

# **bbr**

**Wasser und Rohrbau**

*Sonderdruck aus Ausgabe 2/1998*

## **Reaktive Kalkprodukte für die Trinkwasseraufbereitung – Herstellung und Qualitätskriterien**

*Norbert Peschen*



Rudolf Müller

# Reaktive Kalkprodukte für die Trinkwasseraufbereitung – Herstellung und Qualitätskriterien

Norbert Peschen

**D**ie Trinkwasserqualität hat für den Bürger in Europa einen hohen Stellenwert. Um das »In-Lösung-Gehen« von unerwünschten Stoffen aus metallischen Rohrleitungen zu verhindern, ist die Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes – mit Kalkprodukten – erforderlich. Zur Schonung der Umwelt ist in Gebieten mit harten Wässern eine zentrale Entcarbonisierung sinnvoll. Die Kalkhärte kann mit Kalk als Calciumcarbonat aus dem Rohwasser entfernt werden. Durch Entwicklung reaktiver Kalkprodukte konnten die zur Verfügung stehenden Verfahren zur Entsäuerung und Entcarbonisierung entscheidend verbessert werden. Die Entwicklung dieser Produkte wird beschrieben und die Anwendung anhand praktischer Beispiele dargestellt. Die Qualitätsanforderungen an die Produkte und die Verwertung der Rückstände stellen einen weiteren Schwerpunkt dar.

## 1. Einleitung

Die Herstellung von Trinkwasser mit Kalk- und Dolomitprodukten umfaßt ein weites Feld, das für die Trinkwassererzeuger und -verteller durch die Vorgaben der Trinkwasserverordnung [1] geregelt wird. Besonders wichtig ist der in der Anlage 4 als Parameter 5 aufgeführte pH-Wert, der nicht unter 6,5 und nicht über 9,5 liegen sollte. Als weiterer Zusatz ist aufgeführt:

► bei metallischen oder zementhaltigen Werkstoffen, außer passiven Stählen, darf im pH-Bereich 6,5–8,0 der pH-Wert des abgegebenen Wassers nicht unter dem pH-Wert der Calciumcarbonatsättigung liegen.

► bei Faserzementwerkstoffen darf im pH-Bereich 6,5–9,5 der pH-Wert des abgegebenen Wassers nicht unter dem der Calciumcarbonatsättigung liegen.



Dipl.-Ing. Norbert Peschen, geb. 1951; Studium Chemie-Ingenieurwesen an der RWTH Aachen. 19 Jahre im Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie, Köln. Seit 1997 Leiter Produktinnovation im Bereich Business Development der RWK Kalk AG, Wuppertal

Die natürlichen Wasservorkommen (Grundwässer, Quellen, Uferfiltrate) werden über anthropogene Einflüsse immer kalkaggressiver (pH-Abnahme). Die Gründe hierfür liegen unter anderem im CO<sub>2</sub>-Anstieg durch verstärkte Denitrifikationserscheinungen in den Böden aus erhöhten Stickstoffeinträgen der Landwirtschaft (Nitrate) und der Luft (No<sub>x</sub>). Ferner führen die Schadgase SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> in der Atmosphäre über den sauren Regen zu einer Erhöhung der Sulfationenkonzentrationen. Insgesamt ergibt sich ein Härteanstieg von 0,5°dH/a.

Für Entsäuerungs- bzw. Enthärtungsmaßnahmen sind in der Trinkwasserverordnung in der Anlage 3 Zusatzstoffe aufgeführt; u. a. werden genannt: Calciumcarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid, halbgebrannter Dolomit (Calciumcarbonat/Magnesiumoxid). Die Qualität dieser Zusatzstoffe wird zur Zeit gemäß Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz durch die Zusatzstoffverkehrsverordnung geregelt, wobei nicht der tatsächliche Wirkstoffgehalt, sondern der Gehalt an gesundheitlich bedenklichen Bestandteilen geregelt ist.

Für die pH-Wert-Korrektur und Anhebung werden in der Trinkwasseraufbereitung folgende Kalkprodukte eingesetzt:

- a) Calciumoxid, Calciumhydroxid als Dosierchemikalie in Form von
- Kalkmilchsuspensionen
  - »hochreaktiven oder feindispersen« Kalkmilchsuspensionen
  - Kalkwasser

- b) Calciumcarbonat, halbgebrannter Dolomit
- als Filtermaterial in offenen oder geschlossenen Schnellfiltern

## 2. Qualitätsanforderungen an Kalk- und Dolomitprodukte

Unter dem Mandat der Kommission der Europäischen Gemeinschaft werden vom Europäischen Komitee für Normung (CEN) etwa 100 Normen über Zusatzstoffe zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch erarbeitet. Diese Normen werden die bestehenden nationalen Normen (DIN 19611 »Weißkalk zur Wasseraufbereitung«, DIN 19621 »Dolomitische Filtermaterial zur Wasseraufbereitung«) ersetzen.

Der Bereich »Kalk« wird in der Task Group (TG 5) im CEN TC 164/WG 9 erarbeitet. Die Arbeitsgruppen werden von europäischen Experten aus der Industrie, den Behörden, sowie den Wasserversorgungsunternehmen gebildet. In der Task Group 5 werden die Anforderungen an Calciumcarbonat (feinkristalliner Jura- oder devonischer Massenkalk und poröser Muschelkalk), halbgebrannten Dolomit- und Weißkalken erarbeitet und an die verantwortlichen nationalen und europäischen Gremien weitergeleitet. In den mittlerweile vorliegenden Normentwürfen sind die Mindestanforderungen an die Wirkstoffe sowie die Grenzwerte für die Nebenbestandteile und die toxischen Spurenelemente und -stoffe festgeschrieben (Tabellen 1 bis 4). Zur Überprüfung der Anforderungswerte ist eine Analytiknorm erarbeitet worden. Die Prüfmethoden zu dieser Norm werden in einem europäischen Ringversuch bewertet [2].

Für die Produkte Calciumcarbonat und Weißkalk sind drei Produktklassen vorgesehen, während die DIN 19611 bei Weißkalken nur eine Klasse vorsieht. Weißkalk nach der DIN 19611 entspricht nach dem EN-Entwurf Typ 3. Es wird deutlich, daß in der EN-Norm der Forderung der Wasserwirtschaft nach hochreinen Produkten mit hohem Wirkstoffanteil Rechnung getragen wurde. Zudem wurden die Gehalte an Nebenbestandteilen, wie z. B. Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Manganoxid, begrenzt.

Tab. 1: Anforderungen an Weißkalkprodukte – europäischer Normentwurf im Vergleich zur DIN 19611

Bestimmungsgröße	Europäischer Normentwurf (prEN 12518)						DIN 19611	
	Weißfeinkalk			Weißkalkhydrat			Weißfeinkalk	Weißkalkhydrat
Massenanteil	Typ 1	Typ 2	Typ 3	Typ 1	Typ 2	Typ 3		
wasserlös. CaO (%)	≥ 87	≥ 84	≥ 80				≥ 80	
wasserlös. Ca (OH) <sub>2</sub> (%)				≥ 92	≥ 87	≥ 83		≥ 84
Siebrückstände in g/kg Trockensubstanz								
0,63 mm	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	enfällt	0
0,09 mm	≤ 70	≤ 70	≤ 70	≤ 55	≤ 55	≤ 55	≤ 30	≤ 24
Mg <sup>2+</sup> (g/kg)							≤ 15	≤ 12
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/kg)							≤ 10	≤ 8
SiO <sub>2</sub> (%)	≤ 2,0	≤ 3,0	≤ 4,0	≤ 2,0	≤ 3,0	≤ 4,0		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	≤ 0,5	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 0,5	≤ 1,0	≤ 2,0		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	≤ 0,5	≤ 1,0	≤ 1,5	≤ 0,5	≤ 1,0	≤ 1,5		
MnO <sub>2</sub> (%)	≤ 0,15	≤ 0,4	≤ 0,5	≤ 0,15	≤ 0,4	≤ 0,5		
wasserunlösliche Bestandteile (%)	≤ 13,0	≤ 16,0	≤ 20,0	≤ 8,0	≤ 13,0	≤ 17,0		

Herstellung hochreaktiver Kalkmilch werden die Anwendungsmöglichkeiten erweitert bzw. erst ermöglicht. Entsprechende Prüfvorschriften zur Festlegung physikalischer Qualitätskriterien sind in dem EN-Entwurf »Weißkalke« nicht vorgesehen. Da aber der Anwender praxisnahe Kriterien für die Beurteilung der am Markt angebotenen hochreaktiven Kalkmilch fordert, wird zur Zeit eine Prüfmethode zur Bestimmung der Reaktivität von Kalkhydraten erarbeitet. Mit der Prüfmethode wird die Lösungsgeschwindigkeit der Kalkhydratpartikel mit Hilfe der Leitfähigkeit gemessen (4, 5, 6, 7). Untersuchungen aus den Niederlanden zeigen [8, 9], daß bei hohen Lösungsgeschwindigkeiten und damit einhergehender kleinerer Teilchengröße sich wesentlich geringere Trübungsgehalte am Auslauf eines Pelletreaktors nach der Entcarbonisierung einstellen.

Tab. 2: Anforderungen an Calciumcarbonatprodukte

Bestimmungsgröße (Massenanteil in %)	Europäischer Normentwurf prEN 1017			Poröses Calciumcarbonat
	Dichtes Calciumcarbonat			
	Typ 1	Typ 2	Typ 3	
CaCO <sub>3</sub>	> 98	> 94	> 88	> 85
CaCO <sub>3</sub> + MgCO <sub>3</sub>	> 98	> 94	> 88	> 95
HCl-unlös. Rückstand	≤ 2	≤ 6	≤ 12	≤ 5

Diese neuen Erkenntnisse und die Vorteile beim Betreiben einer Schnellentcarbonisierungsanlage führten in den letzten 5 Jahren an vielen Standorten zur Investition von Anlagen zur Schnellentcarbonisierung. Bevor auf die Herstellung reaktiver Kalkhydratsuspensionen eingegangen wird, sollen die Vorteile dieses neuen Produktes anhand einiger Beispiele dargestellt werden.

Tab. 3: Anforderungen an halbgebrannten Dolomit

Europäischer Normentwurf prEN 1018	
Bestimmungsgröße (Massenanteil in %)	Halbgebrannter Dolomit
freies MgO und Mg (OH) <sub>2</sub> , als ω (MgO)	≥ 23
CaCO <sub>3</sub>	≥ 68
freies CaO und Ca(OH) <sub>2</sub> als ω (CaO)	≤ 2,0
SiO <sub>2</sub>	≤ 2,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤ 2,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤ 2,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	≤ 1,0

### 3. Einfluß unterschiedlicher Kalkmilchreaktivitäten auf die Verfahren der pH-Wert-Einstellung

Für die zentrale Teilenthärtung von Trinkwasser in kommunalen Wasserversorgungsunternehmen hat sich die Schnellentcarbonisierung, von wenigen Ausnahmen abgesehen, durchgesetzt. Der Grund liegt zum einen in der einfachen Handhabung und Verwertung der entstehenden Calciumcarbonatpellets [10] und zum anderen in dem technisch einfach zu führenden Prozeß der »Pelletenthärtung«. Dabei hat die Entwicklung hochreaktiver Kalkhydrate maßgeblichen Anteil an diesem Erfolg; dies verdeutlichen nachfolgende Beispiele:

#### A. Wasserwerk Mainz

Detaillierte Daten über den Einfluß unterschiedlicher Kalkhydratreaktivitäten auf das Verfahren der Schnellentcarbonisierung wurden bei den Stadtwerken Mainz im Wasserwerk Eich ermittelt. Hier wird das Rohwasser aus insgesamt 9 Brunnen gewonnen und in der anschließenden Aufbereitungsanlage von 5,4 mol/m<sup>3</sup> (30 °dH) auf 3,2 bis 3,6 mol/m<sup>3</sup> (18 bis 20 °dH) entcarbonisiert. Die Anlage wird als Grundlastwerk betrieben und ist seit 1981 in Betrieb. Die Jahresabgabe beträgt

Bei der Festlegung der toxischen Spurenstoffe wurde zuerst die 10 %-Regel, nach der ein Zusatzstoff zum Trinkwasser abhängig von der Dosiermenge maximal 10 % des nach der EG-Trinkwasserrichtlinie 80/778 zulässigen Anteils an toxischen Spurenstoffen in das Trinkwasser einbringen durfte, zugrunde gelegt. Durch den Einspruch der skandinavischen Länder wurden die zulässigen Grenzwerte nochmals verschärft, so daß für die meisten Zusatzstoffe bis zu drei Typen für die toxischen Stoffe festgelegt wurden. Für alle Kalk- und Dolomitprodukte sind zwei Klassen, A und B, festgeschrieben. Mit der Festschreibung von 8 toxischen Spurenelementen stellt

dies eine deutliche Erweiterung der DIN 19611 dar, bei der nach der Zusatzstoffverkehrsverordnung nur die Spurenelemente Arsen (<5 mg/kg), Blei (<10 mg/kg), Zink (<25 mg/kg) sowie Kupfer/Zink (<50 mg/kg) festgelegt sind [3].

Aufgenommen in den EN-Entwurf Weißkalke wurde die Calciumhydroxidsuspension (Kalkmilch). Dieses neue Produkt, das als Alternative zu der in der Handhabung einfacheren Natronlauge entwickelt wurde, brachte für die Anwendung in der Wasserwirtschaft eine Vielzahl von Verbesserungen für die Verfahren der Entsäuerung und Entcarbonisierung. Durch die Entwicklung neuer Techniken zur

**Tab. 4: Grenzwerte für die Gehalte an Spurenelementen in Kalkprodukten**

Europäische Normentwürfe (prEN 1017, prEN 1018, prEN 12518)						
Parameter	Grenzwerte mg/kg Produkt					
	Calciumcarbonat		Halbgebrannter Dolomit		Weißkalk	
	Typ A	Typ B	Typ A	Typ B	Typ A	Typ B
Blei (Pb)	10	20	15	20	25	50
Cadmium (Cd)	2	2	2	2	2	2
Chrom (Cr)	10	20	10	20	20	20
Nickel (Ni)	10	20	10	20	20	20
Arsen (As)	3	5	3	5	5	20
Antimon (Sb)	3	5	3	5	4	4
Selen (Se)	3	5	3	5	4	4
Quecksilber (Hg)	0,5	1	0,5	1	0,3	0,5

Anmerkung 1: Die Gehalte an Cyaniden, Pestiziden und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen – wie in der EG-Richtlinie 80/778 aufgeführt – sind nicht relevant.  
 Anmerkung 2: Ein niedrigerer Gehalt an toxischen Stoffen kann vom Anwender gefordert werden.

10 Mio. m<sup>3</sup>. Durch eine zweistufige Auslegung aller Anlagenteile wird eine 100 %ige Verfügbarkeit der Anlage sichergestellt. Die Gesamtanlage ist für einen Durchsatz von 1800 m<sup>3</sup>/h ausgelegt. Für die Entcarbonisierung des Rohwassers stehen zwei Schnellreaktoren mit einer Nennleistung von 900 m<sup>3</sup>/h zur Verfügung. Die Aufstiegsgeschwindigkeit beträgt im zylindrischen Reaktorteil (bei einem Durchmesser von 3,5 m) bis zu 95 m/h. In der Beruhigungszone beträgt die Aufstiegsgeschwindigkeit bei 5,3 m Durchmesser ca. 40 m/h. Bei maximaler Leistung des Reaktors von 900 m<sup>3</sup>/h betragen die Verweilzeiten 3,9 min in der Reaktionszone (zylindrischer Teil) und 5,1 min in der Beruhigungszone (konischer Teil).

Aufgrund vorliegender Erkenntnisse aus einem öffentlich geförderten BMFT-Forschungsvorhaben konnte festgestellt werden, daß sich beim Einsatz von Kalkhydrat mit höherer Lösungsgeschwindigkeit bessere Ergebnisse in bezug auf Filterlaufzeiten, Schlammfall und Prozeßstabilität einstellen [11].

Diese Erkenntnisse führten bei den Stadtwerken Mainz AG zu einem Versuch mit einer hochreaktiven Kalkmilch. Die Korngrößenverteilung und die Lösungsgeschwindigkeit der verschiedenen Kalkhydratsuspensionen sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

Die verschiedenen Untersuchungen zwischen herkömmlicher und hochreaktiver Kalkmilch sind in Tabelle 6 dargestellt [13].

Der Austrag an partikulärem Calciumcarbonat konnte von 43 g/m<sup>3</sup> auf 7 g/m<sup>3</sup> verringert werden. Darüber hinaus wurde der Austrag von partikulärem Calciumhydroxid von 22 g/m<sup>3</sup> auf 2 g/m<sup>3</sup> vermindert. Die Calcitabscheidekapazität wurde um 54 % verringert.

Die positiven Versuchsergebnisse führten bei den Stadtwerken zur Investition einer spe-

ziellen Löschanlage für Weißfeinkalk, deren Funktionsprinzip im nachfolgenden Kapitel beschrieben wird.

### B. Wasserwerk Dinslaken

Im Grundwasserwerk Löhnen bei Dinslaken wird ebenfalls eine hochreaktive Kalkmilch eingesetzt [14]. Dort werden 4,3 Mio. m<sup>3</sup>/a Trinkwasser aufbereitet. Etwa 60 % des Rohwassers werden mit der Schnellentcarbonisierung enthärtet. Zur pH-Wert-Einstellung wurde eine handelsübliche 10 %ige Kalkmilch eingesetzt. Der Reaktor, der für 500 m<sup>3</sup>/h ausgelegt worden war, konnte betriebssicher nur

mit 350 m<sup>3</sup>/h betrieben werden. Trotzdem betrug die Trübstoffmenge ab Reaktorüberlauf noch 40 bis 70 g/m<sup>3</sup> Wasser. Mit der im Wasserwerk Löhnen eingesetzten hochreaktiven Kalkmilch wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- ▶ höhere Filterlaufzeiten von 24 h auf 100 h
- ▶ Verringerung der Trübung von 40–70 g CaCO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> auf 5–10 g CaCO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>
- ▶ Verbesserung der Reaktordurchsatzleistung von 350 m<sup>3</sup>/h auf 500 m<sup>3</sup>/h.

### C. Neues Produkt zur Entsäuerung

Als weiteres Beispiel zum Einsatz reaktiver Kalkprodukte wird ein neues Produkt zur Bindung von Kohlenstoffdioxid bei gleichzeitiger Filtration des Wassers beschrieben [15]. Ausgangsmaterial ist Weißkalk, das nach einem zum Patent angemeldeten Verfahren granuliert wird und anschließend mit Kohlenstoffdioxid recarbonisiert wird. Das Endprodukt enthält 1 % freies CaO, das in keinem Betriebszustand zu einer Überalkalisierung führt. Während des Filterlaufbetriebes fällt der Gehalt an freiem CaO auf Werte nahe Null ab. Der Unterschied zu handelsüblichen Calciumcarbonaten liegt in der runden Kornform und in der hohen Reaktivität. Die Vorteile dieses neuen Produktes sind:

- ▶ Erhöhung der Einsatzbereiche für die filtrative Entsäuerung über Calciumcarbonat

**Tab. 5: Korngröße von Kalkhydratsuspensionen aus unterschiedlichen Kalkprodukten nach [12]**

Kalkmilch aus	Korngrößenverteilung in µm			Lösungsgeschwindigkeit	
	d <sub>40</sub>	d <sub>60</sub>	d <sub>80</sub>	t <sub>90</sub>	t <sub>99</sub>
Kalkhydrat trocken	1,6	2,3	3,5	22	175
Löschanlage	0,6	0,8	1,9	2	8

**Tab. 6: Reaktorablauf im Vergleich Kalkhydratsuspension zu hochreaktiver Kalkmilch im Wasserwerk Eich**

	Kalkhydrat	Hochreaktive Kalkmilch
pH-Wert (bei 11,8 °C)	9,2	8,6
Säurekapazität bis pH 4,3 mol/m <sup>3</sup>	2,43	2,20
Säurekapazität bis pH 8,2 mol/m <sup>3</sup>	0,17	0,04
Calcium mg/l	74,6	70,1
Magnesium mg/l	24,3	24,7
Gesamthärte °dH	16,0	15,5
Sättigungsindex	+ 1,53	+ 0,89
Delta-pH(Calcit)-Wert	+ 1,45	+ 0,83
Calcitabscheidekapazität mg/l	23,1	10,7
festes CaCO <sub>3</sub> mg/l	42,8	7,3
festes Ca(OH) <sub>2</sub> mg/l	22,3	< 2,0
Trübung TE/F	77	15

- ▶ platzsparender und wirtschaftlicher Neuanlagenbau
- ▶ Kapazitätserhöhung bei Altanlagen

#### D. Entsäuerung mit reaktiver Kalkmilch

Über Untersuchungen im technischen Maßstab zur Entsäuerung [16] mit einer gebrauchsfertigen hochreaktiven Kalkmilch als Alternative zum Einsatz von Natronlauge wurde bereits 1986 berichtet. Es stellte sich heraus, daß sich die Kalkhydratpartikel mit ihrer hohen Auflösengeschwindigkeit (mittlere Partikelgröße 1 µm) sehr schnell im Trinkwasser auflösen, um Kohlenstoffdioxid chemisch zu binden. Diese kostengünstige und einfache Methode zur chemischen Entsäuerung ist mittlerweile in einer Vielzahl von Trinkwasserwerken realisiert worden.

#### 4. Herstellung von Kalkhydrat/Kalkhydratsuspensionen

Die Herstellung von Kalkhydrat beruht in der Umsetzung von Calciumoxid mit Wasser. Dieser Prozeß, der im technischen Maßstab durchgeführt als Löschen bezeichnet wird, stellt eine heterogene Reaktion mit erheblicher Exothermie dar.

Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit der Beeinflussung des Hydratationsvorganges und der Hydrateigenschaften. Zusammenfassend kann aus den vorliegenden Arbeiten entnommen werden, daß für die physikalischen Eigenschaften des Hydrates in erster Linie folgende Parameter maßgebend sind:

- ▶ Reaktivität des Branntkalkes
- ▶ Löschwassermenge
- ▶ Löschwasserqualität (Fremdionengehalt)
- ▶ Temperatur
- ▶ Energieeintrag

Untersuchungen an Anlagensystemen, bei denen Feinkalk an unterschiedlichen Standorten zu einer Kalkhydratsuspension abgelöscht wird, zeigen, daß die Lösbedingungen und auch die Branntkalkseigenschaften die Feinteiligkeit und damit die Reaktivität der entstehenden Kalkmilch beeinflussen [17]. Insgesamt wurden Kalkhydratsuspensionen aus mehreren Löschanlagen (Pasten-, Durchlauf-, Chargen- und Intensivlöschanlage) untersucht und die Kalkmilcheigenschaften mit einem Standardlösverfahren (Naßlöschkurvenverfahren) verglichen. Es zeigte sich, daß die Kalkmilchlösungsgeschwindigkeiten je nach Anlagensystem, Löschttemperatur, Löschwasserzusammensetzung und Branntkalkseigenschaften große Unterschiede aufweisen. In Bild 1 ist der Einfluß unterschiedlicher Löschanlagen auf die Lösungsgeschwindigkeit der Kalkmilch dargestellt.

Tab. 7: Reaktorablauf im Vergleich Kalkhydrat zu hochreaktiver Kalkmilch im Wasserwerk Löhnen

		mit Kalkmilch		
		konventionell aus Weißkalkhydrat	feindispers 20prozentig	
Leistung	m³/h	350	350	500
Trübung	mg CaCO <sub>3</sub> /l	40-70	5-10	5-10
Filterlaufzeit	h	24	100	100
Filterspülungen	a	ca. 1000	250	250
Bedarf entcarbonisiertes Spülwasser	m³/a	ca. 80 000	20 000	20 000
Filterschlamm	t TS/a	100	20	20
betrieblicher Wartungs- u. Reinigungsaufwand		hoch	gering	gering
Betriebsicherheit		mäßig	hoch	hoch
Neuinvestition für maximale Leistung		nötig	verzichtbar	verzichtbar

Die besten Resultate lieferten die Produkte aus der Intensivlöschanlage, während die anderen Systeme zum Teil deutlich abfallen. Inwieweit die Lösungsgeschwindigkeiten im speziellen Anwendungsfall genutzt werden können, muß im Einzelfall betrachtet werden. Bei den Verfahren der Schnellentcarbonisierung und Entsäuerung wirkt sich eine hohe Lösungsgeschwindigkeit der Kalkhydratpartikel immer positiv aus.

Unter optimierten Bedingungen läßt sich z. B. mit dem patentierten Löschanlage der Firma Schaefer Kalk eine hochreaktive Kalkmilchsuspension herstellen. Ein Schema dieser Löschanlage ist in Bild 2 dargestellt.

Dem Reaktionsbehälter 3 wird Branntkalk (t 60 ≤ 1 min) über eine Zellenradschleuse temperaturgesteuert zugeführt. Als Lösmedium wird Kalkmilch aus den Kreisläufen 1 und 2 verwendet. Durch die tangentielle Einströmung in den Reaktionsbehälter entsteht eine Trombe. Dadurch wird der eingebrachte Branntkalk so schnell mit Flüssigkeit benetzt, daß die Dampfphase unterdrückt und damit so-

wohl Brüdenbildung als auch Agglomerationen weitgehend vermieden werden können. Über die Umwälzpumpe A wird die Suspension durch einen statischen Mischer 5 über den Zyklonbehälter 6 zurück in den Aufgabebehälter geführt. Innerhalb dieses 1. Kreislaufes erfolgt die Reaktion Calciumoxid zum Hydroxid. Der statische Mischer erzeugt ein Druckgefälle. Dadurch werden hohe Scherkräfte in die Suspension eingebracht, ein Zusammenwachsen der entstehenden Hydratkristalle verhindert und die Feinteiligkeit der Kalkmilch sichergestellt. Mittels einer Gewichtsmessung im Reaktionsbehälter 3 wird eine Zyklonklappe 7 angesteuert, über welche die Kalkmilch aus dem Zyklonbehälter 6 in den Verdünnungsbehälter 8 gelangt. Dort wird sie mit Löschwasser auf etwa 50 % der Ausgangskonzentration verdünnt. Die fertige Kalkmilch verläßt durch freien Überfall den Verdünnungsbehälter. Über eine Umwälzpumpe B 9 wird ein Teil der Kalkmilch wieder zurück in den Reaktionsbehälter geleitet. Dieser zweite Kreislauf versorgt den Reaktionsbehälter mit

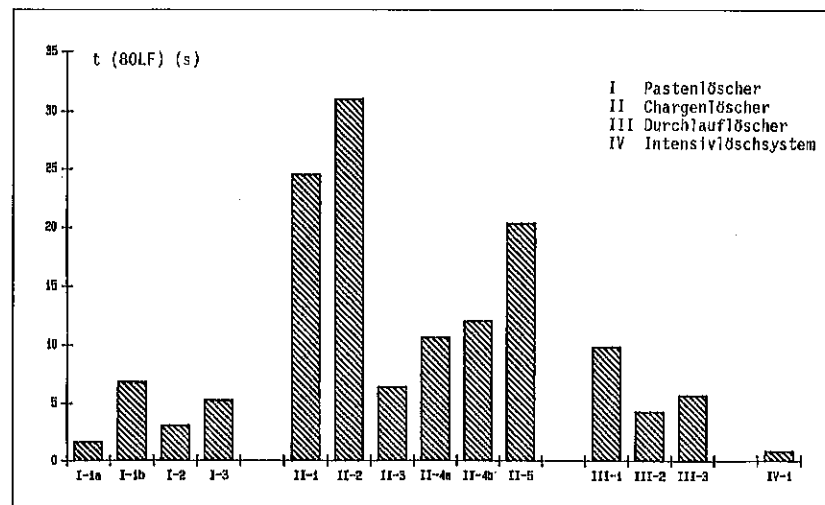


Bild 1: Einfluß der Löschanlage auf die Kalkmilchlösungsgeschwindigkeit

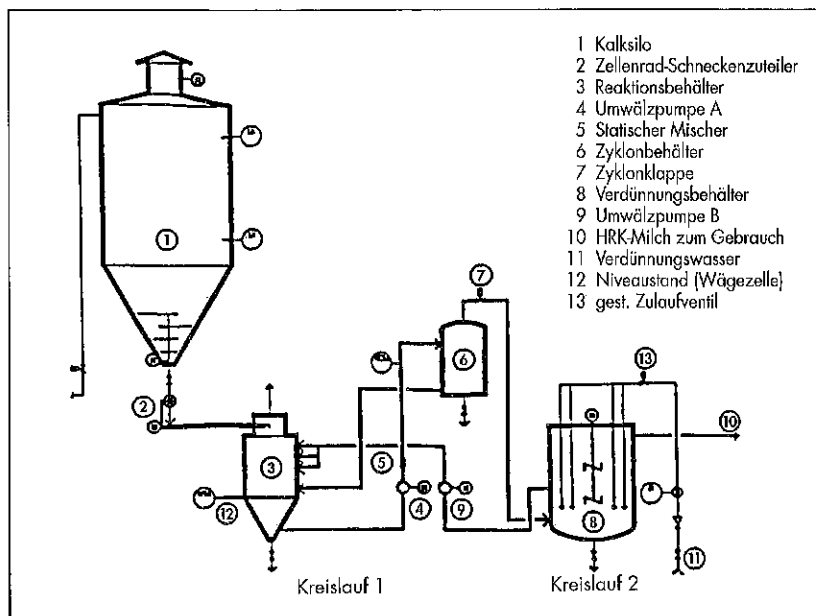


Bild 2: Schema HRK-Löschanlage

dem Löschmedium Kalkmilch. Bei Einhaltung der Randbedingungen

- ▶ reaktiver Branntkalk ( $t_{60} \leq 1 \text{ min}$ )
- ▶ geeignetes Löschwasser (Sulfatgehalte  $\leq 70 \text{ mg/l}$ , Karbonathärte  $\leq 7^\circ \text{dH}$ )
- ▶ Löschwassertemperatur 70 bis  $80^\circ \text{C}$  lassen sich Kalkhydratsuspensionen herstellen, deren Partikelgröße zu 70 bis 90 %  $< 1 \mu\text{m}$  beträgt.

Das Wasserversorgungsunternehmen kann entweder vom Kalkwerk die gebrauchsfertige hochreaktive Kalkmilch beziehen, oder vor Ort Branntkalk mit oben beschriebener Löschanlage zur reaktiven Kalkmilch ablöschen. Die Entscheidung wird im Regelfall von wirtschaftlichen Überlegungen bestimmt, die maßgebend durch den Jahreskalkverbrauch und die Transportkosten beeinflusst werden.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung hochreaktiver Kalkhydratsuspensionen ist die Naßvermahlung von fertiger, aus Kalkhydrat hergestellter Kalkmilch in Rührwerkskugelmöhlen. Die Zerkleinerung vorhandener Hy-

dratpartikel erfolgt durch Druck und Scherung zwischen von einem Rührwerk bewegten Mahlkörpern [10]. Die Partikelgrößenverteilung einer so hergestellten 20 %igen Kalkmilch zeigt Bild 3.

Eine weitere technische Möglichkeit besteht in der Ausschleusung von reaktiven trockenen Kalkhydraten beim Trockenlösprozess im Kalkwerk. Ausgehend von Branntkalk wird in einem optimierten Trockenlösprozess Kalkhydrat hergestellt. Über entsprechende Sichtersysteme kann ein feinteiliges Kalkhydrat gewonnen werden.

### 5. Verwertung der calciumcarbonathaltigen Rückstände

Bei der zentralen Entcarbonisierung fallen folgende Reststoffe an:

- ▶ Calciumcarbonatschlamm aus der Langsamentcarbonisierung
- ▶ Calciumcarbonatpellets (Reaktorkorn) aus der Schnellentcarbonisierung
- ▶ Calciumcarbonatschlamm (Trübstoffe aus dem Pelletreaktor) aus der Schnellentcarbonisierung
- ▶ Calciumcarbonatschlamm aus der schnellen Langsamentcarbonisierung [18]

Für die Rückstände aus der Langsamentcarbonisierung sowie die Trübstoffe aus dem Pelletreaktor bieten sich die landwirtschaftliche Verwertung sowie die Verwertung in der Zementindustrie an. Dabei sind folgende Voraussetzungen zu erfüllen [18, 19]:

**Landwirtschaft:** Der Düngemitteltyp Rückstandkalk nach Düngemittelverordnung muß erfüllt sein. Eine Einordnung als mineralischer Sekundärrohstoffdünger mit

30 % CaO in der Trockensubstanz ist dem Bundesministerium für Landwirtschaft und Forsten vorgeschlagen worden.

**Zementindustrie:** Direkte Zugabe bei geeigneter Konsistenz und Technik möglich. Nach Aufbereitung zum Sekundärrohstoff direkte Zugabe in den Ofen möglich.

Für die Verwertung der Calciumcarbonatpellets aus der Schnellentcarbonisierung sind die Verwertungsmöglichkeiten sehr vielfältig. Nachstehend erfolgt eine Aufstellung der derzeit praktizierten Verwertungswege.

#### Landwirtschaft

- ▶ direkt: als Typ Rückstandkalk nach Düngemittelverordnung, wenn die Reaktivität der Reaktorkörner ausreichend ist. Als Hühnerfutter (abhängig von den Spurenelementen).
- ▶ indirekt: Aufmahlung (Problem: Handling, Agglomerationsneigung, schlechte Fließeigenschaften).

#### Glasindustrie

- ▶ Problem: Handling, Eisengehalte (für Weißglas  $< 0,1 \%$ ), deshalb meist nur für Buntglas.

#### Straßen- und Wegebau

- ▶ Zugabe zum Kalksteinbrechsand

#### Füllstoffindustrie

- ▶ Problem: chemische Zusammensetzung, Weißgehalt [20, 21]. Hier können bei eisen- und manganarmen Rohwässern und durch Austausch von  $\text{SiO}_2$  als Impfkorn gegen Marmorand beim Pelletreaktor deutliche Verbesserungen erzielt werden.

#### Herstellung von Kalksteinmehl

- ▶ Problem: Handling, Agglomerationsneigung, schlechte Fließfähigkeit, Mühlenprobleme (max. 10 %), andere Spezifikation.

#### Einsatzmittel zur Entschwefelung (Patent) Mittermahlung bei der HOZ-Herstellung

- ▶ Problem: Herabsetzung der Druckfestigkeitswerte nach 28 Tagen

#### Zuschlagstoff für Betonprodukte nach DIN 4226

- ▶ Problem: Sulfatgehalt (oft  $> 1 \%$ ), Druckfestigkeitswerte niedrig, Handlingsprobleme.

#### Zementherstellung

- ▶ direkt: Zugabe zum Rohmehl (von der chemischen Zusammensetzung problemlos möglich).
- ▶ indirekt: Aufbereitung zu einem rieselfähigen Sekundärrohstoff, Zugabe direkt in den Ofen.

## 6. Zusammenfassung

Die zunehmende Verschlechterung und Vernappung unserer Trinkwasservorkommen verlangt nach einer zweckmäßigen und umweltschonenden Verfahrenstechnik in der Trinkwasseraufbereitung. Die zentrale Enthärtung und Entsäuerung mit ungebrannten bzw. gebrannten Kalkprodukten sind entscheidende Maßnahmen zum Erhalt eines qualitativ einwandfreien Trinkwassers. Dies führte zwangsläufig auch zur Weiterentwicklung der Kalk-

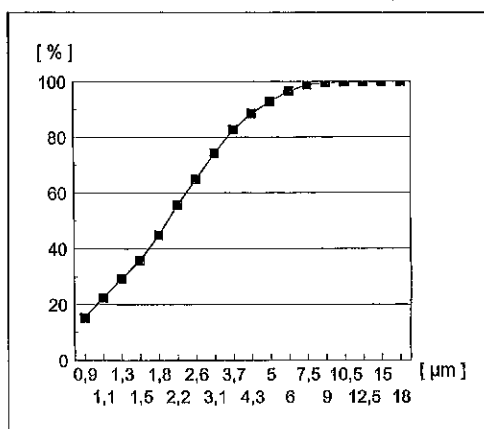



Bild 3: Partikelgrößenverteilung einer reaktiven 20%igen Kalkmilch

produkte und deren verfahrenstechnischer Anwendung. Die Frage der Wiederverwertung anfallender Reaktionsprodukte aus den einzelnen Prozessen spielt dabei eine zentrale Rolle. 

### Literaturhinweise

- [1] Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe. Trinkwasserverordnung, Dezember 1990
- [2] *Schiffner, H. M.*: Qualitätsanforderungen an Kalk- und Dolomitprodukte für die Trinkwasseraufbereitung. – Vortrag zur Envitec am 21.6.1995 in Düsseldorf
- [3] *Peschen, N., Hagen, K., Ließfeld, R. & Prüfrock, W.*: Produkte zur Aufbereitung von Trinkwasser – Stand der europäischen Normung. – gwf Wasser-Abwasser, 1997, Heft 1, Seite 17–21
- [4] *Becker, H. & von Zander, H.*: Über die Lösungsgeschwindigkeit von Kalkhydraten. – Zement – Kalk – Gips, Heft 6, 1977, Seite 287–292
- [5] *Becker, H.*: Der Einfluß des Rührens und der Diffusion bei der Auflösung von Kalkhydraten. – Zement – Kalk – Gips, Heft 5, 1986, Seite 273–276
- [6] *Witneben, U.*: Untersuchungen zur Reaktionsfähigkeit und Viskosität wäßriger Kalksuspensionen. – Forschungsbericht Nr. 3/78 der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Kalkindustrie e. V., Köln
- [7] *Mehlmann, M.*: Erarbeitung eines praxisgerechten Verfahrens zur Beurteilung der Reaktionsfähigkeit von Kalkhydraten und deren Suspensionen. – Forschungsbericht Nr. 2/82 der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Kalkindustrie e. V., Köln
- [8] *Merks, C., van Eekeren, M. & van Paassen, J.*: Improved milk-of-lime for softening of drinking water. – (H<sub>2</sub>O 1992) Nr. 12, S. 317–325
- [9] *Merks, C. & van Eekeren, M.*: Lime, quality, quality control and milk of lime production. – KIWA-report SWE 92.003, 1992, Nieuwegein
- [10] *Stetter, D. & Overath, H.*: Stand und neuere Entwicklungen bei der zentralen chemischen Enthärtung von Trinkwasser. – bbr Wasser und Rohrbau, Heft 3, Seite 33–40, Heft 4, Seite 34–40, 1996
- [11] *Baldauf, G. & Henkel, M.*: Untersuchungen zur Optimierung der Schnellentcarbonisierung bei der Trinkwasseraufbereitung. – Veröffentlichung des Berelches und des Lehrstuhls für Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH), H 32, 1988
- [12] *Brendl, H. G.*: Optimierung einer Schnellentcarbonisierung in der Trinkwasseraufbereitung mit hochreaktiver Kalkmilch. – Vortrag zur Envitec am 21.6.1995 in Düsseldorf
- [13] *Henkel, M.*: Versuchsbericht vom 13.–15.5.1991 zum Einsatz der hochreaktiven Kalkmilch der Firma Schaefer Kalk in der SEK Anlage im Wasserwerk Eich. – DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH) (unveröffentlicht)
- [14] *Reinert, L.*: Optimierte Schnellentcarbonisierung von Trink- und Brauchwasser mit gebrauchsfertiger, »feindisperser« Kalkmilch. – Vortrag zur Envitec am 21.6.1996 in Düsseldorf
- [15] *Sölter, M.*: Verfahren zur Entsäuerung und Filtration von Wasser. – Vortrag zur Envitec am 21.6.1995 in Düsseldorf
- [16] *Stetter, D., Beforth, H. & Overath, H.*: Entsäuerung von Trinkwasser mit einer hochkonzentrierten, sedimentationsstabilen-Weißkalkhydratsuspension. – 1. Mülheimer Wassertechnische Seminar vom 25.9.1986 »Die Entsäuerung – neues Gebot der Trinkwasserverordnung«
- [17] *Eberz-Schuster, U., Mehlmann, M. & Peschen, N.*: Einfluß von praxiserprobten Löschverfahren auf die Reaktivität von Kalkhydratsuspensionen. – Forschungsbericht 3/87, Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e. V., Köln
- [18] *Winkler, B.*: Verwertung der anfallenden Reststoffe aus Entcarbonisierungsanlagen. – Vortrag zur Envitec am 21.6.1995 in Düsseldorf
- [19] *Peschen, N.*: Voraussetzungen für die Verwertung in der Kalk- und Zementindustrie. – Vortrag anlässlich des DVGW-Seminars am 19./20. September in Dresden
- [20] *Ewald, G.*: Reststoffe aus der Schnellentcarbonisierung – Möglichkeiten einer wertschöpfenden Verwertung. – Vortrag zur Envitec am 21.6.1995 in Düsseldorf
- [21] *Weber, H. & Wölfel, P.*: Entcarbonisierung von Trinkwasser. Neue Technologien, Verwertung der Reststoffe – Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Nr. 121, Fortschrittliche Technologien in der Trinkwasseraufbereitung, 1993