



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : <b>C05G 1/00, 5/00</b></p>	<p><b>A2</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 90/11264</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Oktober 1990 (04.10.90)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/00464 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. März 1990 (21.03.90) (30) Prioritätsdaten: 1082/89-2                      23. März 1989 (23.03.89)                      CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AQUA-MOT AG [CH/CH]; Aegeristraße 48, CH-6300 Zug (CH). (74) Anwalt: EYER, Eckhardt, Philipp; Eyer &amp; Linser, Robert-Bosch-Straße 12a, D-6072 Dreieich (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING PELLETIZED MATERIALS FOR USE IN CHEMICAL REACTIONS IN INDUSTRY OR AGRICULTURE</p>		
<p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PELLETIERTEN EINSATZMATERIALIEN ZUR VERWENDUNG IN CHEMISCHEN UMSETZUNGSPROZESSEN DER INDUSTRIE ODER LANDWIRTSCHAFT</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>In a process for manufacturing pelletized materials for use in chemical reactions in industry or agriculture, powdered alkaline compounds are pelletized with hydroxides of substances with widely differing solubility products. In a first stage, a small quantity of pelletizing water is added to form seeds 0.05 to 0.15 mm in size which combine to form pellets on addition of more pelletizing water. The quantity of pelletizing water added to the material in this first stage is sufficient to hydrate it but not appreciably greater. After seed formation begins, no more water is added until the raw material is completely hydrated and thereafter only the quantity of pelletizing water necessary to continue seed formation is added. To manufacture pellets for removing nitrogenous impurities, together with phosphorous-containing impurities and possibly heavy metals, the active substances used are hydrogen phosphates or phosphates of a cation of the second main group and sub-groups of the periodic system.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Herstellung von pelletierten Einsatzmaterialien zur Verwendung in chemischen Umsetzungsprozessen der Industrie oder Landwirtschaft, bei dem man pulverförmige alkalisch wirkende Verbindungen mit Hydroxiden von Substanzen mit stark unterschiedlichen Löslichkeitsprodukten derart pelletiert, daß zunächst in einer ersten Stufe bei Zugabe einer geringen Menge an Pelletierwasser Keime einer Größe zwischen 0,05 und 0,15 mm gebildet und anschließend durch Zugabe von weiterem Pelletierwasser die gebildeten Keime zu Pellets verbunden werden. Dem Einsatzmaterial wird in der ersten Stufe eine zu einer Hydratisierung ausreichende und diese nicht wesentlich überschreitende Menge an Pelletierwasser zugegeben und nach Einsetzen der Keimbildung die weitere Zugabe von Wasser bis zur vollständigen Hydratisierung der Einsatzmaterialien unterbrochen und erst danach das zur Weiterführung der Keimbildung erforderliche Pelletierwasser zugeführt. Zur Herstellung von Pellets für die Beseitigung von Stickstoff-Verunreinigungen und in Verbindung hiermit Phosphor-Verunreinigungen sowie gegebenenfalls Schwermetallen finden als Aktivsubstanzen Hydrogen-Phosphate oder Phosphate eines Kations der 2. Haupt- und Nebengruppen des Periodischen Systems Verwendung.</p>		

## BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

### *LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Mauritanien
BB	Barbados	FR	Frankreich	MW	Malawi
BE	Belgien	GA	Gabon	NL	Niederlande
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BJ	Benin	IT	Italien	SD	Sudan
BR	Brasilien	JP	Japan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LJ	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Verfahren zur Herstellung von pelletierten  
Einsatzmaterialien zur Verwendung in chemischen  
Umsetzungsprozessen der Industrie oder Landwirtschaft

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von pelletierten Einsatzmaterialien zur Verwendung in chemischen Umsetzungsprozessen der Industrie oder Landwirtschaft, beispielsweise bei der Reinigung von kommunalen, industriellen und privaten Abwässern, bei der Düngung oder  
10 Entsäuerung landwirtschaftlich oder forstwirtschaftlich genutzter Böden oder dergl.

Eines der wesentlichen Probleme bei chemischen Umsetzungsprozessen stellt die Steuerung der Umsetzungsgeschwindigkeit und insbesondere Rege-  
15 lung der Einsatzmenge an Reagenzien dar. Dies gilt insbesondere bei solchen Umsetzungsprozessen, in denen wasserlösliche Materialien als Reagenzien eingesetzt werden, weiterhin das Reaktionsmaterial in wässriger Lösung vorliegt und eine längere Kontaktzeit zwischen dem Reagenzium und der Lösung nicht vermeidbar ist. Dies ist etwa der Fall bei der Entsäuerung  
20 von Böden in der Land- und Forstwirtschaft und bei einer Vielzahl von chemischen Umsetzungsprozessen der Industrie, etwa bei der Abwasserreinigung. So sind etwa die zur Bodenverbesserung ausgestreuten Materialien dauerhaft der Auslösung durch die Bodenfeuchtigkeit ausgesetzt, was insbesondere in Regenperioden zu einer übermäßigen Auflösung der Bodenverbesserungsmittel  
25 führt mit der Folge, daß einerseits die der Bodenverbesserung dienenden Materialien aufgrund ihres Überangebots selbst zur Schädigung der Böden

führen und die Gefahr besteht, daß diese Materialien in das Grundwasser eingetragen werden. Das entsprechende gilt bei Anwendung chemischer Umsetzungsprozesse etwa in der Abwasserreinigungsverfahren, in denen zur ausreichenden Umsetzung der Schadstoffe die Reagenzien einerseits in einem hohen Überschuß und andererseits während einer längeren Veweilzeit eingesetzt werden müssen, wodurch ebenfalls die Gefahr einer übermäßigen Aufnahme des Reagenzmaterials mit den sich hieraus ergebenden Risiken für die Abwasserentsorgung begründet wird.

10 In diesem Sinne stellt insbesondere die Reinigung von sauren Abwässern ein nach wie vor unbefriedigend gelöstes Problem dar, wobei unter sauren Abwässern jede Art von Abässern mit niedrigem pH-Wert zu verstehen sind, von denen die in den Schornsteinen von Haushaltsheizungen und Industrieanlagen anfallenden Kondensate aus Rauchgasen eine besondere Bedeutung  
15 gewonnen haben, da sie einerseits einen außerordentlich niedrigen pH-Wert aufweisen und darüberhinaus - wie jüngere Untersuchungen ergeben haben - beachtliche Anteile an Schwermetallen mitführen, die von dem Kondensat beim Abtropfen bzw. Abrinnen im Schornstein aus der Schornsteinauskleidung als Abrieb oder Auslösung aufgenommen wird. Die Neutralisierung  
20 derartiger Abwässer stellt ein erhebliches Umweltproblem dar, ihre Einleitung in die öffentlichen Vorfluter führt zu erheblichen Schädigungen der biologischen Reinigungsanlagen und in deren Gefolge Umweltschädigungen. Es ist daher zur Vermeidung derartiger Schäden in zunehmendem Maße erforderlich, chemische Verfahren der Abwasserbehandlung zu entwickeln,  
25 die in Ergänzung oder als Alternative zu den biologischen Reinigungsverfahren, in denen die Kläreffekte durch bakterielle, enzymatisch kataly-

sierte Stoffwechselreaktionen bedingt sind, eine Reinigung durch chemische oder physikalisch-chemische Reaktionen herbeiführen.

5 Biologische Verfahren sind untereinander dadurch limitiert, daß nur Stoffe erfaßt werden, die in den Stoffwechsel der Bakterien passen und innerhalb der Retentionszeit im biologischen System (Belebungsbecken, Tropfkörper) aufgenommen und umgesetzt, d.h. abgebaut werden. Bei der immer komplexer werdenden Zusammensetzung der kommunalen und vor allem der industriellen Abwässer werden die biologisch nicht erfaßbaren Restbe-  
10 lastungen aus den biologischen Behandlungsverfahren zunehmen. Auch aus diesem Grund kommt den chemischen Verfahren der Abwasserbehandlung eine besondere Bedeutung in der zukünftigen Sicherung des aquatischen Teils unseres Oekosystems zu.

15 Es ist bekannt zur Neutralisation saurer Abwässer sog. Neutralisationsboxen einzusetzen, die mit einem basischen Einsatzmaterial gefüllt sind und in die die saure Lösung eintropft, wobei sie während der mehr oder weniger langen Verweilzeit mit dem Reaktionsmaterial reagiert. Der wesentliche Nachteil der bekannten Verfahren besteht einerseits in dem  
20 hohen, durch vollständige Sättigung der Kondensate verursachten Materialverbrauch und darüberhinaus insbesondere darin, daß einerseits hohe Anteile des Neutralisationsmaterials während der Verweilzeit des Abwassers in der Box in Lösung gehen und damit zu einer übermäßigen Belastung führt und daß insbesondere eine Beseitigung der in dem Abwasser enthaltenen  
25 Schwermetalle nicht möglich ist.

Der Erfindung liegt als Aufgabe die Schaffung eines Verfahrens zugrunde, das die Herstellung von Einsatzmaterialien zur Verwendung in chemischen Umsetzungsprozessen mit dosiert in Abhängigkeit von der gewünschten Umsetzungsgeschwindigkeit geregelt Verbrauch ermöglicht.

5

Diese Aufgabe wird durch das in Anspruch 1 wiedergegebene Verfahren gelöst.

Durch die Verwendung von Einsatzmaterialien mit extrem unterschiedlichem Löslichkeitsprodukt einerseits und deren Pelletierung in einer gezielten, als "mikrobeschichtete Aufbau-Agglomeration" zu bezeichnende Granulierung durch Bildung von zunächst Pelletierkeimen und deren Verbindung wird ein Einsatzmaterial erzielt, das bei Kontakt mit der die Reaktionsstoffe enthaltenden Lösung gezielt und in einer quasi gepufferten Weise derart umgesetzt wird, daß die leichter löslichen Materialien von einer vorzeitigen Auslösung und damit übermäßigen Anreicherung in der Lösung durch die schwerer bis schwerstlöslichen Materialien geschützt werden. Durch die Bildung von Pellets wird hierbei sichergestellt, daß die die Reaktionsstoffe enthaltende Lösung eine große Kontaktfläche vorfindet und damit der unmittelbare Kontakt des in der Regel nur in großer Verdünnung in der Lösung enthaltenen Reaktionsstoffes mit dem Reagenzmittel und damit dessen Umsetzung gewährleistet wird. Es wird somit in diesem Sinne - am Beispiel der Entsäuerung von Abwässern - auch bei einfachem Durchfluß des Abwassers durch eine Schüttung von in der erfindungsgemäßen Weise hergestellten Pellets gewährleistet, daß dem Abwasser zwar auf der einen Seite zu jeder Zeit die für die Neutralisierung erforderliche Menge an

Reaktionsmaterial zur Verfügung steht, es wird jedoch durch die insbesondere in den äußeren Schichten der Keime und der Pellets konzentrierten Materialien mit extrem niedrigem Löslichkeitsprodukt eine gezielte Pufferung erreicht, die ein übermäßiges Auflösen und damit eine in gleicher Weise wie die Übersäuerung umweltschädliche übermäßige Neutralisierung verhindert (slow-release-effect). Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Erfindung ist auch darin zu sehen, daß gleichzeitig mit der Neutralisierung der Abwässer auch eine vollständige Beseitigung der Schwermetalle erzielt werden kann, die bei dem allmählichen Übergang des Abwassers aus der sauren Phase in die basische Phase aus der Lösung in solchen Partikelgrößen ausfallen, daß sie zunächst physikalisch an der Oberfläche der Pellets gebunden sind und beim Auswaschen aus der Pelletschüttung in einer Spezialfilterschicht aufgefangen werden können.

Zur Erreichung dieser Wirkung ist - neben der Wahl der Einsatzmaterialien - die genannte Struktur aus Keimen und Matrixmaterial unterschiedlicher Löslichkeitsprodukte von maßgeblicher Bedeutung, zu deren Erreichen die dosierte Zugabe des Pelletierwassers bei ihrer Herstellung entscheidend ist. Hierbei beruht die Aufbaugranulierung auf dem Umstand, daß im Hinblick auf das in der Keimbildungsphase stark reduzierte Angebot an Pelletierwasser zunächst ein Anlösen der Oberflächen der leichter löslichen Materialpartikel eintritt, die somit bevorzugt unter Bindung lediglich geringer Anteile des schwerer löslichen Materials agglomerieren, während das Anlösen der Oberflächen der Partikel des schwerer löslichen Materials zu einer wesentlich späteren Zeit erfolgt, so daß sich dieses Material nach Beendigung des Pelletiervorganges vorwiegend in den

äußeren Schichten unter Einschluß von Keimen und Restmengen an nicht vorgekeimtem Material mit größerem Löslichkeitsprodukt findet.

5 Als Beispiel für den besonders vorteilhaften Einsatz der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pelletmaterialien kann die garten-, land- und forstwirtschaftliche Bodenneutralisation genannt werden mit Pellets aus 40 bis 65, vorzugsweise 45 - 55 Gew.-% Dolomit, 10 bis 25, vorzugsweise 15 - 20 Gew.-% Calciumcarbonat, 2,5 bis 7,5, vorzugsweise 4 - 5 Gew.-% Dinatrium-Monohydrogen-Phosphat, 2,5 und 7,7, vorzugsweise 4 - 10 Gew.-% Calcium-Hydrogen-Phosphat, 10 bis 15, vorzugsweise 6,5 - 7 Gew.-% Calcium-Hydroxid, 2,5 bis 7,5, vorzugsweise 4,5 - 5,0 Gew.-% Bentonit, 1,5 bis 5,0, vorzugsweise 2,5 - 3,0 Gew.-% Feldspat, 1,5 bis 5,0, vorzugsweise 2,5 - 3,0 Gew.-% Kaliumsilikat, sowie 1,5 bis 5,0, vorzugsweise 3,5 Gew.-% Magnesiumoxid. Hierbei erfolgt die Pelletierung vorteilhaft polidispers, 15 d.h. mit sich stark unterscheidenden Größen mit einem zum pH-Wert des zu behandelnden Bodens umgekehrt proportionalen Anteil an feinkörnigem Material. Durch Erhöhung des feinkörnigen Anteils bei niedrigerem pH-Wert und umgekehrt einerseits in Verbindung mit der gezielten Auswahl der verwendeten Einsatzmaterialien nach ihren Löslichkeitsprodukten können somit 20 die Wirkzeit und die Wirkungsgeschwindigkeit, d.h. die Zeit bestimmt werden, innerhalb der ein Boden mit einem pH-Wert von beispielsweise 2 bei den gegebenen Witterungsverhältnissen auf einen pH-Wert zwischen 6 und 7 gebracht und danach auf diesem Wert gehalten werden kann. In diesem Sinne kann etwa die Pelletierung von Dolomit (Calcium-Magnesium-Carbonat) mit 25 einem Löslichkeitsprodukt von  $2,6 \times 10^{-8}$  für Magnesiumcarbonat und  $4,7 \times 10^{-8}$  für Calciumcarbonat dadurch puffern, daß in der Keimbildungsphase

anstelle von Calciumhydroxid (Löslichkeitsprodukt  $3,9 \times 10^{-6}$ ) Magnesiumhydroxid ( $1,5 \times 10^{-12}$ ), Aluminiumhydroxid ( $1,9 \times 10^{-31}$ ) oder Eisenhydroxid ( $5,0 \times 10^{-30}$ ) als Bindemittel einsetzt und hierdurch gezielt eine mehr oder weniger starke Pufferung des Wirkmaterials herbeiführt, durch die die Lösung des Materials entsprechend verzögert wird.

Dem Einsatzmaterial können weitere Wirksubstanzen zugefügt werden, so beispielsweise Aktivbentonit und oder Natrium-Sulfat-Dekahydrat zur Regulierung des Wasserhaushaltes im Boden, von denen Aktivbentonit zur Speicherung von Wasser in einer Menge des 30-fachen seines Gewichtes in der Lage ist, während das natrium-Sulfat-Dekahydrat sein Kristallwasser bei einer Temperatur von über  $30^{\circ}$  C kongruent abspaltet. In entsprechender Weise kann den Pellets eine Wirksubstanz beigemischt werden, durch die nach Aufnahme durch die Pflanze das aufgrund der Sonneneinstrahlung über die Blätter aufgenommene, sich auf den Pflanzenorganismus schädlich auswirkende Ozon beseitigt wird. Es kann dies entweder ein den Pflanzensäften eine schwach alkalische Reaktion -  $\text{pH} > 7$  - verleihendes Puffermittel oder ein agrotechnisch vertretbarer Katalysator, beispielsweise Mangansulfat ( $\text{MnSO}_4$ ) sein, der die Zersetzung des Ozon bewirkt, wobei die Zersetzungsgeschwindigkeit mit zunehmender Alkalität der Lösung (Pflanzensaft) abnimmt.

In einer weiteren Ausführungsform werden als Aktivsubstanzen zur Herstellung von Pellets für die Beseitigung von Stickstoff-Verunreinigungen und in Verbindung hiermit Phosphor-Verunreinigungen sowie gegebenenfalls Schwermetallen als Einsatz- bzw. Aktivsubstanzen Hydrogen-Phos-

phatsalze eines Kations der 2. Haupt- und Nebengruppen des Periodischen Systems ( $\text{MeHPO}_4$ ), insbesondere Magnesium-Hydrogen-Phosphat ( $\text{MgHPO}_4$ ), und/oder Phosphatsalze, insbesondere die Ortho-Phosphat-Salze ( $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ ), eines Kations der 2. Haupt- und Nebengruppen des Periodischen Systems, insbesondere Tri-Magnesium-Di-Phosphat eingesetzt, wobei das Phosphatsalz, insbesondere das die eine der Aktivsubstanzen bildende Ortho-Phosphat in der ersten Pelletierstufe derart synthetisiert wird, daß zunächst eine Teilmenge von Metalloxid zusammen mit einer zur Umsetzung ausreichenden Menge an Phosphorsäure umgesetzt und danach weiteres Magnesiumoxid zugegeben wird, worauf nach vollständiger Umreaktion die Pelletierung unter Nutzung des in der zweiten Umsetzungsstufe gebildeten Magnesiumhydroxids als Bindemittel in Verbindung mit dem in der ersten Umsetzungsstufe gebildeten überschüssigen Reaktionswassers erfolgt. Es wird auf diese Weise auf besonders einfache Weise die Steuerung des Pelletierwassereinsatzes in der ersten Pelletierungsstufe ermöglicht in sofern, als bei der Umsetzung des Magnesiumoxids mit der Phosphorsäure eine Überschußmenge an Reaktionswasser freigesetzt wird, das zur Hydratisierung des auch zur Hydratisierung des späterhin zugegebenen Magnesiumoxids ausreicht und darüberhinaus die dosiert geringe Wassermenge ergibt, die zur Bildung der Keime aus bevorzugt den leichter löslichen Aktivmaterialien benötigt wird, während die schwerer löslichen Materialien erst zu einem späteren Zeitpunkt an der Agglomeration teilnehmen und in Mischung mit später agglomerierenden leichterlöslichen Teilen einerseits die leichterlöslichen Keime umhüllen und andererseits in der zweiten Stufe der Pelletierung die gebildeten Keime als Matrixmaterial miteinander verbinden.

Das Verfahren der Erfindung kann weiterhin mit großem Vorteil bei der Herstellung von Pellets für die Neutralisation von Säuren mit gegebenenfalls simultaner Beseitigung von Schwermetallen eingesetzt werden. In diesem Falle erfolgt die Pelletierung zweckmäßig in der Weise, daß

5 zunächst Keime mit einem im wesentlichen aus Basen der 2. Hauptgruppe des periodischen Systems, insbesondere Magnesium-Hydroxid, bestehenden Kern und einer Umhüllung aus Eisen-III-Hydroxid gebildet und die Keime anschließend in einer Matrix pelletisiert werden, wobei Pellets unterschiedlicher Zusammensetzung, d.h. insbesondere Pellets mit einem unterschiedlichen Magnesium-Hydroxid-/Eisen-III-Hydroxid-Verhältnis gebildet

10 werden können, von denen die einen hohen Anteil an Magnesium-Hydroxid enthaltenden Pellets der (schnellen) Neutralisation der in der behandelten Flüssigkeit gelösten Säuren und die einen höheren Anteil an Eisen-III-Hydroxid enthaltenden Pellets dem stärkeren Einschluß (encapsulation) des

15 Magnesium-Hydroxids dienen mit der Wirkung, den in der Neutralisationsphase mit dem Ziel der Abscheidung der Schwermetalle auf einen Wert über 9 erhöhten pH-Wert auf den umweltverträglicheren Wert von etwa 7,5 zu reduzieren. Hierbei beruht die schwach saure Wirkung des Eisenhydroxids auf dem Umstand, daß das Eisenhydroxid in der Form eines dreiwertigen hydratisierten Eisen-Ions vorliegt, das sich aus dieser  $-Fe(H_2O)_6^{3+}$  - Form unter kontinuierlicher Abspaltung von Wasserstoff-Ionen allmählich in  $Fe(H_2O)_x(OH)_{4-x}^-$  umwandelt. Außer dieser vorteilhaften Wirkung des pH-Wert-Regulierung treten mit den auf diese Weise hergestellten Pellets die

20 weiteren Vorteile auf, daß in der Phase des erhöhten pH-Wertes ( $> 9$ ) die in der Lösung enthaltenen Schwermetalle ausgefällt und der Niederschlag an dem in kolloidaler Form vorliegenden Eisenhydroxid adsorbiert wird.

25

Die Erfindung ist nachstehend anhand einiger Beispiele erläutert:

Beispiel 1:

5

Man gibt in den Pelletiermischer 15 kg Dolomit 18/23, 5 kg Calciumcarbonat, je 0,5 kg Dinatrium-Monohydrogen-Phosphat und Calcium-Hydrogenphosphat, 2,5 kg Calciumhydroxid, 1,5 kg Feldspat, 1,0 kg Kaliumsilikat, 3,0 kg Aktivbentonit und 1 kg Mangansulfat.

10

Die Mischung wird intensiv homogenisiert. Nun gibt man 2,5 kg Wasser, 2,5 kg Magnesiumoxid und 5,0 kg Weißkalk hinzu und mischt intensiv durch. Nach Beendigung der exothermen Reaktion der Kalklöschung wird die Mischung unter Zugabe von 4,5 kg Pelletierwasser bis zur Keimstufe pelletiert, worauf die Endpelletierung unter Zugabe von weiteren 0,5 bis 0,6 kg Wasser bis zur Bildung der angestrebten mikrobeschichteten keimbasierten Pellets einer Körnung zwischen 3 und 6 mm erfolgt. Sie enthalten Wasser in einer Menge von etwa 2,0 bis 2,2 kg, wirken desaktivierend auf Ozon-Lösungen und zeigen in Wasser einen pH-Wert von etwa 11,6, in saurem Wasser - Ausgangswert 3,8 - einen gepufferten Wert von 7,35.

20

Beispiel 2:

25

Es werden 100 kg Magnesiumoxid mit einem Reinheitsgrad von über 98 % und einem Gehalt an Calcium-Ionen von weniger als 0,5 Gew-% zusammen mit

10 kg Eisenoxid - Reinheit ebenfalls über 98% - in den Pelletiermischer eingewogen. Nach intensiver Mischung - etwa 10 Minuten - werden 48,4 kg de-ionisiertes (enthärtetes, destilliertes) Wasser zugefügt, das zur Überführung der Oxide in Hydroxide ausreicht. Ein Überschuß von etwa 0,5 bis 1 Gew-% ist nicht zu überschreiten. Die Reaktion wird unter intensiver Kühlung zur Abführung der Reaktionswärme derart zu führen, daß eine Reaktionstemperatur von 35 ° C nicht überschritten wird. Nach Beendigung der intensiven Reaktionsphase wird die Mischung zum Zwecke der Reifung zwischen etwa 30 und 120 Minuten reifen lassen.

10

Zu der erkalteten Reaktionsmasse wird danach in drei Schritten unter ständiger Pelletierung weiteres Pelletierwasser zugeführt, und zwar zunächst eine Menge von etwa 2,75 kg, dann nach einer Zeit von etwa 10 Minuten weitere 1,35 kg. Nach einer Pelletierzeit von weiteren 10 Minuten haben sich Pelletierkeime gebildet, die nach Zugabe von weiteren 1,35 kg Pelletierwasser zu Pellets einer Größe zwischen 3 mm und 6 mm endpelletiert werden. Die feuchten Pellets werden mit etwa 2,5 kg Magnesiumoxid gepudert und 12 Stunden luftgetrocknet.

20

### Beispiel 3:

Es werden 100 kg Eisenoxid mit 10 kg Magnesiumoxid unter Zugabe von 34,0 kg Hydratisierwasser sowie - in drei Partien - 2,0 + 0,95 + 0,95 kg Pelletierwasser zu Pellets verarbeitet, die sich zur pH-Wert-Einstellung eignen. Die Herstellung erfolgt in derselben, in Beispiel dargestellten Weise unter Beachtung der dort gegebenen Bedingungen.

25

5

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von pelletierten Einsatzmaterialien zur Verwendung in chemischen Umsetzungsprozessen der Industrie oder Landwirtschaft, beispielsweise bei der Reinigung oder Neutralisation von kommunalen, industriellen und privaten Abwässern, bei der Düngung oder Entsäuerung land- bzw. forstwirtschaftlich genutzter Böden oder dergl., dadurch gekennzeichnet, daß man pulverförmige alkalisch wirkende Verbindungen mit Hydroxiden von Substanzen mit stark unterschiedlichen Löslichkeitsprodukten derart pelletiert, daß zunächst in einer ersten Stufe bei Zugabe einer geringen Menge an Pelletierwasser Keime einer Größe zwischen 0,05 und 0,15 mm gebildet und anschließend durch Zugabe von weiterem Pelletierwasser die gebildeten Keime zu Pellets verbunden werden

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Einsatzmaterial in der ersten Stufe eine zu seiner Hydratisierung ausreichende und diese nicht wesentlich überschreitende Menge an Pelletierwasser zugegeben und nach Einsetzen der Keimbildung die weitere Zugabe von Wasser bis zur vollständigen Hydratisierung der Einsatzmaterialien unterbrochen und erst danach das zur Weiterführung der Keimbildung erforderliche Pelletierwasser zugeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Pellets für die Beseitigung von Stickstoff-Verunreinigungen und in Verbindung hiermit Phosphor-Verunreinigungen sowie gegebenenfalls Schwermetallen als Einsatz- bzw. Aktivsubstanzen Hydrogen-Phosphatsalze eines Kations der 2. Haupt- und Nebengruppen des Periodischen Systems ( $\text{MeHPO}_4$ ), insbesondere Magnesium-Hydrogen-Phosphat ( $\text{MgHPO}_4$ ), und/oder Phosphatsalze, insbesondere die Ortho-Phosphat-Salze ( $\text{Me}_2(\text{PO}_4)_2$ ), eines Kations der 2. Haupt- und Nebengruppen des Periodischen Systems, insbesondere Tri-Magnesium-Di-Phosphat Verwendung finden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphatsalz, insbesondere das die eine der Aktivsubstanzen bildende Ortho-Phosphat in der ersten Pelletierstufe derart synthetisiert wird, daß zunächst eine Teilmenge von Metalloxid zusammen mit einer zur Umsetzung ausreichenden Menge an Phosphorsäure umgesetzt und danach weiteres Magnesiumoxid zugegeben wird, worauf nach vollständiger Umreaktion die Pelletierung unter Nutzung des in der zweiten Umsetzungsstufe gebildeten Magnesiumhydroxids als Bindemittel in Verbindung mit dem in der ersten Umsetzungsstufe gebildeten überschüssigen Reaktionswassers erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Pellets für die Beseitigung von Säuren und Schwermetallen aus sauren Abwässern als Einsatzmaterial mikrobeseichtete keimbasierte Pellets-Aggregate mit einer Matrix aus Magnesiumhydroxid und einer Mikrobesichtung aus  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  Verwendung finden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Pellets für die Einstellung des pH-Wertes in den gereinigten Abwässern und die Einbindung der ausgefällten Schwermetallhydroxide als Einsatzmaterial Eisenhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) in Verbindung mit Magnesiumhydroxid als Bindemittel Verwendung findet.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Pellets für die garten-, land- oder forstwirtschaftliche Bodenneutralisation als Einsatz- bzw. Aktivsubstanzen

- 10 Dolomit zwischen 40 und 65, vorzugsweise 45 - 55 Gew.-%,  
Calciumcarbonat zwischen 10 und 25, vorzugsweise 15 - 20 Gew.-%,  
Dinatrium-Monohydrogen-Phosphat zwischen 2,5 und 7,5, vorzugsweise 4 -  
5 Gew.-%,  
Calcium-Hydrogen-Phosphat zwischen 2,5 und 7,7, vorzugsweise 4 - 5  
15 Gew.-%,  
Calcium-Hydroxid zwischen 10 und 15, vorzugsweise 6,5 bis 7 Gew.-%,  
Bentonit zwischen 2,5 und 7,5, vorzugsweise 4,5 - 5,0 Gew.-%,  
Feldspat zwischen 1,5 und 5,0, vorzugsweise 2,5 - 3,0 Gew.-%,  
Kaliumsilikat zwischen 1,5 und 5,0, vorzugsweise 2,5 - 3,0 Gew.-%,  
20 Magnesiumoxid zwischen 1,5 und 5,0, vorzugsweise 3,5 Gew.-%,  
Rest Pelletierwasser  
Verwendung finden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Bentonit  
25 das eine wasserspeichernde Funktion aufweisende, durch mehrschichtigen  
Aufbau von Pellets geschützte Aktivbentonit und/oder Natriumsulfat-Deka-

hydrat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ ) Verwendung findet.

5 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Einsatzmaterial Substanzen mit niedrigem Löslichkeitsprodukt zugegeben werden, die unter schwach alkalisch gepufferten Bedingungen den Zerfall des im Pflanzensaft gelösten Ozon bewirken.

10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Calciumgehalt der Wirkstoffe kleiner als 0,5 Gew.-%, bezogen auf die trockene Masse ist.

15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß dem Einsatzmaterial Mangan-II-Salze in einer Menge zwischen 0,05 und 0,25 Gew.-% als katalytisch wirkende Substanz zugegeben wird.

20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Pellets Einsatzmaterialien mit einem sich mindestens um etwa drei Zehnerpotenzen unterscheidenden Löslichkeitsprodukt Verwendung finden.

25 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Einsatzmaterialien mit niedrigem Löslichkeitsprodukt Zink-, Magnesium-, Aluminium-, Mangan-II- oder Eisen-III-Hydroxid, weiterhin Zink-, Zinn-, Mangan-II- oder Eisen-III-Sulfid sowie Zink- oder Calcium-Carbonat, einzeln oder in Mischung miteinander Verwendung finden.

14. Verfahren nach Anspruch 5 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse die Zink-, Magnesium und Eisen-Hydroxide in einem von dem Säuregehalt des Abwassers abhängigen Mengenverhältnis von 3,0 - 8,0 Gew.-%  $Mg(OH)_2$ , 3,0 - 8,5 Gew.-%  $Zn(OH)_2$  sowie weiterhin 3,0 bis 17,5 Gew.-%  $Fe(OH)_3$  enthält.

15. Verfahren nach Anspruch nach einem der Ansprüche 13 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Calciumgehalt der Wirkstoffe kleiner als 0,5 Gew.-%, bezogen auf die trockene Masse ist.

10

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Einsatzmaterialien in Abhängigkeit von ihren Löslichkeitsprodukten im Rahmen einer Aufbau-Agglomeration in das Pellet derart einpelletiert werden, daß in den Keimen überwiegend hohe Anteile des ein relativ hohes Löslichkeitprodukt aufweisenden Materials und geringe Anteile an Material mit niedrigerem Löslichkeitsprodukt enthalten sind, während die äußeren, eine Vielzahl von Keimen umschließenden Schichten überwiegend von Material eines niedrigen Löslichkeitsproduktes gebildet sind.

15

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, daß die Pelletierung insbesondere in der unter stark exothermer Reaktion verlaufenden Hydratisierungsphase unter ständiger Kühlung auf Raumtemperatur erfolgt.

20

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Einsatzmaterial 0,5 Gew.-% bis 3,0 Gew.-% Kaolin, bezogen auf die trockene Masse als Bindemittel enthält und die fertigen Roh-Pellets 2 bis

25

3 Stunden einer thermischen Behandlung bei  $280^{\circ}\text{C}$  bis  $350^{\circ}\text{C}$  unterzogen und danach schonend auf Raumtemperatur heruntergekühlt werden.

5 19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die thermisch behandelten Aktivpellets eine Porosität der Schüttung 0,05 bis 0,20 bei einer spezifischen Oberfläche von 18 - 65  $\text{m}^2/\text{g}$  und einem Schüttgewicht zwischen 1,1 und 1,25 aufweisen.

10 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivpellets in den inneren Schichten als Wirkstoffe Carbonate und/oder Hydrogencarbonate, beispielsweise  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , alleine oder in Mischung miteinander enthalten, die mit Säuren lösliche Salze bilden.

15

20

25