungskomponenten die besten Ergebnisse erzielen, insbesondere bei der Entwässerung. Ferner liefern die erfindungsgemäßen Beispiele hervorragende Ergebnisse bezüglich der anderen Parameter.

5

Beispiel 2

Reinigung von Industrieabwasser (1)

In diesem Beispiel wurde die Eignung der Kombination des speziellen oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats in Kombination mit einem natürlichen Bentonit und einem anionischen Polymer zur Entfernung der Metalle Cadmium, Blei und Chrom aus Industrieabwasser (Abwasser aus einem metallverarbeitenden Gewerbebetrieb) untersucht.

Versuchsdurchführung: Zunächst wurden das Calciumcarbonat zusammen mit dem Bentonit in einem 200ml Becherglas mit 200 ml Abwasser gemischt und 60 sec. gerührt und dann mit dem anionischen Polymer unter weiteren Rühren versetzt. Die Rührzeit bis zur Schlammabtrennung über den Faltenfilter betrug 10 min. Die Menge und Art der in diesem Beispiel verwendeten Flockungskomponenten kann der Tabelle 1 im Beispiel 1 entnommen werden.

20

Der Rückstand der Metalle im gereinigten Abwasser wurde mittels ICP nach DIN EN ISO 11885 bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 gezeigt.

25

Tabelle 3. Ergebnisse bezüglich der Entfernung von Cadmium, Blei und Chrom aus Industrieabwasser

	Nr. 1 (Kon- trolle)	Nr. 2 (Erfin- dung)	Nr. 3 (Verg leich)	Nr. 4 (Verg leich)	Nr. 5 (Verg leich)	Nr. 6 (Erfin- dung)	Nr. 7 (Ver- gleich)
Cadmium (mg/l)	21,4	0,062	0,071	20,2	16,5	0,06	15
Blei (mg/l)	0,95	0,57	0,62	0,81	0,8	0,60	0,89
Chrom (mg/l)	650	192	199	521	345	195	315

Diese Ergebnisse zeigen die hohe Effizienz der erfindungsgemäßen Flockungskomponenten bei der Entfernung bestimmter Schwermetalle aus Abwasser.

5

Beispiel 3

Reinigung von Industrieabwasser (2)

In diesem Beispiel wurde die Eignung der Kombination des oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats, eines natürlichen Bentonits und eines anionischen
10 Polymers zur Entfernung der Metalle Nickel und Kupfer aus Industrieabwasser (Abwasser aus einem metallverarbeitenden Gewerbebetrieb) untersucht.

Versuchsdurchführung: Zunächst wurden das Calciumcarbonat zusammen mit dem Bentonit in einem 200ml Becherglas mit 200 ml Abwasser gemischt und 60 sec.
15 gerührt und dann mit dem anionischen Polymer unter weiteren Rühren versetzt. Die Rührzeit bis zur Schlammabtrennung über den Faltenfilter betrug 10 min. Die Menge und Art der in diesem Beispiel verwendeten Flockungskomponenten kann der Tabelle 1 im Beispiel 1 entnommen werden.

20 Der Rückstand der Metalle im gereinigten Abwasser wurde mittels ICP nach DIN EN ISO 11885 bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 gezeigt.

25 Tabelle 4. Ergebnisse bezüglich der Entfernung von Nickel und Kupfer aus Industrieabwasser

	Nr. 1 (Kon- trolle)	Nr. 2 (Erfin- dung)	Nr. 3 (Verg leich)	Nr. 4 (Verg leich)	Nr. 5 (Verg leich)	Nr. 6 (Erfin- dung)	Nr. 7 (Ver- gleich)
Nickel (mg/l)	180	0,1	0,1	153	23	0,1	45
Kupfer (mg/l)	26,9	5,1	5,8	7,1	5,8	5,2	2,8

Diese Ergebnisse zeigen die hohe Effizienz der erfindungsgemäßen
30 Flockungskomponenten bei der Entfernung bestimmter Schwermetalle aus Abwasser.

Beispiel 4

Reinigung von synthetischem Abwasser

- 5 In diesem Beispiel wurde die Eignung des speziellen oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats in Kombination mit einem natürlichen Bentonit und einem anionischen Polymer zur Entfernung der Metalle Eisen und Mangan aus synthetischem Abwasser (hergestellt durch Zugabe von 40 mg/l Eisenchlorid zu einer Wasserprobe aus dem Hafen Hamburg) untersucht.

10

Versuchsdurchführung: Zunächst wurden das Calciumcarbonat zusammen mit dem Bentonit in einem 200ml Becherglas mit 200 ml Abwasser gemischt und 60 sec. gerührt und dann mit dem anionischen Polymer unter weiteren Rühren versetzt. Die Rührzeit bis zur Schlammbabtrennung über den Faltenfilter betrug 10 min. Die

- 15 Menge und Art der in diesem Beispiel verwendeten Flockungskomponenten kann der Tabelle 1 im Beispiel 1 entnommen werden, wobei im vorliegenden Beispiel 4 als anionisches Polymer Nerolan AG 580 (Nerolan Wassertechnik GmbH Krefeld) in einer Menge von 1,5 mg/l verwendet wurde.

- 20 Der Rückstand der Metalle im gereinigten Abwasser wurde mittels ICP nach DIN EN ISO 11885 bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 gezeigt.

25

Tabelle 5. Ergebnisse zur Entfernung von Eisen und Mangan aus synthetischem Abwasser

	Nr. 1 (Kon- trolle)	Nr. 2 (Erfin- dung)	Nr. 3 (Verg leich)	Nr. 4 (Verg leich)	Nr. 5 (Verg leich)	Nr. 6 (Erfin- dung)	Nr. 7 (Ver- gleich)
Eisen (mg/l)	55,4	0,21	n.b.	0,74	n.b.	n.b.	n.b.
Mangan (mg/l)	7,5	0,18	n.b.	0,22	n.b.	n.b.	n.b.

n.b.= nicht bestimmt

30

Beispiel 5

Behandlung von Flusswasser aus der Niers (Trinkwasserbehandlung)

Dieses Beispiel illustriert die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur
 5 Trinkwasserbehandlung bzw. –aufbereitung. Eine Probe von Flusswasser aus der Niers wurde einer der folgenden zwei Behandlungen unterzogen und die Trübung, der Farbgrad Alpha, der pH-Wert, die Alkalität und die Oxidierbarkeit vor und nach der jeweiligen Behandlung bestimmt:

10 Behandlung 1 (Vergleich)

Zu 500 ml Niers-Flusswasser wurden 10 ppm Aluminiumsulfat und 10 ppm Poly-DADMAC (Sedipur CL 940; BTC Speciality Chemical Distribution) (kationisches Polymer) gegeben und dann filtriert.

15 Behandlung 2 (Erfindung)

Zu 500 ml Niers-Flusswasser in einem 500 ml Becherglas wurden 0,1 g/l aktiviertes Calciumcarbonat (Omya AG, MCC R 450 ME) zusammen mit 0,02 g/l Bentonit (Südflock P62 der SÜD-CHEMIE AG) gegeben und 30 s bei 400 U/min gerührt. Dann wurden 10 ppm Nerolan AG 580 (Nerolan Wassertechnik GmbH, Krefeld,
 20 anionisches, acrylamidfreies Polyacrylat) zugegeben und für 10 min bis zur Schlammabtrennung mittels eines Faltenfilters gerührt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 gezeigt.

25 Tabelle 6. Ergebnisse bezüglich der Behandlung von Flusswasser aus der Niers

	Originalprobe	Nach Behandlung 1	Nach Behandlung 2
Trübung (mg/ml)	1,4	0,25	0,25
Farbgrad Alpha	32	5	6
pH-Wert	7,7	6,5	8,45
Alkalität (mM)	0,45	0,25	0,75
Oxidierbarkeit	7,1	3,0	3,8

Die Ergebnisse zeigen, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren eine herkömmlich verwendete Aluminiumsalzzugabe, die zu einer unerwünscht starken Senkung des pH-Werts führt, und die herkömmliche Zugabe des schwer abbaubaren kationischen Poly-DADMAC ersetzt werden können. Insbesondere
5 kommt es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, bei gleichwertiger Wasserqualität hinsichtlich Trübung und Farbgrad, nicht zu einer Absenkung des pH-Wertes und einer Verringerung der Pufferkapazität. Dies hat den Vorteil, dass die Korrosion von Metallleitungen verringert werden kann.

10

Beispiel 6

Behandlung von synthetischem Textilabwasser

Zu 500 ml eines synthetischen Textilabwassers (Trinkwasser aus dem Leitungsnetz, versetzt mit 9 g kommunalem Faulschlamm und 1 g/l des Farbstoffs Simplicol
15 (Textilfärbemittel)) wurden 250 ppm einer Mischung aus oberflächenbehandeltem Calciumcarbonat (Omya AG, MCC R 450 ME) (200 ppm) und natürlichem Bentonit (Südflock P62, Süd-Chemie AG) (50 ppm) gegeben und für 60 s gerührt. Aus der resultierenden stark gefärbten und sehr trüben Ausgangsprobe wurde nach
20 Filtration eine fast farblose und gut filtrierbare, klare Wasserphase erhalten.

Um zu zeigen, wie sich die Zugabe von natürlichem Bentonit auswirkt, wurde in einem Folgeversuch der Bentonitanteil erhöht, indem 250 ppm einer Mischung aus oberflächenbehandeltem Calciumcarbonat und natürlichem Bentonit in einem
25 Gewichtsverhältnis von 4:1,6 statt 4:1 eingesetzt wurde. Es wurde eine farblose und sehr gut filtrierbare, klare Wasserphase erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Wasser oder zur Entwässerung von Schlamm,
umfassend die folgenden Schritte:
5
(a) Inkontaktbringen eines oberflächenbehandelten natürlichen Calcium-
carbonats, eines natürlichen Bentonits und eines anionischen Polymers
mit dem Wasser oder dem Schlamm, wobei durch Zusammenlagerung
von in dem Wasser oder Schlamm enthaltenen partikulären Stoffen
10 Flocken gebildet werden, und
(b) Abtrennen der gebildeten Flocken, um gereinigtes Wasser zu erhalten
oder Abtrennen von Wasser, um einen entwässerten Schlamm zu
erhalten,
15
wobei das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat ein
Reaktionsprodukt eines natürlichen Calciumcarbonats mit einer Säure und
Kohlendioxid, das *in situ* durch die Säurebehandlung gebildet wird und/oder
von außen zugeführt wird, ist und hergestellt wird als wässrige Suspension
20 mit einem pH, gemessen bei 20 °C, von mehr als 6.0.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das natürliche Calciumcarbonat aus der
Gruppe bestehend aus Marmor, Kalzit, Kreide, Dolomit, Kalkstein oder
Mischungen davon ausgewählt ist.
25
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Säure einen pK_s -Wert bei 25
°C von kleiner gleich 2,5 aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das natürliche
30 Calciumcarbonat mit der Säure und/oder dem Kohlendioxid in Gegenwart
wenigstens einer aus der Gruppe bestehend aus Silikat, Siliciumdioxid,
Aluminiumhydroxid, Erdalkalialuminat, Magnesiumoxid oder Mischungen
davon ausgewählten Verbindung reagiert wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat
- 5 (i) eine spezifische Oberfläche von 5 bis 200 m²/g, gemessen unter Verwendung von Stickstoff und des BET-Verfahrens gemäß ISO 9277, und/oder
- (ii) einen gewichtsmittleren Korndurchmesser von 0,1 bis 50 µm, gemessen gemäß dem Sedimentationsverfahren, und/oder
- (iii) eine Intra-Teilchenporosität von 20 bis 40 Vol.-%, gemessen mittels Quecksilberporosimetrie,
- 10 aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der natürliche Bentonit ein neutraler, natürlicher Bentonit ist, bei welchem eine Suspension von 2 g/10 ml in Wasser einen pH-Wert von 6,0 bis 8,0 aufweist.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das anionische Polymer ein natürliches anionisches Polymer ist, vorzugsweise anionische Stärke, Alginat und Mischungen davon.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei
- (i) das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat mit dem Wasser in einer Menge von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers, in Kontakt gebracht wird und/oder
- (ii) der natürliche Bentonit mit dem Wasser in einer Menge von 0,0001 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers, in Kontakt gebracht wird und/oder
- 25 (iii) das anionische Polymer mit dem Wasser in einer Menge von 0,00001 bis 0,001 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Wassers, in Kontakt gebracht wird.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei
- (i) das oberflächenbehandelte natürliche Calciumcarbonat mit dem Schlamm in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schlamms, in Kontakt gebracht wird und/oder

- (ii) der natürliche Bentonit mit dem Schlamm in einer Menge von 0,0005 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schlamms, in Kontakt gebracht wird und/oder
- (iii) das anionische Polymer mit dem Schlamm in einer Menge von 0,00001 bis 0,001 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schlamms, in Kontakt gebracht wird.
- 5
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Flocken mittels Filtration, Sedimentation oder Zentrifugation abgetrennt werden.
- 10
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Wasser aus der Gruppe bestehend aus Betriebs-, Trink- und Abwasser ausgewählt ist und der Schlamm aus der Gruppe bestehend aus Klärschlamm, Rübenwasserschamm, Sedimente aus Gewässern und Häfen, Schlamm aus geologischen Bohrungen und dem Schlitzwandbauverfahren, Papierschlamm, ölhaltiger Schlamm, Schlamm aus der Lebensmittelindustrie und Aluminiumhydroxid enthaltendem Schlamm ausgewählt ist.
- 15
12. Zusammensetzung zur Reinigung von Wasser oder zur Entwässerung von Schlamm, umfassend ein wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiertes oberflächenbehandeltes natürliches Calciumcarbonat, einen wie in Anspruch 1 oder 6 definierten natürlichen Bentonit, und ein wie in Anspruch 1 oder 7 definiertes anionisches Polymer.
- 20
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei das Gewichtsverhältnis des oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats und des natürlichen Bentonits im Bereich von 50:50 bis 99:1 liegt.
- 25
14. Verwendung eines wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definierten oberflächenbehandelten natürlichen Calciumcarbonats in Kombination mit einem wie in Anspruch 1 oder 6 definierten natürlichen Bentonit und einem wie in Anspruch 1 oder 7 definierten anionischen Polymer zur Reinigung von Wasser oder zur Entwässerung von Schlamm.
- 30

15. Verwendung nach Anspruch 14, wobei die Zusammensetzung gemäß Anspruch 12 oder 13 zur Reinigung von Wasser oder Entwässerung von Schlamm verwendet wird.