



(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2018 005 796.9**

(22) Anmeldetag: **23.07.2018**

(43) Offenlegungstag: **23.01.2020**

(51) Int Cl.: **C02F 9/02 (2006.01)**

**C02F 1/42 (2006.01)**

**C02F 1/44 (2006.01)**

**C02F 1/68 (2006.01)**

**C02F 9/04 (2006.01)**

**C02F 1/72 (2006.01)**

**C02F 1/66 (2006.01)**

**C02F 1/28 (2006.01)**

**C02F 1/20 (2006.01)**

**C02F 9/06 (2006.01)**

**C02F 1/469 (2006.01)**

**C02F 9/12 (2006.01)**

**C02F 1/32 (2006.01)**

**C02F 5/00 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**Krones AG, 93073 Neutraubling, DE**

(74) Vertreter:

**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG  
mbB, 80802 München, DE**

(72) Erfinder:

**Scheu, Dirk, 93073 Neutraubling, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

<b>DE</b>	<b>10 2008 052 001</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2005 / 0 247 626</b>	<b>A1</b>
<b>WO</b>	<b>2011 / 009 950</b>	<b>A1</b>
<b>WO</b>	<b>2011 / 010 188</b>	<b>A1</b>

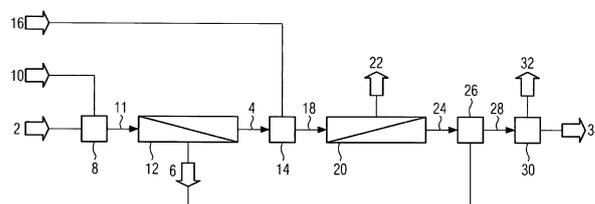
Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur Anreicherung von Silikat in Trinkwasser**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Anreicherung von Silikat in Trinkwasser, umfassend die Schritte: Auftrennen von Rohwasser über einen Umkehrosmoseprozess in ein Permeat, umfassend demineralisiertes Rohwasser, und ein Retentat, umfassend mit Mineralstoffen angereichertes Rohwasser, Mischen des Permeats und einer Wasserglaslösung, umfassend Natrium- und/oder Kaliumsilikat, Unterziehen von zumindest einem Teil der Mischung einem Ionenaustauschprozess zum Verringern der Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen, und Rückführen mindestens eines Teils des Retentats zu der Mischung mit verringerter Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen, so dass ein mit Silikat angereichertes Trinkwasser hergestellt wird. Weiter betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Herstellung eines mit Silikat angereicherten Trinkwassers, umfassend: eine Umkehrosmoseeinheit zum Auftrennen von Rohwasser in ein Permeat, umfassend demineralisiertes Rohwasser, und ein Retentat, umfassend mit Mineralstoffen angereichertes Rohwasser, eine Mischeinheit zum Mischen des Permeats und einer Wasserglaslösung, umfassend Natrium- und/oder Kaliumsilikat, einen Ionenaustauscher zum Unterziehen von zumindest einem Teil der Mischung einem Ionenaustauschprozess zum Verringern der Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen, und eine Rückführeinheit zum Rückführen mindestens eines Teils des Retentats

zur Mischung mit verringerter Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen, wobei ein mit Silikat angereichertes Trinkwasser hergestellt wird.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Anreicherung von Silikat in Trinkwasser, sowie eine Vorrichtung zur Herstellung eines mit Silikat angereicherten Trinkwassers.

### Stand der Technik

**[0002]** Vor dem Hintergrund des steigenden Trinkwasserverbrauchs, der unter anderem in Verbindung mit sinkender Wasserqualität einhergeht, ist es heutzutage bei der Herstellung von Trinkwasser üblich und vielfach nötig, verschiedene Reinigungsschritte für die Aufbereitung von Rohwasser einzusetzen. Insbesondere ist es üblich, in Flaschen abgefülltes Trinkwasser durch Demineralisieren von Rohwasser z.B. mittels Umkehrosmose und anschließender Zugabe von Mineralstoffen herzustellen. Dabei erfolgt die Einstellung des pH-Werts oft durch Zugabe von Laugen oder Säuren bei der Mineralisierung oder vor der Umkehrosmose.

**[0003]** Dies hat den Vorteil, dass eine gleichbleibende Trinkwasserqualität auch bei Einsatz von unterschiedlichem Rohwasser gewährleistet werden kann. Weiter ist es dadurch möglich, verschiedenste Zusätze wie Mineralstoffe, die gesundheitsförderliche Eigenschaften besitzen, gezielt im Trinkwasser anzureichern. Die Hauptmineralbestandteile im Wasser sind Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Bicarbonat, Sulfat, Chlorid, Nitrat, Fluorid und Silikat, die aus verschiedenen Gründen positive Auswirkungen auf den menschlichen Körper besitzen. So wird z.B. Calcium im menschlichen Körper für die Knochenbildung benötigt. Insbesondere besitzt das Element Silizium, das im Trinkwasser vornehmlich in der Form von Silikat vorliegt, diverse positive Eigenschaften auf den menschlichen Körper, so dass es vorteilhaft ist, Silikate über das Trinkwasser aufzunehmen. Zum Beispiel ist bekannt, dass Silikate in der Lage sind, toxisches Aluminium zu binden, und so neurodegenerative Krankheiten wie z.B. Alzheimer zu verhindern bzw. zu lindern (V. Rondeau, American Journal of Epidemiology, 169, 4, 2009, Seiten 489-496; Exley et al., Journal of Alzheimer's Disease, 10, 2006, Seiten 17-24).

**[0004]** Diese üblichen Verfahren, bei denen Mineralstoffe demineralisiertem Rohwasser, das z.B. unter Verwendung eines über Umkehrosmose hergestellten Permeats hergestellt, zugegeben werden, sind aber aus Kostengesichtspunkten ungünstig, insbesondere da ein nicht unerheblicher Anteil des Rohwassers (nämlich das bei der Umkehrosmose anfallende Retentat) verworfen wird. Weiter ist es oft schwierig, den natürlichen sensorischen Charakter des Rohwassers beizubehalten. Der sensorische Charakter des Rohwassers ist von der Mineralstoffkonzentration abhängig, und die genaue Einstellung

bzw. Wiederherstellung der relevanten Mineralstoffkonzentrationen auf das Niveau des Rohwassers ist in den üblichen Verfahren schwierig und ungenau.

**[0005]** Im Stand der Technik sind darüber hinaus weitere Ansätze bekannt, Silizium in höheren Konzentrationen im Trinkwasser anzureichern, um so dieses Element dem menschlichen Körper in ausreichenden Mengen zuzuführen. Die US 2014/0271995A1 zeigt z.B. ein Verfahren zum Herstellen von Trinkwasser, bei dem Rohwasser als Zusatzstoff  $\text{SiO}_2$  zugegeben wird, um die gewünschte Menge an Silikat im Trinkwasser zu erzielen. Weiter offenbart die CN104098169B die Zugabe von amorphen Si-Kristallen als Partikel oder Pulver zu gereinigtem Wasser. Generell haben diese Ansätze den Nachteil, dass das Silizium in der Form von  $\text{SiO}_2$  (d.h. Kieselsäure) eingesetzt wird. Kieselsäure weist aber eine relativ geringe Löslichkeit im sauren und neutralen pH-Bereich auf, so dass zumindest zum Teil aufwändige Prozessschritte wie z.B. Filterschritte durchgeführt werden müssen, um den gewünschten Silikatgehalt im Trinkwasser einzustellen und unerwünschte Partikel zu entfernen.

**[0006]** Weiter offenbaren die W02011/009950 A1 und W02011/010188 A1 Verfahren zum Anreichern von ortho-Kieselsäure ( $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ ) in Trinkwasser, bei denen ein Umkehrosmose-Prozessschritt mit nachfolgender Elektrodialyse dazu benützt wird, um zunächst Silizium im Wasser anzureichern und danach unerwünschte Mineralstoffe zu entfernen. Diese Verfahren sind aber auch aus kommerzieller Sicht ungünstig, da sie nur das bei der Umkehrosmose anfallende Retentat (das mit Silizium angereichert ist) zur Trinkwasserherstellung verwenden, das erhaltene Permeat dagegen verworfen wird.

**[0007]** Insgesamt haben die im Stand der Technik offenbarten Verfahren den Nachteil, dass sich nur unter hohem apparativem Aufwand Trinkwasser mit angereichertem Silikatgehalt in großtechnischen Mengen wirtschaftlich herstellen lässt. Somit besitzen die im Stand der Technik bekannten Verfahren und Vorrichtungen den Nachteil, dass sich aus Kostengesichtspunkten ungünstig sind. Weiter ist es schwierig, mit den bekannten Verfahren und Vorrichtungen die ursprüngliche Mineralstoffzusammensetzung im Rohwasser beizubehalten, d.h. es ist schwierig die Konzentration anderer Mineralstoffe, die im Rohwasser vorliegen, im resultierenden Trinkwasser gleich zu belassen. Aus diesen Grund bleibt der natürliche sensorische Charakter des Trinkwassers vielfach nicht erhalten.

**[0008]** Als alternative Siliziumquelle zu Kieselsäure existiert z.B. Wasserglas. Als Wasserglas werden wässrige Lösungen aus Natrium-, Kalium-, und/oder Lithiumsilikat bezeichnet, die eine hohe Löslichkeit in Wasser aufweisen. Insbesondere Wasserglas

aus Natrium- oder Kaliumsilikaten ist kommerziell in großen Mengen erhältlich und beinhaltet gleichzeitig die trinkwasserrelevanten Elemente Natrium und Kalium, und könnte deswegen potentiell als Additiv für silikathaltiges Trinkwasser dienen. Allerdings wurde Wasserglas aus Natrium- oder Kaliumsilikaten bisher nicht zur kommerziellen Herstellung von Trinkwasser eingesetzt, da dies gleichzeitig mit einem hohen Anstieg der Natrium- und/oder Kaliumkonzentration im Trinkwasser verbunden wäre. Dies ist aus Gesundheitsgesichtspunkten unerwünscht und geht auch mit einer verschlechterten Sensorik einher, wobei insbesondere der natürliche sensorische Charakter des Trinkwassers nicht erhalten bleibt.

#### Aufgabe der vorliegenden Erfindung

**[0009]** Somit ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung das Bereitstellen eines Verfahrens zum Anreichern von Silikat in Trinkwasser, wobei sich das Trinkwasser in großtechnischen Mengen kostengünstig herstellen lässt.

**[0010]** Weiter ist die Aufgabe das Bereitstellen einer Vorrichtung zum Herstellen von Trinkwasser, das mit Silikat angereichert ist, das sich in großtechnischen Mengen kostengünstig herstellen lässt.

#### Figurenliste

**[0011]** Diese Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen 2 bis 9 definiert, die auch in Kombination untereinander umfasst sind. Weiter wird die Aufgabe durch die Vorrichtung gemäß Anspruch 10 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen der Vorrichtung sind in den Unteransprüchen 11 bis 15 definiert, die auch in Kombination untereinander umfasst sind.

#### **[0012]** Figuren

**Fig. 1** zeigt schematisch das Prinzip einer reversen Elektrodialyse mit einer Kation-, Anion- und Bipolarmembran.

**Fig. 2** zeigt schematisch eine Ausführungsform einer reversen Elektrodialyse unter ausschließlicher Verwendung einer Bipolar- und/oder Kationmembran.

**Fig. 3** zeigt schematisch ein Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Anreicherung von Silikat in Trinkwasser.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0013]** Das Verfahren zur Anreicherung von Silikat in Trinkwasser umfasst die folgenden Schritte: Auftrennen von Rohwasser über einen Umkehrosioseprozess in ein Permeat, umfassend demineralisiertes Rohwasser, und ein Retentat, umfassend mit Mi-

neralstoffen angereichertes Rohwasser; Mischen des Permeats und einer Wasserglaslösung, umfassend Natrium- und/oder Kaliumsilikat; Unterziehen von zumindest einem Teil der Mischung einem Ionenaustauschprozess zum Verringern der Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen; und Rückführen zumindest eines Teils des Retentats zu der Mischung mit verringerter Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen, um ein mit Silikat angereichertes Trinkwasser zu erhalten.

**[0014]** Erfindungsgemäß erfolgt das Auftrennen des Rohwassers über Umkehrosiose (englisch: „osmosis reversal“, OR) in ein Permeat und ein Retentat. Umkehrosioseprozesse sind im Stand der Technik bekannt, so dass dafür geeignete Vorrichtungen und Verfahrensparameter dem Durchschnittsfachmann bekannt sind. Das Permeat umfasst demineralisiertes Rohwasser, das vom Retentat (d.h. dem Anteil des Wassers, der nach der Umkehrosiose eine hohe Konzentration an Mineralstoffen aufweist) abgetrennt wird.

**[0015]** Der Begriff „demineralisiertes Rohwasser“ im Sinne der vorliegenden Erfindung ist reines Wasser, das einen Gesamtfeststoffanteil von bevorzugt 5 ppm oder weniger besitzt. Der Gesamtfeststoffanteil entspricht dem Trockenrückstand. Typischerweise wird die Umkehrosiose so durchgeführt, dass das Permeat ca. 40 bis 99 Vol.-% und das Retentat ca. 1 bis 60 Vol.-%, bevorzugt 45 bis 95 Vol.-% Permeat und 5 bis 55 Vol.-% Retentat, mehr bevorzugt ca. 60 bis 90 Vol.-% Permeat und 10 bis 40 Vol.-% Retentat des Gesamtvolumens des eingesetzten Rohwassers ausmacht. Insbesondere bevorzugt wird das Volumenverhältnis auf 75 Vol.-% Permeat und 25 Vol.-% Retentat eingestellt. Rohwasser gemäß der vorliegenden Erfindung ist z.B. Grundwasser, Oberflächenwasser oder Flusswasser. Generell können alle Arten von Rohwasser eingesetzt werden, die für Menschen oder Tiere nicht gesundheitsschädlich sind.

**[0016]** Der Begriff „Wasserglaslösung“ gemäß der vorliegenden Erfindung definiert eine wässrige Lösung, umfassend Natrium- und/oder Kaliumsilikat, und ist bevorzugt eine gesättigte Lösung. In Ausführungsformen ist die Konzentration an Natrium- und/oder Kaliumsilikat in der Wasserglaslösung 1 mol/l oder größer, bevorzugt 2 mol/l oder größer, mehr bevorzugt 3 mol/l oder größer, insbesondere bevorzugt größer 3,2 mol/l. Die Herstellung solcher Wasserglaslösungen ist im Stand der Technik bekannt und wird hier nicht weiter beschrieben.

**[0017]** Durch das Mischen des Permeats und der Wasserglaslösung, umfassend Natrium- und/oder Kaliumsilikat, erfolgt das Herstellen einer Mischung, deren Silikatkonzentration je nach Mischungsverhältnis gezielt angereichert werden kann, so dass ein Trinkwasser mit angereichertem Silikatgehalt resul-

tiert. Bevorzugte Mischungsverhältnisse von Wasserglaslösung zu Wasser (Permeat) liegen massenbezogen im Bereich zwischen 1:10 bis 1:10000, bevorzugt 1:100 bis 1: 5000, mehr bevorzugt 1:184 bis 1: 3061.

**[0018]** Allerdings weist die Mischung des Permeats, d.h. des demineralisierten Rohwassers, und der Wasserglaslösung eine sehr hohe Konzentration an Natrium- und/oder Kaliumionen auf, so dass die Mischung, zumindest bei relevanten Mischungsverhältnissen in Bezug auf den Silikatgehalt, ohne eine nachfolgende Behandlung nur bedingt als Trinkwasser geeignet ist, da dies mit einer unerwünschten Sensorik einhergehen würde. Aus diesem Grund wird erfindungsgemäß zumindest ein Teil der Mischung einen Ionenaustauschprozess unterzogen, um die Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen zu verringern, d.h. um die gewünschte Konzentration an Natrium- und/oder Kaliumionen im resultierenden Trinkwasser einzustellen.

**[0019]** Alle gängigen Ionenaustauschprozesse sind erfindungsgemäß einsetzbar. Beispiele sind u.a. Prozesse, die auf der Verwendung von Säulenaustauschern, Gleichstromaustauschern, Gegenstromaustauschern, Schichtbetaaustauschern, Mehrkammeraustauschern, Mischbetaaustauschern, Doppelflussaustauschern oder Sandwichaustauschern beruhen. Die Art der einsetzbaren Materialien ist nicht limitiert und umfasst z.B. Kunstharze, Tonminerale oder Zeolithe. Weiter kann der Ionenaustauschprozess durch elektrochemische Prozesse unter Verwendung von Membranen erfolgen, insbesondere über eine reverse Elektrodialyse und/oder eine Elektroionisation.

**[0020]** Der Begriff „Ionenaustauschprozess“ gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst alle Prozesse, die geeignet sind, Kationen, und insbesondere Natrium- und/oder Kaliumionen, aus der Mischung des demineralisierten Rohwassers und der Wasserglaslösung zu entfernen und durch  $H^+$  zu ersetzen. Dabei wird die Konzentration an Anionen, wie z.B. Silikat, durch den Ionenaustauschprozess nicht verändert.

**[0021]** Der pH-Wert der Wasserglaslösung bzw. der Mischung des demineralisierten Rohwassers und der Wasserglaslösung liegt dabei bevorzugt im basischen Bereich, wie z.B. pH 9 oder höher, da dies eine höhere Löslichkeit des Natrium- und/oder Kaliumsilikat bedingt. So ist die Löslichkeit bei pH 9 oder höher 250 mg/l  $SiO_2$  oder mehr. Im Vergleich dazu ist die Löslichkeit bei neutralem oder saurem pH geringer, z.B. ca. 150 bis kleiner als 250 mg/l  $SiO_2$ . Allerdings sinkt beim Ionenaustauschprozess der pH wieder, so dass der Prozess bevorzugt so durchgeführt wird, dass das resultierende Trinkwasser einen neutralen pH-Wert aufweist. Diese pH Wertverschiebung beim Ionenaustauschprozess ist auch der Grund, wieso es nicht möglich ist eine gesättigte Wasserglaslö-

sung einem Ionenaustauschprozess zu unterziehen, da sonst beim Ionenaustauschprozess Silikat ausfallen würde. Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es somit notwendig, das Mischen des demineralisierten Rohwassers mit der Wasserglaslösung vor dem Ionenaustauschprozess durchzuführen, d.h. es ist nicht möglich, eine konzentrierte Wasserglaslösung von Natrium- und/oder Kaliumionen zu befreien und das mineralisierte Rohwasser erst nach dem Ionenaustauschprozess hinzuzufügen.

**[0022]** Mit diesem Verfahren ist es möglich, Trinkwasser, das einen angereicherten Silikatgehalt aufweist, in großtechnischen Mengen wirtschaftlich herzustellen. Weiter bleibt der natürliche sensorische Charakter des Trinkwassers erhalten (bei einer vollständigen Rückvermischung mit dem Retentat, da die Zusammensetzung des Rohwassers in Bezug auf dessen Mineralstoffgehalt, bis auf den angereicherten Silikatgehalt, nicht geändert wird).

**[0023]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Ionenaustauschprozess eine reverse Elektrodialyse und/oder eine Elektroionisation.

**[0024]** Eine reverse Elektrodialyse wird dabei bevorzugt verwendet, da damit eine besonders effektive Entfernung von Natrium- und/oder Kaliumionen möglich ist. Die reverse Elektrodialyse (englisch: „electrodialysis reversal“; EDR) verwendet elektrische Spannung um Ionen nach ihrer Ladung zu separieren. Das Prinzip der reversen Elektrodialyse mit einer Kation-, Anion- und Bipolarmembran ist in **Fig. 1** gezeigt. Die wässrige Lösung aus demineralisiertem Rohwasser ( $RO\ H_2O$ ) und einer Wasserglaslösung, umfassend Kaliumsilikat ( $K_2OSiO_2$ ), wird dabei über eine Abfolge von Kationmembranen (CM), Anionmembranen (AM) und Bipolarmembranen (BM) durch Anlegen von elektrischer Spannung in Anionen und Kationen aufgeteilt. Dabei ist die Kationmembran so beschaffen, dass ausschließlich Kationen permeieren können, während ausschließlich Anionen durch die Anionmembran permeieren. Bipolarmembranen spalten Wassermoleküle in Wasserstoffionen und Hydroxidionen auf, wobei verhindert wird, dass andere Ionen auf die jeweils andere Seite der Membran wechseln. Nach Durchführen des Verfahrens ist ein Auftrennen in eine Säure und eine Base, d.h. Kieselsäure und Kaliumhydroxid, erfolgt. Für die Durchführung der reversen Elektrodialyse können kommerziell erhältliche Anlagen verwendet werden. Geeignete EDR Anlagen werden z.B. von den Herstellern ME-GA a.s. / Czechia oder FUJiFilm Manufacturing Europe B.V. / Netherlands vertrieben. Die Durchführung der reversen Elektrodialyse erfolgt gemäß Herstellerangaben.

**[0025]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird die reverse Elektrodialyse unter ausschließlicher Verwendung einer Bipolar- und/oder Kationmembran

durchgeführt. Eine entsprechende Ausführungsform ist in **Fig. 2** gezeigt, bei der lediglich Kationmembranen und Bipolarmembranen eingesetzt werden. Diese Ausführungsform ist vorteilhaft, da damit der Ionentransfer schneller und effizienter durchgeführt werden kann. Weiter wurde überraschenderweise beobachtet, dass unvorteilhafte Gerüche, die insbesondere bei einer Ausführungsform gemäß **Fig. 1** unter Durchführung bei basischen pH-Werten aufgetreten sind, in der Ausführungsform gemäß **Fig. 2** nicht detektiert wurden. Ein weiterer Vorteil dieser Ausführungsform ist, dass kein signifikanter Verlust von Silikat in der Membran stattfindet. Außerdem ist es mit einer solche Membrananordnung in einem EDR-System möglich zu verhindern, dass Sulfationen, die als Elektrolyt eingesetzt werden können, um die Leitfähigkeit zu erhöhen, ins Produkt wandern.

**[0026]** In einer anderen Ausführungsform ist der Ionenaustauschprozess eine Elektrodeionisation (EDI). Elektrodeionisationsprozesse sind im Stand der Technik bekannt. Bevorzugt wird die EDI mit SAC-Harz im H<sup>+</sup>-Zyklus durchgeführt. Die Regeneration erfolgt bei der EDI kontinuierlich durch die angelegte Spannung und die damit verbundene Spaltung von Wasser an den Bipolarmembranen. Geeignete EDI Anlagen werden z.B. von den Herstellern SnowPure Water Technologies / USA oder EVOQUA Water Technologies LLC vertrieben. Die Durchführung der Elektrodeionisation erfolgt gemäß Herstellerangaben.

**[0027]** Bevorzugt ist die Wasserglaslösung eine Kaliumsilikat-Wasserglaslösung (CAS No. 1312-76-1). Kaliumsilikat-Wasserglaslösungen sind zwar geringfügig teurer als Natriumsilikat-Wasserglaslösungen. Allerdings haben Natriumsilikate aufgrund ihres spezifischen Herstellungsprozesses den Nachteil, dass unerwünschte Bestandteile, wie z.B. Amine, vorhanden sein können, die die Qualität und Sensorik des Wassers negativ beeinflussen.

**[0028]** Bevorzugt wird das Mischen des Permeats und der Wasserglaslösung so durchgeführt, dass die Konzentration des Silikats in der Mischung, unter Berücksichtigung einer noch folgenden Rückmischung mit zumindest einem Teil des Retentats, der Silikat Endkonzentration im gewünschten Trinkwasser entspricht. Dieses liegt bevorzugt im Bereich von 50 bis 500 mg/l, mehr bevorzugt von 100 bis 300 mg/l, insbesondere bevorzugt von 130 bis 250 mg/l. Eine solche Verfahrensausgestaltung ist kommerziell bevorzugt, da dadurch weitere Konzentrationsanpassungen entfallen können. Dadurch wird die erwünschte erhöhte Silikat-Endkonzentration im Trinkwasser einfach sichergestellt.

**[0029]** Bevorzugt erfolgt der Ionenaustauschprozess derart, dass die resultierende Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen im Bereich von 0-

10 mg/l, bevorzugt im Bereich von 0-5 mg/l, insbesondere bevorzugt im Bereich von 0-1 mg/l, weiter bevorzugt im Bereich von 0-0,1 mg/l, liegt. In Ausführungsformen ist die Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen 0,001 mg/l oder weniger. Eine solch niedrige Konzentration ist aus Gesundheitsgesichtspunkten bevorzugt und resultiert in einer natürlichen Sensorik des resultierenden Trinkwassers.

**[0030]** In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird dem Rohwasser vor dem Umkehrosioseprozess ein lebensmittelechter Härtestabilisator zugegeben. Die Zugabe von Härtestabilisatoren zum Rohwasser hat den Vorteil, dass das Ausfallen und Ablagern von Metallsalzen, wie z.B. Calciumcarbonat oder Eisensalzen, unterdrückt wird. Dadurch werden zum einen unerwünschte Ablagerungen in Prozessbauteilen verhindert. Zum anderen kann dadurch eine gegebenenfalls auftretende, unerwünschte Trübung des resultierenden Trinkwassers unterdrückt werden, die von ausgefallenen Metallsalzpartikeln herrührt. Falls ein Härtestabilisator zugesetzt wird, muss dieser erfindungsgemäß ein lebensmittelechter Härtestabilisator sein. „Lebensmittelecht“ im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass der Härtestabilisator aus gesundheitlicher Sicht unbedenklich dem Trinkwasser zugesetzt werden kann. Die Verwendung von nicht-lebensmittelechten Härtestabilisatoren ist nicht möglich, da dieser ansonsten über das Retentat ins hergestellte Trinkwasser gelangen würde.

**[0031]** Als lebensmittelechte Härtestabilisatoren können erfindungsgemäß alle Materialien verwendet werden, die diese Bedingungen erfüllen, d.h. die lebensmittelecht sind und als Härtestabilisatoren in Wasser fungieren. Geeignete, kommerziell erhältliche, lebensmittelechte Härtestabilisatoren sind z.B. Verbindungen auf Phosphatbasis. Diese können in Ausführungsformen in einer Konzentration von bis zu 7 mg/l zugegeben werden. Erfindungsgemäß ist es aber bevorzugt, dass der lebensmittelechte Härtestabilisator CO<sub>2</sub> ist, da so eine leichte und kostengünstige Zudosierung möglich ist. Zudem kann CO<sub>2</sub> leicht und kostengünstig aus dem Trinkwasser entfernt werden, falls die Herstellung eines stillen Trinkwassers erfolgen soll.

**[0032]** In einer Ausführungsform umfasst das Verfahren einen Schritt des Entfernens von CO<sub>2</sub> nach dem Umkehrosioseprozess. Dabei wird das Entfernen von CO<sub>2</sub> bevorzugt nach dem Schritt des Rückführens des Retentats zu der Mischung mit verringerter Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen durchgeführt. Durch eine solche Verfahrensausgestaltung lässt sich schnell und effektiv CO<sub>2</sub> aus dem Trinkwasser entfernen.

**[0033]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Trinkwasser mit hohem Silikatgehalt ein stilles Trink-

wasser. Für das erfindungsgemäße Verfahren bedeutet das in Bezug auf den Einsatz von CO<sub>2</sub> als Härtestabilisator, dass das Verfahren weiter einen Schritt des Entfernens von CO<sub>2</sub> über Vakuumentgasung, Druckentgasung oder Membrantentgasung umfasst. Auch eine Kombination dieser Entgasungsverfahren ist erfindungsgemäß möglich. Bei der Vakuumentgasung erfolgt das Entgasen durch Anlegen eines Vakuums. Bei der Druckentgasung wird dem Wasser ein zweites Gas (wie z.B. Stickstoff oder Luft) zugesetzt, das das erste Gas (d.h. CO<sub>2</sub>) verdrängt. Insbesondere erfolgt die Druckentgasung durch Verwenden eines CO<sub>2</sub>-Rieslers, mit dem die Oberfläche vergrößert werden kann, was mit einer erhöhten Prozessgeschwindigkeit einhergeht. Weiter können die Vakuumentgasung und die Druckentgasung bei erhöhter Temperatur erfolgen, um die Prozessgeschwindigkeit zu erhöhen. Entsprechende Verfahrensausgestaltungen sind hinlänglich bekannt und werden hier nicht weiter erläutert. Falls das Entfernen von CO<sub>2</sub> mit Vakuumentgasung durchgeführt wird, kann die Vakuumentgasung mit oder ohne Verwenden von Strippgas erfolgen. Als Strippgase werden bevorzugt O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder andere Inertgase eingesetzt. Vorzugsweise erfolgt dabei die Einstellung des pH-Werts im Trinkwasser. Dabei kann bei der CO<sub>2</sub>-Entfernung der pH-Wert als Regelgröße zur Steuerung verwendet werden.

**[0034]** In einer Ausführungsform umfasst das Verfahren weiter einen Schritt des Entkeimens des Rohwassers und/oder einen Schritt des Entkeimens des mit Silikat angereicherten Trinkwassers. Das Entkeimen wird dabei bevorzugt mit einem Membrantrennprozess durchgeführt. Allerdings sind auch andere Verfahren möglich, wie UV-Bestrahlung etc. solange diese in der Lage sind die notwendige Entkeimung sicherzustellen, so dass alle Erfordernisse an ein Trinkwasser erfüllt werden. Somit wird gewährleistet, dass das resultierende Trinkwasser in jedem Fall (d.h. auch bei Verwenden von verschmutztem Rohwasser) die erforderliche Wasserqualität aufweist. Bevorzugt erfolgt die Durchführung des Membrantrennprozesses über Ultrafiltration (UF), womit eine besonders effektive Entkeimung möglich ist. Die Ultrafiltration ist ein Filtrationsverfahren, bei dem Partikel mit spezifischen Partikelgrößen gefiltert werden können, wobei die Ultrafiltration in Ausführungsformen Partikel mit minimalen Durchmessern im Bereich von 0,05 µm bis 0,005 µm filtert. Insbesondere ist bevorzugt, dass die Ultrafiltration Partikel mit Durchmessern von 0,02 µm oder größer filtert. Entsprechende Membrantrennprozesse sind im Stand der Technik bekannt und werden hier nicht weiter erläutert. Eine Nanofiltration, ist zumindest in Ausführungsformen nicht möglich, da mit einer Nanofiltration bereits Partikel mit sehr kleinen Durchmessern gefiltert werden, so dass in Ausführungsformen bereits Ionen vom Mineralstoffen mit relativ großen Moleküldurchmessern (wie z.B. Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> oder SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) abgetrennt werden.

**[0035]** Zusätzlich können weitere Reinigungsprozesse zur Reinigung bzw. Aufbereitung von Rohwasser durchgeführt werden. Beispiele sind u.a. Absorptionsprozesse über Aktivkohlefilter zur Abtrennung von z.B. organischen Verbindungen, Biochemische Verfahren wie z.B. Denitrifikation von mit Nitrat belasteten Gewässern, Desinfektion wie Behandlung mit Chlor, Ozon oder UV-Strahlung, sowie Fällungs-, Flockungs-, Flotations-, Oxidations-, Sedimentations- oder Siebungsprozesse.

**[0036]** Ein erfindungsgemäßer Schritt des offenbarten Verfahrens ist die Rückvermischung oder Rückführung zumindest eines Teils des Retentats zur Mischung aus Permeats mit der Wasserglaslösung (nach der oben beschriebenen Behandlung mindestens eines Teils der Mischung durch Ionenaustauschprozesse). In Ausführungsformen umfasst das Verfahren die Rückführung von mindestens 50 Vol.%, bevorzugt mindestens 70 Vol.%, mehr bevorzugt mindestens 90 Vol.% des Retentats. Bevorzugt ist eine vollständige Rückvermischung, da so das gesamte Volumen des eingesetzten Rohwassers zur Herstellung des Trinkwassers eingesetzt wird. Optional ist vor der Rückvermischung auch eine weitere Behandlung des Retentats durch hier beschriebene Verfahren möglich, wie Entkeimung, sowie weitere Verfahren, wie Verdünnung mit Trinkwasser etc. Erfindungsgemäß bevorzugt ist es allerdings, wenn das eingesetzte Rohwasser eine derartige Qualität (als insbesondere Mineraliengehalt) aufweist, dass das komplette Retentat wieder zurückgeführt werden kann. Dies erlaubt eine äußerst effektive und kommerziell günstige Verfahrensführung.

**[0037]** Weiter können in Ausführungsformen, wenn benötigt, dem Trinkwasser geeignete weitere Mineralstoffe in geeigneten Konzentrationen zugegeben werden. Dies geschieht bevorzugt über das Retentat. Weiter kann die Zugabe auch nach der Rückführung des Retentats erfolgen. Verfahren und Prozesse zur Zugabe von Mineralstoffen sind allgemein bekannt und werden hier nicht näher erläutert.

**[0038]** Die vorliegende Erfindung betrifft weiter eine Vorrichtung zur Anreicherung von Silikat im Trinkwasser. Diese Vorrichtung umfasst eine Umkehrosmoseeinheit zum Auftrennen von Rohwasser in ein Permeat, umfassend demineralisiertes Rohwasser, und ein Retentat, umfassend mit Mineralstoffen angereichertes Rohwasser; eine Mischeinheit zum Mischen des Permeats und einer Wasserglaslösung, umfassend Natrium- und/oder Kaliumsilikat; einen Ionenaustauscher zum Unterziehen von zumindest einem Teil der Mischung einem Ionenaustauschprozess zum Verringern der Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen; und eine Rückführeinheit zum Rückführen mindestens eines Teils des Retentats zum behandelten Permeat. So kann einfach und

in einem kontinuierlichen Verfahren ein mit Silikat angereichertes Trinkwasser erhalten werden.

**[0039]** Diese Vorrichtung ist dazu geeignet, ein Verfahren zur Anreicherung von Silikat im Trinkwasser wie oben beschrieben durchzuführen. Mit dieser Vorrichtung ist es möglich, ein Trinkwasser zu erhalten, das mit Silikat angereichert ist, das sich in großtechnischen Mengen kostengünstig herstellen lässt, und bei dem der natürliche sensorische Charakter erhalten bleibt, wenn die Konzentration anderer Mineralstoffe im Vergleich zum Rohwasser nicht verändert wird (also bei der vollständigen Rückführung des Retentats ohne weitere Behandlung). Weitere Vorteile und Ausführungsformen der Vorrichtung sind in Bezug auf das Verfahren beschrieben und gelten auch für die Vorrichtung.

**[0040]** Bevorzugt ist dabei der Ionenaustauscher ein Bauteil zum Durchführen einer reversen Elektrodialyse und/oder einer Elektroionisation. Bevorzugt ist eine reverse Elektrodialyse, umfassend ausschließlich Bipolar- und/oder Kationmembranen.

**[0041]** In einer weiteren Ausführungsform umfasst die Vorrichtung ein Bauteil zum Zugeben eines lebensmittelechten Härtestabilisators. Das Bauteil zur Eindosierung eines lebensmittelechten Härtestabilisators ist bevorzugt so mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung verbunden, dass der Härtestabilisator dem Rohwasser vor der Einleitung in die Umkehrosmoseeinheit zugeführt wird. Bevorzugt ist dieses Bauteil zur Eindosierung von CO<sub>2</sub> als Härtestabilisator geeignet.

**[0042]** Optional kann erfindungsgemäß ein Bauteil zum Entfernen des lebensmittelechten Härtestabilisators vorhanden sein. Dies kann eine geeignete Vorrichtung zur chemischen und/oder physikalischen Entfernung des Härtestabilisators sein. Insbesondere beim Einsatz von CO<sub>2</sub> als Härtestabilisatoren und falls die Vorrichtung zur Herstellung von stillem Trinkwasser dienen soll, ist ein derartiges Bauteil sinnvoll. Ist der lebensmittelechte Härtestabilisator CO<sub>2</sub>, so ist es bevorzugt, dass das Bauteil zum Entfernen von CO<sub>2</sub> eine Vakuumentgasungseinheit, eine Druckentgasungseinheit, oder eine Membranentgasungseinheit ist, wobei die Vakuumentgasungseinheit bevorzugt eine Dosiereinheit von Stripppgas umfasst. Das Bauteil zur Entfernung des Härtestabilisators ist bevorzugt so vorgesehen, dass die Entfernung nach der Rückführung des Retentats erfolgen kann.

**[0043]** In Ausführungsformen umfasst die Vorrichtung eine Entkeimungseinheit zum Entkeimen des Rohwassers und/oder eine Entkeimungseinheit zum Entkeimen des mit Silikat angereicherten Trinkwassers. Dabei umfasst die Entkeimungseinheit eine Trennmembran, bevorzugt eine Ultrafiltrations(UF)-Membran.

**[0044]** Weiter umfasst die Erfindung eine Abfüllanlage, insbesondere eine Getränkeabfüllanlage, zum Abfüllen des mit Silikat angereicherten Trinkwassers, wobei die Abfüllanlage die oben beschriebene Vorrichtung umfasst. Die Abfüllanlage umfasst in Ausführungsformen eine um eine vertikale Drehachse rundlaufendes Karussell mit einer Vielzahl von baugleichen Abfüllstationen zum Abfüllen des mit Silikat angereicherten Trinkwassers, die entlang des Umfangs des Karussells angeordnet sind. Insbesondere kann mit der Abfüllanlage das mit Silikat angereicherte Trinkwasser effektiv und kostengünstig in Flaschen abgefüllt werden.

**[0045]** Das Verfahren und die Vorrichtung sind insbesondere dazu geeignet, ein Trinkwasser mit angereichertem Silikatgehalt herzustellen, das zur Behandlung von neurodegenerativen Krankheiten wie z.B. Alzheimer verwendet wird.

**[0046]** Die Erfindung und ihre Vorteile werden anhand des in **Fig. 3** dargestellten Ausführungsbeispiels weiter erklärt.

**[0047]** **Fig. 3** zeigt schematisch ein Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Herstellung von Trinkwasser mit angereichertem Silikatgehalt.

**[0048]** Die Vorrichtung umfasst ein Bauteil (**8**) zum Zugeben CO<sub>2</sub> (**10**) als lebensmittelechten Härtestabilisator zu Rohwasser (**2**). Weiter umfasst die Vorrichtung eine Umkehrosmoseeinheit (**12**), in der das mit CO<sub>2</sub> angereicherte Rohwasser (**11**) in ein Permeat (**4**), umfassend demineralisiertes Rohwasser, und ein Retentat (**6**), umfassend mit Mineralstoffen angereichertes Rohwasser aufgetrennt wird. Zusätzlich beinhaltet die Vorrichtung eine Mischeinheit (**14**) zum Herstellen einer Mischung (**18**) des Permeats (**4**) und einer Wasserglaslösung (**16**), umfassend Natrium- und/oder Kaliumsilikat. Weiter umfasst die Vorrichtung einen Ionenaustauscher (**20**), in dem die Mischung (**18**) über einen Ionenaustauschprozess in eine Mischung (**24**) mit verringerter Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen und Natrium- und/oder Kaliumionen (**22**) umgewandelt werden kann. Auch beinhaltet die Vorrichtung eine Rückföhreinheit (**26**) zum Rückföhren des Retentats (**6**) zur Mischung (**24**) mit verringerter Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen, so dass mit Silikat angereichertes Trinkwasser (**28**) hergestellt werden kann. Schließlich umfasst die Vorrichtung ein Bauteil (**30**) zum Entfernen von CO<sub>2</sub> (**32**), nämlich eine Vakuumentgasungseinheit, umfassend eine Dosiereinheit von Stripppgas (nicht gezeigt). Die Vorrichtung umfasst weiter optional eine Entkeimungseinheit zum Entkeimen des Rohwassers und/oder eine Entkeimungseinheit zum Entkeimen des mit Silikat angereicherten Trinkwassers (nicht gezeigt).

**[0049]** Mit der Vorrichtung gemäß **Fig. 3** kann das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt durchgeführt werden:

**[0050]** In der Vorrichtung nach **Fig. 3** wird Rohwasser (2) im Bauteil (8) mit  $\text{CO}_2$  (10) versetzt und das mit  $\text{CO}_2$  versetzte Rohwasser (11) in der Umkehrosmoseeinheit (12) in Permeat (4) und Retentat (6) aufgetrennt. Anschließend wird in der Mischeinheit (14) zum Retentat (4) eine Wasserglaslösung (16), umfassend Natrium- und/oder Kaliumsilikat, zugegeben. Die Mischung (18) aus Permeat und Wasserglaslösung wird in den Ionenaustauscher (20) überführt. Dort wird über eine reverse Elektrodialyse die Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen verringert, die als Kalium- und/oder Natriumionen (22) aus dem Ionenaustauscher (20) ausgeführt werden. Die Mischung (24) mit verringerter Konzentration an Kalium- und/oder Natriumionen wird in die Rückföhreinheit (26) überführt, in der zur Mischung (24) das Retentat (6) rückgeführt wird, wodurch ein mit Silikat angereichertes Trinkwasser (28) hergestellt wird. Anschließend wird im Bauteil (30) über eine Vakuumentgasungseinheit mit  $\text{N}_2$  Strippgas  $\text{CO}_2$  (32) entfernt, wodurch mit Wasser angereichertes stilles Trinkwasser (34) hergestellt wird.

## ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### Zitierte Patentliteratur

- US 2014/0271995 A1 [0005]
- CN 104098169 B [0005]
- WO 2011/009950 A1 [0006]
- WO 2011/010188 A1 [0006]

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- V. Rondeau, American Journal of Epidemiology, 169, 4, 2009, Seiten 489-496 [0003]
- Exley et al., Journal of Alzheimer's Disease, 10, 2006, Seiten 17-24 [0003]

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Anreicherung von Silikat in Trinkwasser, umfassend die Schritte:

Auftrennen von Rohwasser über einen Umkehrosioseprozess in ein Permeat, umfassend demineralisiertes Rohwasser, und ein Retentat, umfassend mit Mineralstoffen angereichertes Rohwasser, Mischen des Permeats und einer Wasserglaslösung, umfassend Natrium- und/oder Kaliumsilikat, Unterziehen von zumindest einem Teil der Mischung einem Ionenaustauschprozess zum Verringern der Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen, und Rückführen mindestens eines Teils des Retentats zu der Mischung mit verringerter Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Ionenaustauschprozess eine reverse Elektrodialyse und/oder eine Elektrodeionisation ist, bevorzugt unter ausschließlicher Verwendung einer Bipolar- und/oder Kationen-Membran.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Mischen des Permeats und der Wasserglaslösung so durchgeführt wird, dass die Konzentration des Silikats in der Mischung, unter Berücksichtigung der Rückführung mindestens eines Teils des Retentats, der gewünschten Silikat Endkonzentration im Trinkwasser entspricht, die bevorzugt im Bereich von 50 bis 500 mg/l, mehr bevorzugt von 100 bis 300 mg/l, insbesondere bevorzugt von 130 bis 250 mg/l, liegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei dem Rohwasser vor dem Umkehrosioseprozess ein lebensmittelechter Härtestabilisator zugegeben wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der lebensmittelechte Härtestabilisator CO<sub>2</sub> ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, weiter umfassend einen Schritt des Entfernens von CO<sub>2</sub> nach dem Umkehrosioseprozess, bevorzugt nach dem Schritt des Rückführens des Retentats zu der Mischung mit verringerter Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Schritt des Entfernens von CO<sub>2</sub> über Vakuumentgasung, Druckentgasung oder Membranentgasung durchgeführt wird, wobei das Entfernen mit Vakuumentgasung mit oder ohne Verwenden von Stripppgas durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, weiter umfassend einen Schritt des Entkeimens des Rohwassers und/oder einen Schritt des Entkeimens des mit Silikat angereicherten Trinkwassers mit ei-

nem Membrantrennprozess, bevorzugt über Ultrafiltration (UF).

9. Vorrichtung zur Herstellung eines mit Silikat angereicherten Trinkwassers, umfassend: eine Umkehrosioseeinheit zum Auftrennen von Rohwasser in ein Permeat, umfassend demineralisiertes Rohwasser, und ein Retentat, umfassend mit Mineralstoffen angereichertes Rohwasser, eine Mischeinheit zum Mischen des Permeats und einer Wasserglaslösung, umfassend Natrium- und/oder Kaliumsilikat, einen Ionenaustauscher zum Unterziehen von zumindest einem Teil der Mischung einem Ionenaustauschprozess zum Verringern der Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen, und eine Rückführeinheit zum Rückführen mindestens eines Teils des Retentats zur Mischung mit verringerter Konzentration von Natrium- und/oder Kaliumionen.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, wobei der Ionenaustauscher ein Bauteil zum Durchführen einer reversen Elektrodialyse und/oder einer Elektrodeionisation ist, bevorzugt umfassend eine Bipolar- und/oder eine Kationen-Membran.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, weiter umfassend ein Bauteil zum Zugeben eines lebensmittelechten Härtestabilisators und optional ein Bauteil zum Entfernen des lebensmittelechten Härtestabilisators.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, wobei das Bauteil zur Zugabe des Härtestabilisators eine CO<sub>2</sub> Eindosierungseinheit ist.

13. Vorrichtung nach Anspruch 11 und/oder 12, wobei das Bauteil zum Entfernen des Härtestabilisators ein Bauteil zur Entfernung von CO<sub>2</sub> ist, bevorzugt eine Vakuumentgasungseinheit, eine Druckentgasungseinheit, oder eine Membranentgasungseinheit ist, und wobei die Vakuumentgasungseinheit bevorzugt eine Dosiereinheit von Stripppgas umfasst.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 13, weiter umfassend eine Entkeimungseinheit zum Entkeimen des Rohwassers und/oder eine Entkeimungseinheit zum Entkeimen des mit Silikat angereicherten Trinkwassers, wobei die Entkeimungseinheit eine Trennmembran, bevorzugt eine Ultrafiltration(UF)-Membran.

15. Abfüllanlage, insbesondere eine Getränkeabfüllanlage, zum Abfüllen von mit Silikat angereichertem Trinkwasser, umfassend eine Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 9 bis 14, wobei die Abfüllanlage bevorzugt ein um eine vertikale Drehachse rundlaufendes Karussell mit einer Vielzahl von baugleichen Abfüllstationen zum Abfüllen des mit Silikat

angereicherten Wassers, die entlang des Umfangs  
des Karussells angeordnet sind, umfasst.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

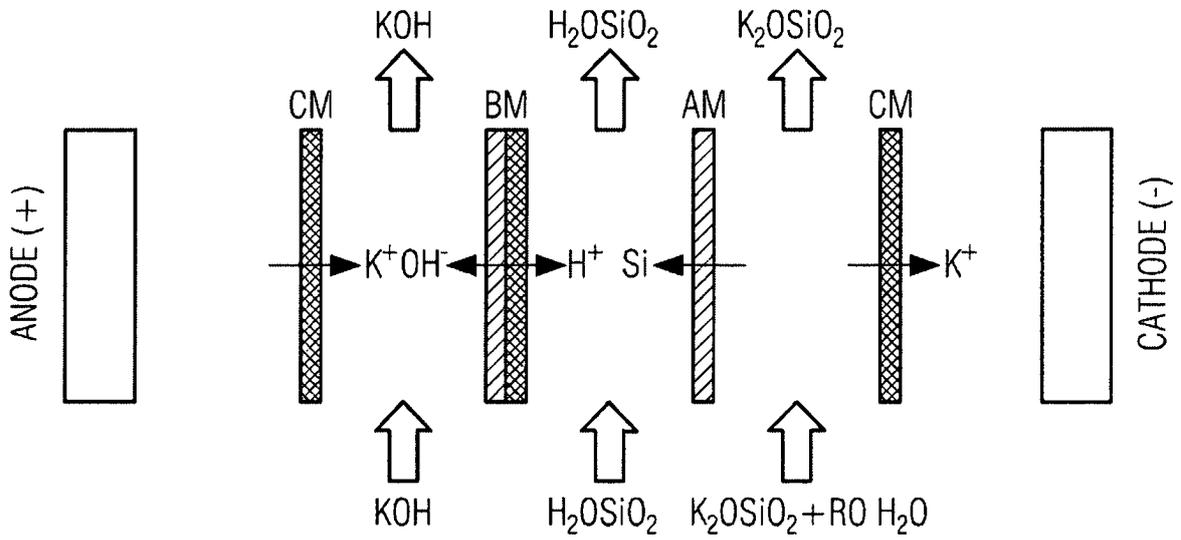


FIG. 1

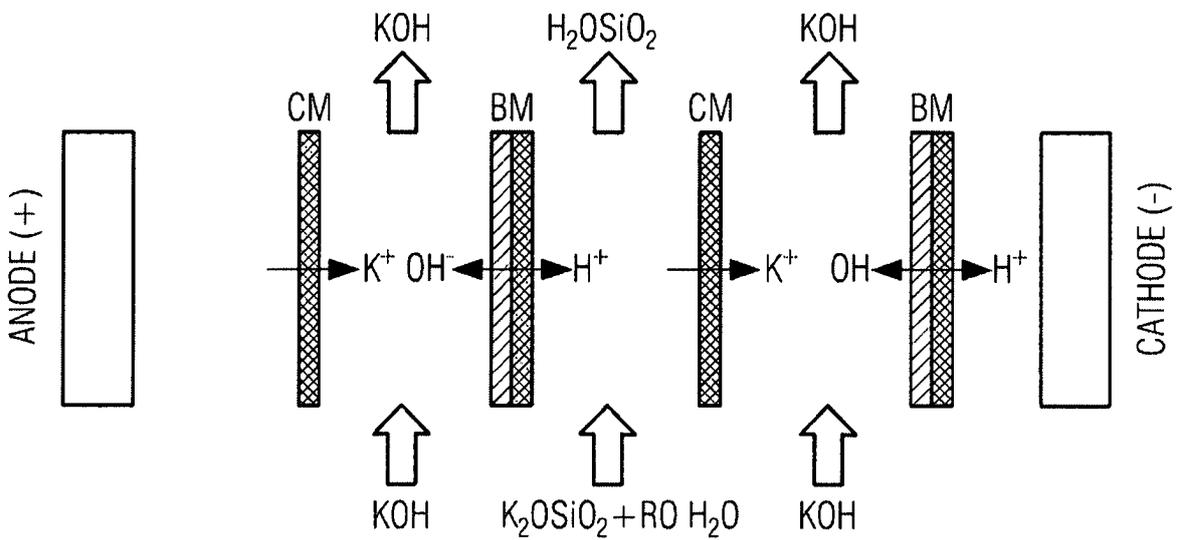


FIG. 2

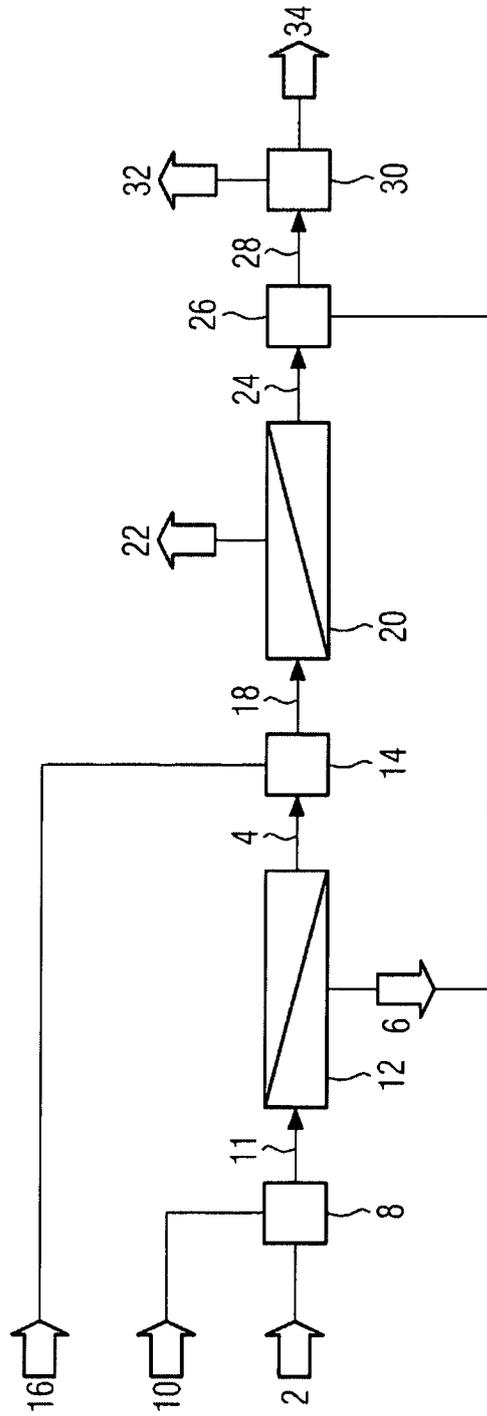


FIG. 3