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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. September 2016 (22.09.2016)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/146566 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 20/28 (2006.01) ***C01F 11/18*** (2006.01)
B01J 20/04 (2006.01) ***C02F 5/06*** (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) ***C09C 1/02*** (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) *C02F 101/20* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/055418

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. März 2016 (14.03.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 003 475.8 19. März 2015 (19.03.2015) DE

(71) Anmelder: **RHEINKALK GMBH** [DE/DE]; Am Kalkstein 1, 42489 Wülfrath (DE).

(72) Erfinder: **FISCHER, Uwe**; Danziger Strasse 18, 51373 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: **COHAUSZ & FLORACK**; Bleichstrasse 14, 40211 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2016/146566 A1

(54) **Title**: MATERIAL FOR NEUTRALISING AND/OR HARDENING LIQUIDS, A METHOD FOR PRODUCING SAME, AND USES

(54) **Bezeichnung** : MATERIAL ZUR ENTSÄUERUNG UND/ODER AUFHÄRTUNG VON FLÜSSIGKEITEN, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG SOWIE VERWENDUNGEN

(57) **Abstract**: The invention relates to a material containing at least 97 wt.% alkaline earth carbonate, with a calcium oxide content of 0.3 wt.% or less, and a particle size fraction of between 0.1 and 1.8 mm. The invention also relates to a method for producing same, and to the use of same for neutralising, filtering and/or hardening liquids.

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft ein Material, enthaltend mindestens 97 Gew.% Erdalkalicarbonat, mit einem Calciumoxid-Gehalt von 0,3 Gew.% oder weniger und einer Korngruppe von 0,1 bis 1,8 mm. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie seine Verwendung zur Entsäuerung, Filtration und/oder Aufhärtung von Flüssigkeiten.

MATERIAL ZUR ENTSÄUERUNG UND/ODER AUFHÄRTUNG VON FLÜSSIGKEITEN, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG SOWIE VERWENDUNGEN

Die Erfindung betrifft ein Material zur Entsäuerung, Filtration und/oder Aufhärtung von Flüssigkeiten mit einem Massenanteil an Erdalkalicarbonat > 97%.

Zur filtrativen Entsäuerung von Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, werden die verschiedensten Materialien eingesetzt. Mit Entsäuerung wird die Beseitigung von aggressiver Kohlensäure aus Flüssigkeiten bezeichnet. Insbesondere für Trink- und Brauchwässer ist die Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes von großer Bedeutung. Wässer mit höheren Gehalten an Kohlensäure als dies dem Gleichgewicht entspricht, sind nämlich für einige Werkstoffe korrosiv. Beispielsweise werden ungeschützte Systeme aus dem Werkstoff Eisen korrodiert. Natürliche Wässer sind häufig nicht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Bei der Mischung von Wässern tritt häufig ein Mischwasserproblem durch aggressive Kohlensäure auf. Eine Aufbereitung dieser aggressiven Wässer ist erforderlich.

Als geeignete Filtermaterialien haben sich Materialien auf Basis von Calciumcarbonat ($CaCO_3$) erwiesen. Diese Materialien werden üblicherweise als Filterschicht in offenen oder geschlossenen Filteranlagen eingesetzt. Durch Umsetzung mit der im Wasser enthaltenen Kohlensäure wird das zu behandelnde Wasser auf filtrativem Wege entsäuert.

Für die Entsäuerung und Filtration von Quell-, Brunnen- und Oberflächenwasser, insbesondere Talsperrenwasser, muss das Filtermaterial aus Gründen des Gesundheitsschutzes besondere Anforderungen an die Reinheit erfüllen.

Die Anforderungen sind zum Beispiel festgelegt in Norm DIN 2000, der Trinkwasser-Verordnung und der Zusatzstoffverkehrsverordnung. Weitere Anwendungsbereiche sind die Entsäuerung und wenn erforderlich Filtration, Entsäuerung und Filtration von Füllwasser für Schwimm- und Badebecken, Filtration und pH-Wert-Stabilisierung bei der Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser sowie Aufhärtung von Destillat und Permeat für die Nutzung als Trinkwasser.

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Enteisenung und Entmanganung, also die Entfernung von 2-wertigen Verbindungen des Eisens und des Mangans, aus Wässern. Zu diesem Zweck weisen Wasseraufbereitungsanlagen in der Regel eine Belüftungsvorrichtung auf. Während Oberflächenwasser in der Regel keine oder nur geringe Mengen dieser Metallverbindungen enthalten, können im Grundwasser dagegen höhere Mengen von Eisen-(II)- und Mangan-(II)-Verbindungen zu finden sein. In hohen Mengen können diese Verbindungen toxisch wirken, so dass sie aus den Wässern entfernt werden müssen. Geringe Gehalte an Eisen(II)- und Mangan(II)-Verbindungen sind an sich zwar nicht toxisch. Jedoch bilden sie in Gegenwart von Sauerstoff schwer lösliche rotbraune bis schwarze Oxidhydrate. Aus diesem Grund müssen auch sie vor einer Verwendung aus den Wässern entfernt werden.

Trinkwasser darf, entsprechend den gesetzlichen Vorschriften, keine oder nur sehr geringe Mengen Eisen(II)- und Mangan(II)-Verbindungen enthalten. Die Grenzwerte für Trinkwasser betragen für Eisen 0,2 mg/dm^3 und für Mangan 0,05 mg/dm^3. Für Trinkwasser in Deutschland müssen die gesetzlichen Vorgaben der dt. Trinkwasserverordnung, (Norm DIN 2000) erfüllt werden. Neben Trinkwasser wird auch Brauchwasser vor Verwendung meistens aufbereitet, damit es frei von höheren Gehalten dieser Verbindungen ist.

Für den Einsatz in Filteranlagen ist für einen sicheren, wartungsarmen und wirtschaftlich günstigen Betrieb auch eine stabile Kornstruktur des Materials erforderlich. Bekannt ist beispielsweise kristallines Calciumcarbonat aus Devonvorkommen oder Juravorkommen als splittiges Material in verschiedenen Kornklassen einzusetzen.

Die chemische Abbindung der aggressiven Kohlensäure erfolgt mit kristallinem Calciumcarbonat nach folgender Gleichung:

$$CO_2 + CaCO_3 + H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

Vorteilhaft an dieser Vorgehensweise ist, dass Überreaktionen vermieden werden können. Auch bei neuen Filterfüllungen ist eine zu starke Abbindung nicht möglich. Nachteilig bei dieser Art der Entsäuerung ist jedoch, dass eine lange Einwirkungszeit für die Bindung der aggressiven Kohlensäure bis zum Gleichgewicht notwendig ist. Hierdurch werden große Füllmengen und damit große Filteranlagen benötigt. Die Anwendung ist deshalb auf Anlagen

für kleinere Wassermengen beschränkt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass bei splittig-kristallinem Korn, aufgrund der glatten Kristallflächen die Reaktivität verringert ist. Für die Entsäuerung müssen daher verlängerte Kontaktzeiten berücksichtigt werden. Außerdem weisen die Kalksteinkörnungen einen unerwünschten Staubgehalt auf.

Zur Verbesserung der chemischen Reaktionsfähigkeit wird auch ein Calciumcarbonat mit einem Anteil an Magnesiumoxid als poröses Filtermaterial eingesetzt. Es dient zur Entsäuerung von kohlensaurer, aggressiver Wässer auf filtrativem Wege. Wegen seiner hohen Reaktionsfähigkeit ist der spezifische Verbrauch besonders günstig. Der Einsatz erfolgt unter anderem in Schnellfilteranlagen zur Trinkwassergewinnung. Bei Einsatz dieses Materials in Filteranlagen können, bedingt durch Überalkalität des Wassers, Probleme durch Verbackungen der Körner auftreten.

Es ist auch versucht worden, andere Kalke in geeigneter Körnung für die Entsäuerung und Filtration von Wasser einzusetzen, zum Beispiel Korallenkalke. Wegen der darin enthaltenen Verunreinigungen besteht aber die Gefahr, dass die Filterschüttung mikrobiologisch kontaminiert wird, so dass hygienische Probleme mit dem Trinkwasser auftreten. Abhilfe könnte durch thermische Behandlung dieser Kalke geschaffen werden (Totbrennen), was aber mit hohen Kosten verbunden ist.

Aus der DE 195 03 913 A1 ist ein Verfahren zur Entsäuerung und Filtration von Wasser mit einem körnigen chemisch reagierenden Filtermaterial mit einem Massenanteil an Erdalkalicarbonat von >97% bekannt, in dem als Filtermaterial ein durch Recarbonatisierung von Granalien aus Erdalkalicarbonat, Erdalkalihydroxid und Wasser erhaltenes Material eingesetzt wird.

Das beschriebene Filtermaterial liefert bereits sehr gute Ergebnisse bei der Entsäuerung und Filtration von Wasser. So weist es bei stabiler Kornstruktur einen hohen Reinheitsgrad auf und staubt nicht. Ferner kann mit ihm verhindert werden, dass durch das Filtermaterial Fremdstoffe in das Wasser gelangen, und es kann sicher gestellt werden, dass auch nach der Behandlung nur Stoffe enthalten sind, die das Wasser von Natur aus mit sich bringt.

Als nachteilig an diesem Filtermaterial hat sich jedoch erwiesen, dass es bei neuen Filtermassen während der Einfahrphase anfangs für einige Zeit zu einer Überalkalisierung

kommen kann. So kann der pH-Wert in Abhängigkeit von der Lage des Gleichgewichts beispielsweise um etwa 0,5 ansteigen. Dies kann dadurch verhindert werden, dass das Filtermaterial chargenweise eingebracht wird. Hierdurch wird allerdings die Einfahrzeit verlängert.

Weiter nachteilig an diesem Filtermaterial ist, dass es nur bedingt für die Aufbereitung von eisen- und manganhaltigen Flüssigkeiten eingesetzt werden kann. Die Abscheidung größerer Mengen an diesen Verbindungen kann nämlich zu einer teilweisen Blockierung der Kornoberfläche führen wodurch die Entsäuerung behindert wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde ein Filtermaterial bereitzustellen, mit dem die oben beschriebenen Nachteile vermieden werden können. Insbesondere soll auch bei neuen Filtermassen, während der Einfahrphase eine Überalkalisierung vermieden werden können. Zudem soll sich das Filtermaterial auch zur Filtration von Flüssigkeiten mit höheren Eisen- und Mangangehalten eignen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Materials gelöst, das mindestens 97 Gew.% Erdalkalicarbonat enthält, wobei der Calciumoxid-Gehalt des Materials 0,3 Gew.% oder weniger beträgt und die Korngruppe des Materials von 0,1 bis 1,8 mm beträgt.

Der Gehalt an Erdalkalicarbonat sowie der Calciumoxid-Gehalt beziehen sich jeweils auf das Gesamtgewicht des Materials.

Die Korngruppe kann beispielsweise wie in Norm DIN EN 12901, insbesondere in Norm DIN EN 12901:2000-1, beschrieben, definiert sein. Danach versteht der Fachmann unter Korngruppe alle Korngrößen eines Materials, die sich zwischen zwei Siebweiten befinden. Beispiele für Siebweiten sind in Norm DIN ISO 3310-1, insbesondere in Norm DIN ISO 3310-1:2001-09, aufgeführt. Dort werden die Siebweiten auch als Nennmaschenweite bezeichnet. Es sind jedoch auch andere Siebweiten denkbar, beispielsweise können die Siebweiten, die eine Korngruppe begrenzen, auch theoretische Siebweiten sein. Die Korngruppe kann beispielswiese in der Form 0,1 mm bis 1,8 mm oder in der Form 0,1/1,8 mm angegeben werden. Die Korngruppe kann gemäß Norm DIN EN 12902, insbesondere gemäß Norm DIN EN 12902:2005-02, bestimmt werden. Insbesondere kann die Korngruppe durch Bestimmung

einer Korngrößenverteilung bestimmt werden. Beispielsweise können aus einer Korngrößenverteilung zwei Korngrößen als Siebweiten ausgewählt werden, zwischen denen sich die Korngruppe befindet. Eine Korngrößenverteilung kann gemäß Norm DIN EN 12902, insbesondere Norm DIN EN 12902:2005-02, bestimmt werden. Die Korngrößenverteilung kann durch Siebung, insbesondere gemäß Norm ISO 2591-1, insbesondere gemäß Norm ISO 2591-1:1988, bestimmt werden. Die hierfür herangezogenen Siebe werden auch als Prüfsiebe bezeichnet und verfügen über unterschiedliche Siebweiten oder Nennweiten. Für pulverförmige Materialien kann die Korngrößenverteilung auch mit einem Laserdiffraktometer bestimmt werden. Dies kann gemäß Norm ISO 13320-1, insbesondere gemäß Norm ISO 13320:2009, durchgeführt werden. Gemäß den angeführten Methoden kann auch der Unterkornanteil der Korngruppe, also der Massenanteil in Gew.% eines körnigen Materials, der das Sieb mit der kleinsten Siebweite für die jeweilige Korngruppe passiert, bestimmt werden. Ebenso kann gemäß den beschriebenen Methoden der Überkornanteil, also der Massenanteil in Gew.% eines Korngemenges, der von dem Sieb mit der größten Siebweite für die jeweilige Korngruppe zurückgehalten wird, bestimmt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Materials liegt der Gehalt an Überkorn und an Unterkorn für eine festgelegte Korngruppe des Materials bei 10 Gew.% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials mit dieser Korngruppe.

Überraschend wurde gefunden, dass es bei Verwendung des erfindungsgemäßen Materials möglich ist die oben diskutierten Nachteile aus dem Stand der Technik zu vermeiden. So kann bei Verwendung des Materials auch bei neuen Filtermassen während der Einfahrphase eine Überalkalisierung vermieden werden. Mithin ist es bei dem erfindungsgemäßen Material nicht mehr notwendig die Einfüllung in die Aufbereitungsanlagen stufenweise durchzuführen. Stattdessen steigt der pH-Wert während des Einfüllens nur unwesentlich an. Hierdurch kann die Einfahrzeit deutlich reduziert werden. Das erfindungsgemäße Material eignet sich daher auch für die Aufbereitung von weichen Wässern und für die Verwendung in kleinen Anlagen.

Es wird vermutet, dass dieser Effekt insbesondere auf den geringen Calciumoxid-Gehalt in dem erfindungsgemäßen Material zurückzuführen ist. Erfindungsgemäß beträgt dieser Gehalt 0,3 Gew.% oder weniger, vorzugsweise von 0,2 bis 0,01 Gew.% und insbesondere von 0,1 bis 0,01 Gew.%. Dieser geringe Calciumoxid-Gehalt kann beispielsweise dadurch erhalten

werden, dass die Herstellung des Materials eine zweifache Recarbonatisierung kombiniert mit einer Aussiebung auf eine Korngruppe von 0,1 bis 1,8 mm umfasst.

Unter „Calciumoxid-Gehalt" wird insbesondere der freie Calciumoxid-Gehalt verstanden. Der Calciumoxid-Gehalt im Material kann nach dem Fachmann bekannten Messmethoden bestimmt werden, beispielsweise mittels Leitfähigkeit. Der Calciumoxid-Gehalt im Material kann ferner nach Norm DIN EN 12485, insbesondere nach Norm DIN EN 12485:2010-08, bestimmt werden, die jeweils entsprechend anzuwenden sind.

Überraschend wurde gefunden, dass es möglich ist den durch eine erste Recarbonatisierung verringerten Calciumoxid-Gehalt in dem Material noch weiter zu verringern, wenn sich an diesen ersten Recarbonatisierungsschritt eine Aussiebung auf eine Korngruppe von 0,1 bis 1,8 mm gefolgt von einem zweiten Recarbonatisierungsschritt anschließt. Hierdurch kann der Calciumoxid-Gehalt in dem Material auf weniger als 0,3 Gew.% reduziert werden.

Durch die Aussiebung kann ein Material mit einer Korngruppe von 0,1 bis 1,8 mm erhalten werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Material eine Korngruppe von 0,2 bis 1,7 mm, weiter bevorzugt von 0,5 bis 1,6 mm auf. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Material eine Korngruppe von 0,71 bis 1,25 mm auf.

Ein weiterer Vorteil der zweifachen Recarbonatisierung liegt darin, dass mit dem hierdurch erhaltenen Material ein stabilerer Filterbetrieb ermöglicht wird.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Materials enthält das Material mindestens 98 Gew.% Erdalkalicarbonat. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Materials enthält das Material mindestens 99 Gew.% Erdalkalicarbonat.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das in dem Material enthaltene Erdalkalicarbonat Calciumcarbonat und/oder Magnesiumcarbonat.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das in dem Material enthaltene Erdalkalicarbonat eine Mischung aus Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat.

Vorzugsweise enthält das in dem Material enthaltene Erdalkalicarbonat mindestens 90 Gew.%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.%, weiter bevorzugt mindestens 97 Gew.%, noch weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.%, noch weiter bevorzugt mindestens 99 Gew.% Calciumcarbonat, bezogen auf die Gesamtmenge an Erdalkalicarbonat. Insbesondere enthält das in dem Material enthaltene Erdalkalicarbonat 97 bis 99,9 Gew.%, weiter bevorzugt 98 bis 99 Gew.%, Calciumcarbonat, bezogen auf die Gesamtmenge an Erdalkalicarbonat.

Insbesondere kann das in dem Material enthaltene Erdalkalicarbonat Magnesiumcarbonat in einer Menge von 0,01 Gew.% bis 10 Gew.%, bevorzugt 0,1 Gew.% bis 5 Gew.%, weiter bevorzugt 0,2 Gew.% bis 2 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an Erdalkalicarbonat, enthalten.

Mit einem Material, das Calciumcarbonat und/oder Magnesiumcarbonat enthält, können die Vorgaben für Filtermaterialien für Trinkwasser erfüllt werden. Ferner kann bei Verwendung der genannten Mengen an Calciumcarbonat und/oder Magnesiumcarbonat ein besonders wirksames Material erhalten werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Material in Form von Granalien vor. Dies erlaubt eine besonders einfache und staubfreie Handhabung, vor allem beim Befüllen der Filteranlagen.

Praktische Versuche haben ergeben, dass mit dem erfindungsgemäßen Material eine besonders effiziente Ausnutzung der Entsäuerungskapazität der in dem Material enthaltenen Bestandteile erzielt werden kann. So konnten im Vergleich zu den aus der DE 195 03 913 A1 bekannten Filtermaterialien 10% bis 20%, in manchen Fällen auch mehr als 20%, bessere Verbrauchswerte erzielt werden. Der tatsächliche Verbrauch entspricht somit nahezu dem berechneten.

Es wird vermutet, dass die hohe Kapazität des Materials zumindest teilweise auf die Siebung auf eine Korngruppe von 0,1 bis 1,8 mm zurückzuführen ist. Diese führt dazu, dass die effektive Korngröße etwa 30 bis 40 Prozent geringer als bei den in der DE 195 03 913 A1 beschriebenen Filtermaterialien ist. Die effektive Korngröße ist beispielsweise in Norm DIN EN 12901, insbesondere in Norm DIN EN 12901:2000-1, beschrieben. Danach versteht der

Fachmann unter der effektiven Korngröße die theoretische Siebweite, bei der 10 Gew.% des Massenanteils der Probe das Sieb passieren. Die effektive Korngröße kann beispielsweise gemäß Norm DIN EN 12902, insbesondere gemäß Norm DIN EN 12902:2005-02, bestimmt werden. Insbesondere kann die effektive Korngröße durch Bestimmung einer Korngrößenverteilung bestimmt werden.

Ein weiterer Vorteil der geringen effektiven Korngröße des erfindungsgemäßen Materials liegt darin, dass sie eine wirksamere Filtration ermöglicht. Hierdurch kann das Material auch für die Behandlung von Flüssigkeiten, die schlecht entfernbare Bestandteile enthalten, wie beispielsweise Eisen- und/oder Mangan enthaltende Flüssigkeiten, vorzugsweise Eisen- und/oder Mangan enthaltendes Wasser, eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Material eignet sich insbesondere auch zur Behandlung von Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, mit Eisengehalten von mehr als 0,2 mg/dm^3, vorzugsweise von 1 bis 2 mg/dm^3 und/oder mit Mangangehalten von mehr als 0,05 mg/dm^3, vorzugsweise von 0,2 bis 0,4 mg/dm^3.

Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass sich bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Materials überraschenderweise eine Eintrübung der behandelten Flüssigkeiten im Vergleich zu Materialien aus dem Stand der Technik reduzieren lässt.

Als Maß für die Eintrübung von Flüssigkeiten kann in der Wasseraufbereitung die Nephelometric Turbidity Unit (NTU) verwendet werden. Sie ist die Einheit einer mit einem kalibrierten Nephelometer gemessenen Trübung einer Flüssigkeit. Praktische Versuche haben ergeben, dass mit dem erfindungsgemäßen Material der NTU-Wert im Vergleich zu den aus der DE 195 03 913 A1 bekannten Materialien um etwa 20% bis 40% verbessert werden kann. Der NTU-Wert kann beispielsweise nach Norm DIN EN ISO 7027 (C2) 2000-4 gemessen werden. Die in dieser Norm angegebene Messmethode für FNU-Werte und/oder FAU Werte kann gleichermaßen auch zur Bestimmung von NTU-Werten, bezogen auf Formazin, verwendet werden.

Eine geringe Trübung der behandelten Flüssigkeiten ist vorteilhaft für ihre Qualifizierung beispielsweise als Trinkwasser. Der Grund hierfür liegt unter anderem darin, dass sich an freie Partikel mikrobiologisch wirksame Verbindungen anheften können was einen negativen Einfluss auf die biologische Wasserqualität haben kann.

Es war nicht vorhersehbar, dass mit dem erfindungsgemäßen Material eine Verbesserung der Eintrübungswerte erzielt werden kann.

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung des Materials können gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung im Wesentlichen Erdalkalicarbonat, Erdalkalihydroxid und/oder Erdalkalioxid verwendet werden. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden als Ausgangsmaterialien für die Herstellung des Materials im Wesentlichen Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid verwendet. Alternativ kann statt Erdalkalihydroxid ein Erdalkalioxid oder eine Mischung von Erdalkalihydroxid und Erdalkalioxid verwendet werden. Bevorzugt werden Kalksteinmehl und/oder Kalkhydrat, insbesondere Weißkalkhydrat, als Ausgangsmaterialien eingesetzt. Weiterhin kann für die Herstellung des Materials eine Flüssigkeit, bevorzugt Wasser, verwendet werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das als Ausgangsmaterial verwendete Erdalkalicarbonat mindestens 90 Gew.%, vorzugsweise mindestens 95 Gew.%, insbesondere von 97 bis 99 Gew.%, weiter bevorzugt von 98 bis 99 Gew.%, Calciumcarbonat. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das als Ausgangsmaterial verwendete Erdalkalihydroxid mindestens 90 Gew.%, vorzugsweise von 92 bis 99 Gew.%, Calciumhydroxid. Vorzugsweise enthält das als Ausgangsmaterial verwendete Erdalkalioxid mindestens 90 Gew.%, bevorzugt 92 bis 99 Gew.%, Calciumoxid.

Die Verwendung reiner Ausgangsmaterialien hat den Vorteil, dass hierdurch ein Material mit einem hohen Reinheitsgrad erhalten werden kann. Ein derartiges Material eignet sich somit besonders zur Gewinnung und/oder Aufbereitung von Trinkwasser.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Material eine im Wesentlichen kugelige Kornform auf. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Material eine kugelige Kornform auf. Derartige Kornformen ermöglichen die Bildung dichter Kugelpackungen. Dies ist beispielsweise beim Einsatz des Materials als Filtermaterial von Vorteil, da hierdurch eine besonders feine Filterung ermöglicht wird. Ferner ist eine hohe Packungsdichte aufgrund des geringeren Packungsvolumens für den Transport und Lagerung des Materials vorteilhaft. So eignet sich das erfindungsgemäße Material beispielsweise auch für Filter, die mit Vorortsilos ausgerüstet sind und bei denen die Anlieferung mit Silofahrzeugen erfolgt.

Aufgrund ihrer hohen Packungsdichte kann das Material auch ein hohes Schüttgewicht von beispielsweise 1,1 bis 1,3 g/cm³ aufweisen.

Das erfindungsgemäße Material weist vorzugsweise eine hohe spezifische Oberfläche auf. Insbesondere kann das erfindungsgemäße Material eine spezifische Oberfläche, insbesondere eine BET-Oberfläche, von beispielsweise mindestens 3,5 m²/g, vorzugsweise von 3,5 bis 5,5 m²/g und insbesondere von 4 bis 5 m²/g, aufweisen. Die spezifische Oberfläche kann beispielsweise nach dem BET-Verfahren gemäß Norm ISO 9277, insbesondere gemäß Norm ISO 9277:2010, bestimmt werden. Hierdurch weist das Material eine hohe Aktivität auf. Zudem können besonders gute Abscheideleistungen bei der Filtration erzielt werden.

Insgesamt zeigt sich, dass das erfindungsgemäße Material alle wesentlichen Eigenschaften besitzt, die es zu einem in der Anwendung einfachen und gleichzeitig reaktiven Filtermaterial machen. So werden die Vorteile eines einfachen Einsatzes, wie es ein dichter Massenkalk bietet, mit der hohen Reaktivität eines porösen Filtermaterials vereint.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Materials umfassend folgende Schritte:

a) Granulieren einer Mischung enthaltend Erdalkalicarbonat, Erdalkalihydroxid und/oder Erdalkalioxid zu einem Granulat;

b) Recarbonatisierung des Granulats durch in Kontakt bringen mit einem kohlenstoffdioxidhaltigen Gas;

c) Siebung auf eine Korngruppe von 0,1 bis 1,8 mm;

d) erneute Recarbonatisierung des Granulats durch in Kontakt bringen mit einem kohlenstoffdioxidhaltigen Gas.

Die Schritte a) bis d) werden vorteilhafterweise nacheinander durchgeführt.

Vorzugsweise wird das Granulieren in Schritt a) in Gegenwart einer Flüssigkeit, insbesondere Wasser, durchgeführt. Vorteilhafterweise wird das Granulieren in Schritt a) in Gegenwart von 1 bis 50 Gew.%, insbesondere 5 bis 20 Gew.%, Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge an Erdalkalicarbonat, Erdalkalihydroxid und/oder Erdalkalioxid, durchgeführt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren gilt für die Bedeutung der Korngruppe, ihre Bestimmung und für das Über- und das Unterkorn für eine festgelegt Korngruppe gleichermaßen das oben für das erfindungsgemäße Material Gesagte.

Die zu granulierende Mischung in Schritt a) enthält gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung mindestens 90 Gew.%, bevorzugt mindestens 95 Gew.%, weiter bevorzugt mindestens 99 Gew.%, Erdalkalicarbonat, Erdalkalihydroxid und/oder Erdalkalioxid.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens enthält die zu granulierende Mischung in Schritt a) mindestens 90 Gew.%, bevorzugt mindestens 95 Gew.%, weiter bevorzugt mindestens 99 Gew.%, Calciumcarbonat, Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens enthält die zu granulierende Mischung in Schritt a) mindestens 90 Gew.%, bevorzugt mindestens 95 Gew.%, weiter bevorzugt mindestens 99 Gew.%, Kalksteinmehl, Kalkhydrat und/oder Weißfeinkalk. Als Kalkhydrat kann insbesondere Weißkalkhydrat eingesetzt werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens enthält die zu granulierende Mischung in Schritt a) mindestens 90 Gew.%, bevorzugt mindestens 95 Gew.%, weiter bevorzugt mindestens 99 Gew.%, Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens enthält die zu granulierende Mischung in Schritt a) mindestens 90 Gew.%, bevorzugt mindestens 95 Gew.%, weiter bevorzugt mindestens 99 Gew.%, Calciumcarbonat und Calciumhydroxid.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens enthält die zu granulierende Mischung in Schritt a) mindestens 90 Gew.%, bevorzugt mindestens 95 Gew.%,

weiter bevorzugt mindestens 99 Gew.%, Kalksteinmehl und Kalkhydrat. Als Kalkhydrat kann insbesondere Weißkalkhydrat eingesetzt werden.

Dabei kann ein Material mit einer hohen Reinheit erhalten werden, das sich besonders gut zur Gewinnung und/oder Aufbereitung von Trinkwasser eignet.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens enthält die zu granulierende Mischung in Schritt a) mindestens 40 Gew.%, bevorzugt mindestens 50 Gew.%, weiter bevorzugt mindestens 55 Gew.%, Erdalkalicarbonat, bezogen auf die Gesamtmenge an Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens enthält die zu granulierende Mischung in Schritt a) mindestens 30 Gew.%, bevorzugt mindestens 35 Gew.%, Erdalkalihydroxid, bezogen auf die Gesamtmenge an Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid.

Weiterhin kann die zu granulierende Mischung in Schritt a) auch Erdalkalioxid enthalten.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird für die zu granulierende Mischung in Schritt a) Erdalkalicarbonat mit einer Korngruppe von 10 bis 125 µm und/oder Erdalkalihydroxid mit einer Korngruppe von 10 bis 125 µm und/oder Erdalkalioxid mit einer Korngruppe von 10 bis 125 µm eingesetzt. Durch Verwendung von Ausgangsmaterialien mit einer derartigen Korngruppe lässt sich ein Granulat besonders gut herstellen.

Das Granulieren in Schritt a) kann auf verschiedene dem Fachmann bekannte Arten und Weisen, beispielsweise in einer Granuliermaschine mit einem Granulierteller oder einer Granuliertrommel, durchgeführt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens haben die in Schritt a) hergestellten Granalien des Granulats eine Korngröße von 0,5 bis 5,0 mm, bevorzugt von 0,5 bis 4 mm, weiter bevorzugt von 0,7 bis 3 mm.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem gemäß Schritt a) hergestellten Granulat um ein kalkhydratgebundenes Material.

Der Calciumoxid-Gehalt in dem nach dem Schritt a) erhaltenen Granulat kann im Bereich von 10 bis 50 Gew.% Calciumoxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulats, liegen.

Vorzugsweise ist das kohlenstoffdioxidhaltige Gas, mit dem das Granulat in Schritt b) und/oder in Schritt d) in Kontakt gebracht wird, ein Gas, das mindestens 30 Vol.%, insbesondere mindestens 40 Vol.%, Kohlenstoffdioxid enthält.

Um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit und gute Gleichgewichtslage für die Recarbonatisierung zu erhalten ist es vorteilhaft, wenn in mindestens einem der Schritte b) und d) das kohlenstoffdioxidhaltige Gas auf eine Temperatur von 160°C oder mehr, vorzugsweise von 180 bis 220°C, und/oder das Granulat auf etwa 60°C oder mehr, vorzugsweise von 80 bis 120°C, gebracht wird.

Als besonders günstig hat es sich dabei erwiesen für die Recarbonatisierung in mindestens einem der Schritte b) und d) das kohlenstoffdioxidhaltige Gas auf eine Temperatur von 160°C oder mehr zu bringen. Praktische Versuche haben ergeben, dass für die Recarbonatisierung in Schritt b) eine Recarbonatisierungsdauer von 2 bis 6 Stunden, insbesondere von 3 bis 5,5 Stunden ausreichen kann. Bei diesem Schritt kann der Calciumoxid-Gehalt des Granulats auf Werte von 0,5 bis 3 Gew.%, insbesondere von 0,8 bis 1,5 Gew.%, verringert werden.

Vorzugsweise wird der zweite Recarbonatisierungsschritt unter im Wesentlichen gleichen Bedingungen wie der erste Recarbonatisierungsschritt durchgeführt.

Um das erfindungsgemäße Material mit niedrigem Calciumoxid-Gehalt zu erhalten wird die zweite Recarbonatisierung in Schritt d) so lange fortgesetzt bis in dem Granulat der Calciumoxid-Gehalt 0,3 Gew.% oder weniger beträgt. Als günstig für den zweiten Recarbonatisierungsschritt haben sich beispielsweise Recarbonatisierungsdauern von einer halben Stunde bis 5 Stunden, vorzugsweise von 1 Stunde bis 4 Stunden erwiesen.

In Schritt c) findet eine Siebung auf eine Korngruppe von 0,1 bis 1,8 mm statt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Siebung so durchgeführt, dass ein

Granulat mit einer Korngruppe von 0,2 bis 1,7 mm, insbesondere von 0,5 bis 1,6 mm und weiter bevorzugt von 0,71 bis 1,25 mm erhalten wird.

Die Erfindung umfasst ferner Materialien, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

Wie oben erläutert eignet sich das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Material hervorragend zur Entsäuerung, Filtration und/oder Aufhärtung von Flüssigkeiten, insbesondere von Wasser. Besonders vorteilhaft ist, dass bei seinem Einsatz auch bei neuen Filtermassen während der Einfahrphase eine Überalkalisierung vermieden werden kann.

Aufgrund seiner feinen Körnung eignet sich das Material auch hervorragend zur Behandlung von Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, die Verunreinigungen von Eisen und/oder Mangan enthalten.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand dreier Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1:

Herstellung des erfindungsgemäßen Materials in Form von Granalien

60 Gew.% Kalksteinmehl und 40 Gew.% Weißkalkhydrat werden homogen vermischt. Die Mischung wird über eine Dosiereinrichtung einer Granuliermaschine zugeführt. Nach Zugabe von Wasser in Massenanteilen von etwa 10 bis 15 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an Kalksteinmehl, Weißkalkhydrat und Wasser, werden Granalien hergestellt. Die Korngröße kann beliebig gewählt werden, zum Beispiel 0,5 bis 5,0 mm. Bevorzugt wird eine Korngröße von ca. 1 bis 3 mm. Das so hergestellte Granulat wird in einen Trommelreaktor gegeben und durch Einleiten von auf etwa 180°C erhitztem kohlenstoffdioxidhaltigem Gas mit einem Volumenanteil an Kohlenstoffdioxid > 30 Vol.% recarbonatisiert.

Das im Granulat vorhandene freie Calciumoxid wird durch Kohlenstoffdioxid zu Calciumcarbonat umgesetzt. Dabei wird das Granulat nach entsprechender Recarbonatisierungszeit auf eine Temperatur von 110°C erhitzt. Die Recarbonatisierung wird so lange fortgesetzt, bis im Granulat nur noch ein Calciumoxid-Gehalt von etwa 2 Gew.%

vorliegt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Charge einer Siebanlage zugeführt und auf eine Korngruppe von 0,5 bis 1,6 mm abgesiebt.

Anschließend wird das Granulat in einem zweiten Recarbonatisierungsschritt auf eine Temperatur von 110°C erhitzt. Die Recarbonatisierung wird drei Stunden lang fortgesetzt bis im Granulat nur noch ein Calciumoxid-Gehalt von 0,3 Gew.% oder weniger vorliegt.

Beispiel 2:

Vergleich zwischen den erfindungsgemäßen Granalien gemäß Beispiel 1 und Granalien gemäß DE 195 03 913 A1

In der folgenden Tabelle werden charakteristische Parameter der erfindungsgemäßen Granalien gemäß Beispiel 1 und von Granalien, die nach dem auf Seite 2, im Beispiel der DE 195 03 913 A1 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, vergleichend gegenübergestellt.

		Granalien gemäß Seite 2, Beispiel der DE 195 03 913 A1	**Erfindungsgemäße Granalien gemäß Beispiel 1**
Chemische Zusammensetzung	**Calciumoxid CaO**	ca. 1,0 Gew.%	0,3 Gew.%
	Calciumcarbonat $CaCO_3$	ca. 97,5 Gew.%	ca. 98,0 Gew.%
	Magnesiumcarbonat $MgCO_3$	ca. 0,8 Gew.%	ca. 1,2 Gew.%
	Fe_2O_3 und Al_2O_3	ca. 0,3 Gew.%	ca. 0,2 Gew.%
	Kieselsäure SiO_2	ca. 0,4 Gew.%	ca. 0,3 Gew.%
Körnung	**Korngruppe (DIN EN 12902)**	Körnung I: 0,5 - 3,15 mm	0,5 - 1,6 mm
	Schüttdichte (Lagerungsdichte)	Körnung I: ca. 1,25 - 1,30 t/m³	1,1 - 1,3 t/m³

		Granalien gemäß Seite 2, Beispiel der DE 195 03 913 A1	Erfindungsgemäße Granalien gemäß Beispiel 1
Verbrauch (einschließlich Spülverluste)	**pro g CO_2 (abgebunden)**	ca. 3,5 g	ca. 2,5 g
Aufhärtung	**pro g/m³ CO_2 (abgebunden)**	ca. 0,128 °dH	ca. 0,128 °dH
Einsatzmengen: Leerbettkontaktzeit	**bei 20 Minuten Kontaktzeit**	330 kg/m³	270 kg/m³
Filtermaterialschichten	**bei offenen Filtern**	1000 – 2000 mm	1000 – 2000 mm
	bei geschlossenen Filtern	1500 – 3000 mm	1500 – 3000 mm
Filtergeschwindigkeiten	**bei offenen Filtern**	bis 15 m/h	bis 15 m/h
	bei geschlossenen Filtern	bis 30 m/h	bis 30 m/h
Physikalische Parameter	**Schüttgewicht**	1,1 - 1,3 g/cm³	1,1 - 1,2 g/cm³
	Spezifische Oberfläche (BET/ISO 9277)	3,4 m²/g	5,8 m²/g
	Rohdichte	2,1 cm³/g	2,1 cm³/g
	Festigkeit (Gew.-Belastung bis Zerstörung)	6,4 kg	6,4 kg
Eintrübung	**NTU (DIN EN ISO 7027 (C2) 2000-4)**	0,1-0,3	0,07-0,2

		Granalien gemäß Seite 2, Beispiel der DE 195 03 913 A1	Erfindungsgemäße Granalien gemäß Beispiel 1
Filtrative Wirkung	**Wasser mit einem Fe-Gehalt von 0,2 mg/dm³**	0,2 mg/dm³	0,01 mg/dm³

Wie der Tabelle entnommen werden kann, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Granalien gemäß Beispiel 1 verglichen mit dem gemäß dem auf Seite 2, im Beispiel der DE 195 03 913 A1 hergestellten, bekannten Filtermaterial durch einen geringeren Calciumoxid-Gehalt und eine größere spezifische Oberfläche aus.

Ferner zeigt sich, dass mit dem erfindungsgemäßen Material gemäß Beispiel 1 verbesserte Verbrauchswerte pro Gramm abgebundenem CO_2 bei gleichzeitig verringerten Eintrübungswerten erzielt werden können. Auch ist die verbesserte filtrative Wirkung bei eisenhaltigen Wässern gut zu erkennen.

Beispiel 3:

Verwendung von erfindungsgemäßen Granalien gemäß Beispiel 1 für die filtrative Entsäuerung von Wasser

Das in Beispiel 1 hergestellte Material in Form von Granalien wird als chemisch reagierendes Filtermaterial in offenen und geschlossenen Festbettfiltern nach Norm DIN 19 605 für folgende Anwendungsbereiche eingesetzt:

- Entsäuerung und Filtration von Brunnen-, Quell- und/oder Oberflächenwasser
- Entsäuerung und Filtration in Verbindung mit Enteisenung und Entmanganung
- Aufhärtung von Destillat und Permeat für deren Nutzung als Trinkwasser

Bei diesen Anwendungen zeigt sich, dass auch bei einer Einfüllung großer Mengen in die Filter während der Einfahrphase keine Überalkalisierung stattfindet.

Das erfindungsgemäße Material gemäß Beispiel 1 erweist sich als hochreaktives Filtermaterial, mit dem die Anforderungen der Norm DIN EN 1018 Typ A der Trinkwasserverordnung und der Norm DIN 2000 erfüllt werden können. Nach abgeschlossener Einarbeitung und kontinuierlicher Betriebsweise werden keine Stoffe an das Wasser abgegeben, die zu einer Überschreitung von Grenzwerten der Trinkwasserverordnung führen könnten.

Darüber hinaus gewährleistet das erfindungsgemäße Material gemäß Beispiel 1 durch seine hohe Reaktionsfähigkeit, seine stabile Kornstruktur und seinen hohen chemischen und mikrobiologischen Reinheitsgrad einen sicheren, wartungsarmen und wirtschaftlich günstigen Betrieb.

Patentansprüche

1. Material zur Entsäuerung, Filtration und/oder Aufhärtung von Flüssigkeiten, enthaltend mindestens 97 Gew.% Erdalkalicarbonat, wobei der Calciumoxid-Gehalt des Materials 0,3 Gew.% oder weniger beträgt und die Korngruppe des Materials von 0,1 bis 1,8 mm beträgt.

2. Material nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das in dem Material enthaltene Erdalkalicarbonat Calciumcarbonat und/oder Magnesiumcarbonat enthält.

3. Material nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das in dem Material enthaltene Erdalkalicarbonat mindestens 90 Gew.%, insbesondere mindestens 95 Gew.%, insbesondere 97 bis 99,9 Gew.%, Calciumcarbonat, bezogen auf die Gesamtmenge an Erdalkalicarbonat, enthält.

4. Material nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das in dem Material enthaltene Erdalkalicarbonat Magnesiumcarbonat in einer Menge von 0,01 Gew.% bis 10 Gew.%, insbesondere 0,1 Gew.% bis 5 Gew.% oder 0,2 Gew.% bis 2 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an Erdalkalicarbonat, enthält.

5. Material nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Material in Form von Granalien vorliegt.

6. Material nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Material eine BET- Oberfläche von mindestens 3,5 m^2/g aufweist.

7. Material nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Material ein Schüttgewicht von 1,1 bis 1,3 g/cm^3 aufweist.

8. Material nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Material eine im Wesentlichen kugelige Kornform aufweist.

9. Verfahren zur Herstellung eines Materials umfassend folgende Schritte:
   a) Granulieren einer Mischung enthaltend Erdalkalicarbonat, Erdalkalihydroxid und/oder Erdalkalioxid zu einem Granulat;
   b) Recarbonatisierung des Granulats durch in Kontakt bringen mit einem kohlenstoffdioxidhaltigen Gas;
   c) Siebung auf eine Korngruppe von 0,1 bis 1,8 mm;
   d) erneute Recarbonatisierung des Granulats durch in Kontakt bringen mit einem kohlenstoffdioxidhaltigen Gas.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schritte a) bis d) nacheinander durchgeführt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Granulieren in Schritt a) in Gegenwart einer Flüssigkeit, insbesondere Wasser, durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung in Schritt a) mindestens 90 Gew.%, insbesondere mindestens 95 Gew.% oder mindestens 99 Gew.% Erdalkalicarbonat, Erdalkalihydroxid und/oder Erdalkalioxid enthält.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung in Schritt a) mindestens 90 Gew.%, insbesondere mindestens

95 Gew.% oder mindestens 99 Gew.% Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 9 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung in Schritt a) mindestens 40 Gew.%, insbesondere mindestens 50 Gew.% oder mindestens 55 Gew.%, Erdalkalicarbonat, bezogen auf die Gesamtmenge an Erdalkalicarbonat und Erdalkalihydroxid, enthält.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung in Schritt a) mindestens 90 Gew.%, insbesondere mindestens 95 Gew.%, oder mindestens 99 Gew.%, Kalksteinmehl und Kalkhydrat enthält.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Granulieren in Schritt a) in einer Granuliermaschine mit einem Granulierteller oder einer Granuliertrommel durchgeführt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kohlenstoffdioxidhaltige Gas, mit dem das Granulat in Schritt b) und/oder in Schritt d) in Kontakt gebracht wird, ein Gas ist, das mindestens 30 Vol.% Kohlenstoffdioxid enthält.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die Recarbonatisierung in mindestens einem der Schritte b) und d) das kohlenstoffdioxidhaltige Gas auf eine Temperatur von 160°C oder mehr und/oder das Granulat auf eine Temperatur von 60°C oder mehr gebracht wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die Recarbonatisierung in mindestens einem der Schritte b) und d) das kohlenstoffdioxidhaltige Gas auf eine Temperatur von 180°C bis 220°C gebracht wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Recarbonatisierung in Schritt d) so lange fortgesetzt wird bis der Calciumoxid-Gehalt des Granulats 0,3 Gew.% oder weniger beträgt.

21. Material erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 20.

22. Verwendung des Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder 21 zur Entsäuerung, Filtration und/oder Aufhärtung von Flüssigkeiten.

23. Verwendung nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flüssigkeit Verunreinigungen von Eisen und/oder Mangan enthält.

24. Verwendung nach einem der Ansprüche 22 oder 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flüssigkeit Wasser ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/055418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J20/28 B01J20/04 B01J20/30 C02F1/28 C01F11/18
C02F5/06 C09C1/02
ADD. C02F101/20
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J C02F C01F C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 03 913 A1 (AWA INST GMBH [DE]) 8 August 1996 (1996-08-08) cited in the application page 1, line 5 - line 14 page 2, line 47 - page 3, line 7	1-24
A	CH 534 106 A (HARZER DOLOMITWERKE GES MIT BE [DE]) 28 February 1973 (1973-02-28) the whole document	1-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 May 2016	06/06/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Klemps, Christian

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/055418

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19503913 A1	08-08-1996	AT 183730 T	15-09-1999
		DE 19503913 A1	08-08-1996
		DK 0726230 T3	21-02-2000
		EP 0726230 A2	14-08-1996
		FI 960514 A	08-08-1996
		NO 960280 A	08-08-1996
CH 534106 A	28-02-1973	BE 784561 A1	02-10-1972
		CH 534106 A	28-02-1973
		CS 164925 B2	28-11-1975
		DE 2138668 A1	22-02-1973
		FR 2148032 A1	11-03-1973
		GB 1384756 A	19-02-1975
		IT 963470 B	10-01-1974

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/055418

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J20/28 B01J20/04 B01J20/30 C02F1/28 C01F11/18
C02F5/06 C09C1/02
ADD. C02F101/20
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J C02F C01F C09C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 03 913 A1 (AWA INST GMBH [DE]) 8. August 1996 (1996-08-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 5 - Zeile 14 Seite 2, Zeile 47 - Seite 3, Zeile 7 -----	1-24
A	CH 534 106 A (HARZER DOLOMITWERKE GES MIT BE [DE]) 28. Februar 1973 (1973-02-28) das ganze Dokument -----	1-24

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. Mai 2016	06/06/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Klemps, Christian

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/055418

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19503913 A1	08-08-1996	AT 183730 T	15-09-1999
		DE 19503913 A1	08-08-1996
		DK 0726230 T3	21-02-2000
		EP 0726230 A2	14-08-1996
		FI 960514 A	08-08-1996
		NO 960280 A	08-08-1996
CH 534106 A	28-02-1973	BE 784561 A1	02-10-1972
		CH 534106 A	28-02-1973
		CS 164925 B2	28-11-1975
		DE 2138668 A1	22-02-1973
		FR 2148032 A1	11-03-1973
		GB 1384756 A	19-02-1975
		IT 963470 B	10-01-1974