



Quelle: Landeswasserversorgung, Stuttgart

Hochreine Kalkpellets aus dem Wasserwerk Langenau – ein vielversprechender Rohstoff

Hochreines Calciumcarbonat als Nebenprodukt in der Trinkwasseraufbereitung – Beispiel einer Erfolgsgeschichte

Im Jahr 1989 wurde bei der Landeswasserversorgung mit der **zentralen Enthärtung von Grundwasser** begonnen. Als Enthärtungsverfahren wurde ein Fällungsverfahren gewählt, bei dem hochreines Calciumcarbonat produziert wird. Die hochreine Suspension konnte über viele Jahre in der Papierindustrie als Füllstoff und als Streichpigment eingesetzt werden. Wiederkehrende Absatzschwierigkeiten führten im Jahr 2010 dazu, die Umstellung auf das sogenannte **Schnellentcarbonisierungs(SEC)verfahren** zu beschließen, das hinsichtlich der Einsatz- und Vermarktungsmöglichkeiten des produzierten Calciumcarbonats deutliche Vorteile bietet. Noch im Jahr 2016 soll die Umstellung auf das neue Verfahren abgeschlossen werden.

von: Friedbert Holmer (Landeswasserversorgung)

Die Landeswasserversorgung (LW) betreibt in den Wasserwerken Langenau und Dischingen Anlagen zur zentralen Enthärtung des aus dem verkarsteten Weißen Jura der Schwäbischen Alb zufließenden Grund- und Quellwassers. Die Anlagen wurden in den Jahren 1989 und 1995 in Betrieb genommen.

Als Enthärtungsverfahren wurde ein Fällungsverfahren gewählt, bei dem durch Zugabe von Calciumhydroxid die freie Kohlensäure und das Hydrogencarbonat neutralisiert und als Calciumcarbonat ausgefällt werden. Das bislang erfolgreich betriebene Verfahren, das im Rahmen eines BMFT-Forschungsprojektes entwickelt wurde, stellte zum Zeitpunkt der Inbetriebnah-

me in mehrfacher Hinsicht ein Novum dar. Neu war die verfahrenstechnische Führung des Prozesses, die sich durch eine sehr kurze Gesamtreaktionszeit (< 20 min) und durch eine ungewöhnlich hohe Betriebsstabilität mit niedrigen Trübstoffgehalten im Ablauf der Anlage (< 1 NTU) auszeichnet. Neu war aber vor allem die Gewinnung von hochweißem Kalk (Calciumcarbonat), der zu einem hochwertigen Produkt weiterverarbeitet und vermarktet werden kann. Hierfür wird hochreines Kalkwasser eingesetzt, das vor dem Einsatz in einer eigenen Verfahrensstufe gereinigt wird.

Produktion von hochreinem Calciumcarbonat und rechtliche Aspekte

Wegen des Anfalls als Suspension ist das Haupteinsatzgebiet für den bei der Landeswasserversorgung produzierten Kalk die Papierindustrie, die den Slurry nach weiterer Veredelung als Füllstoff und als Streichpigment einsetzt. Veredelt und vermarktet wird bislang nicht durch die Landeswasserversorgung. Das Produkt wird an einen führenden Hersteller von Industriemineralien verkauft, der über das Know-how und die technischen Möglichkeiten einer Veredelung verfügt und außerdem als Marktführer agiert. Die Abgabe/Abnahme des Slurrys war von Anfang an vertraglich geregelt. Seit der Inbetriebnahme der Anlagen wurden mit dem bestehenden Verfahren über 420.000 Tonnen Trockensubstanz an hochreinem Calciumcarbonat produziert und verkauft (Abb. 1).

Am 1. Juni 2007 trat die REACH-Verordnung (EG) 1907/2006 in Kraft. Sie schreibt vor, dass jedes Unternehmen, das innerhalb der Europäischen Union Stoffe herstellt und/oder in Verkehr bringt, diese Stoffe bei der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) registrieren muss. Für den Registrierungsantrag sind Unterlagen zur Identität des Stoffes, zur Verwendungsart und zur Stoffsicherheit sowie Studien zur Toxikologie und zur (Öko-)Toxizität einzureichen. Außerdem ist eine Gebühr zu bezahlen, deren Höhe von der Art des Stoffes, von der Art der Registrierung und von der in Verkehr gebrachten Menge abhängt.

Intern diskutiert wurde zunächst, ob im Falle des Calciumcarbonats eine Ausnahme von der Registrierungspflicht wegen einer Einstufung des Stoffes als Abfall nach Art. 2 Nr. 2 der Verordnung in Verbindung mit der Abfallrahmenrichtlinie 2008/98/EG besteht. Weil es sich beim Verkauf des Calciumcarbonats aber um eine organisierte Weiterverwendung durch Abgabe im Rahmen von Verträgen handelt, erschien die Einstufung als Abfall kritisch. Im Jahr 2010 wurde Calciumcarbonat registriert.

Für die Registrierung genügte die Einreichung eines technischen Dossiers, da für die Registrierung von Calciumcarbonat von mehreren Unternehmen ein

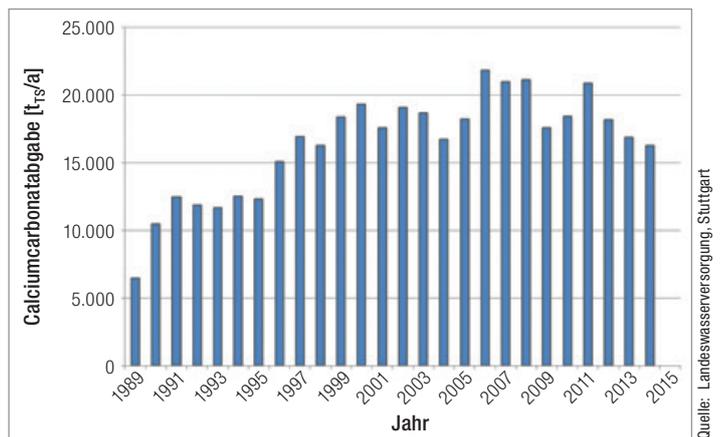


Abb. 1: Calciumcarbonatabgabe von 1989 bis 2014

Konsortium gegründet und außerdem ein Leitregistrant ernannt war. Die Kosten für die Registrierung lagen bei etwa zwei Prozent der Erlöse, die durch den Verkauf jährlich generiert werden.

Verfahrensumstellung und rechtliche Aspekte

Die Einschränkungen, dass die Kalksuspension nur nach weiterer Veredelung vermarktet werden kann und dass fast ausschließlich die Papierindustrie als Abnehmer in Frage kommt, ►



Wir sorgen für das wichtigste Lebensmittel

Trinkwasser gehört zu den am besten kontrollierten Lebensmitteln. Die Landeswasserversorgung beliefert ihre Kunden zu jeder Zeit mit Trinkwasser höchster Qualität.

www.lw-online.de



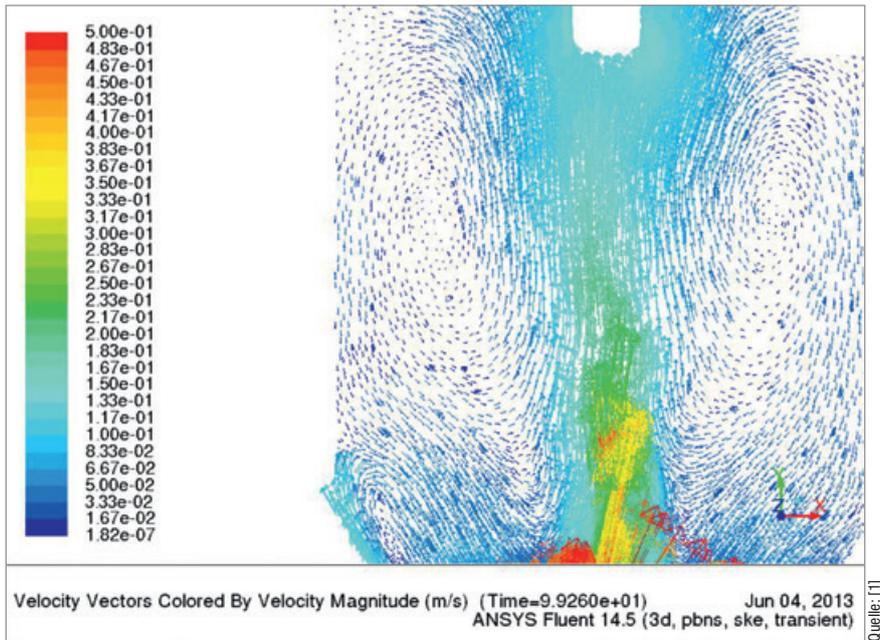


Abb. 2: Entwicklung eines Reaktors mithilfe einer 3D-Mehrphasensimulation

haben schnell zu einer Abhängigkeit nicht nur vom direkten Abnehmer, sondern auch von der ansässigen Papierindustrie geführt. Im Jahr 2010 wurde wegen des erhöhten Absatzrisikos eine Studie zum „Kalkschlammmanagement in den Wasserwerken Langenau und Dischingen der LW“ in Auftrag gegeben, die zeigte, dass die von der LW produzierte Kalk-

schlamm suspension wegen der verfahrensbedingt zwingend erforderlichen Zugabe eines Flockungshilfsmittels (synthetisches Polymer) und wegen des hohen Wasseranteils nur sehr eingeschränkt in anderen Segmenten vermarktet und außerdem nur teuer entsorgt oder deponiert werden kann. Als technische Alternative wird in der Studie auf das

Schnellentcarbonisierungs (SEC) verfahren verwiesen, das hinsichtlich der genannten Aspekte wesentliche Vorteile bietet. Nach der Fertigstellung der Studie wurde im Jahr 2011 mit Pilotversuchen begonnen. Die Versuche zeigten schnell, dass das Verfahren grundsätzlich für die Entcarbonisierung von Grundwasser geeignet ist, mit den bislang bekannten Reaktoren jedoch wesentliche Ziele nicht erreicht werden. Mithilfe von mehrjährigen Untersuchungen wurde deshalb ein Reaktor entwickelt, der sich in vielerlei Hinsicht von den bekannten Reaktoren unterscheidet.

Neu ist die Größe des Reaktors, in der die Reaktoren bislang nicht gebaut wurden. Neu sind aber vor allem der Betrieb mit hochreinem Kalkwasser und der Einsatz von Impfkorn, das aus eigenen Pellets hergestellt wird. Der Betrieb mit Kalkwasser wurde mithilfe einer in Auftrag gegebenen CFD-Modellierung und strömungsdynamischen 3D-Mehrphasensimulation so lange optimiert, bis wieder sehr niedrige Reststoffgehalte im Ablauf der Anlage (< 3 NTU) erreicht wurden (Abb. 2). Durch den Betrieb mit hochreinem Kalkwasser und den

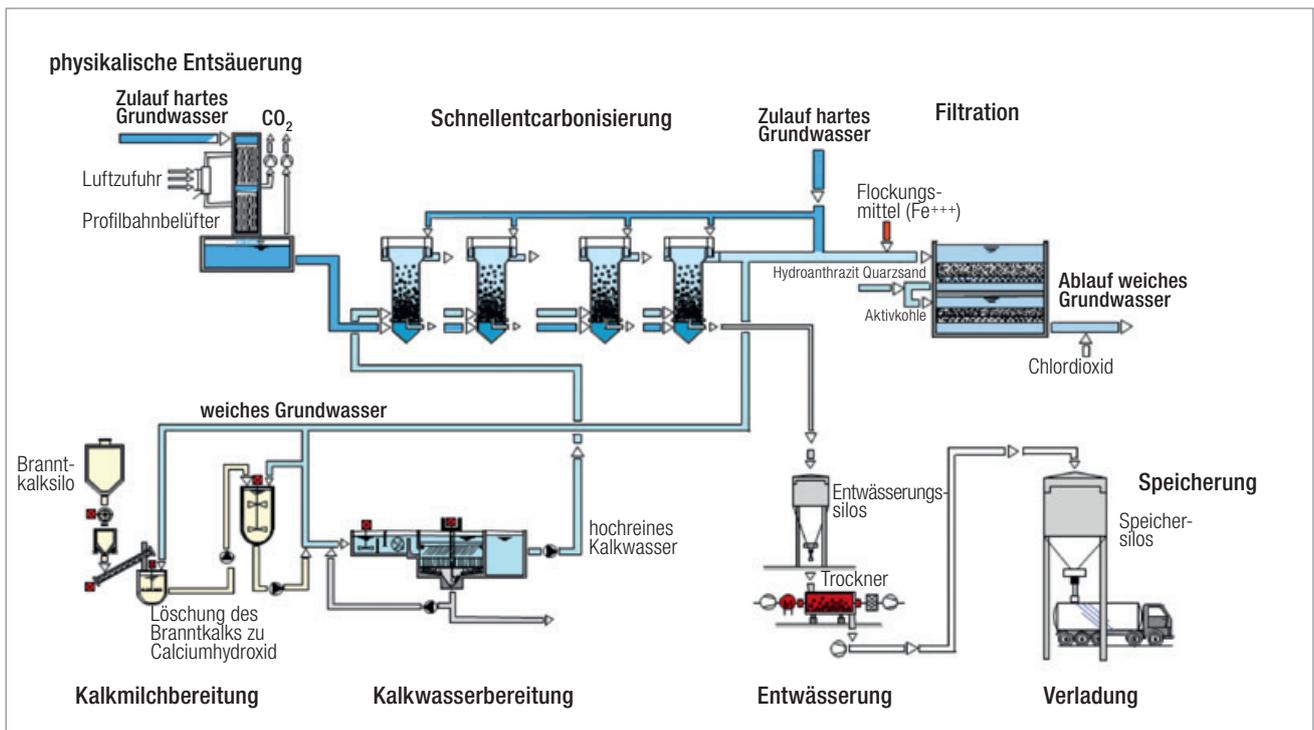


Abb. 3: Schnellentcarbonisierungsverfahren im Wasserwerk Langenau

Quelle: Landeswasserversorgung, Stuttgart

Einsatz von eigenem Impfkorn kann hochreiner Kalk gewonnen werden, der in der vorliegenden oder in einer weiterverarbeiteten Form in vielen Bereichen und Branchen eingesetzt werden kann (Abb. 3). Derzeitige Planungen sehen vor, die verfahrenstechnische Umstellung noch im Jahr 2016 abzuschließen und dann ausschließlich Pellets zu produzieren.

Parallel zur verfahrenstechnischen Umstellung soll ein mehrschichtiges Verwertungs- und Vermarktungskonzept entwickelt werden, das in Abhängigkeit von der Produktion und dem Bedarf an Pellets deren Abgabe in unterschiedliche Bereiche und Branchen regelt. Im Rahmen der Konzepterstellung soll auch der Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung zur Aufhärtung weicher Wässer untersucht werden.

Durch die Umstellung des Verfahrens ändert sich vor allem der Aggregatzustand des produzierten Calciumcarbonats, der von flüssig nach fest wechselt. Weil sich hinsichtlich der Pflichten nach der REACH-Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 und der CLP-Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 keine Änderungen ergeben, behält die im Jahr 2010 durchgeführte Registrierung ihre Gültigkeit. Eine separate Registrierung der zukünftig anfallenden Pellets ist nicht erforderlich.

Zusammenfassung und Ausblick

Wiederkehrende Absatzschwierigkeiten führten im Jahr 2010 dazu, die Umstellung der zentralen Enthärtung auf das sogenannte Schnellentcarbonisierungs (SEC) verfahren zu beschließen, das hinsichtlich der Einsatzmöglichkeiten des produzierten Calciumcarbonats deutliche Vorteile bietet. Laut einer Studie können die anfallenden Pellets dank der hohen Qualität, der einfachen und guten Entwässerbarkeit und dank der Flockungshilfsmittelfreiheit in vielen Bereichen und/oder Branchen eingesetzt werden, wohingegen die Suspension nahezu ausschließlich in der Papierindustrie eingesetzt werden kann. In den Jahren 2011 bis 2014 wurde ein Reaktor entwickelt, der sich hinsichtlich seiner Größe und seiner Geometrie deutlich von den bisher bekannten Reaktoren unterscheidet. Wesentliche Merkmale sind erneut die niedrigen Reststoffgehalte im Ablauf und die Produktion von hochreinem Kalk. Die Umstellung auf das neue Verfahren in den Wasserwerken Langenau und Dischingen soll im Jahr 2016 abgeschlossen werden.

Am 1. Juni 2007 trat die REACH-Verordnung (EG) 1907/2006 in Kraft. Weil eine Einstufung als Abfall ausstieg, wurde Calciumcarbonat als Stoff gemäß der Verordnung bei der Europäischen Chemikalienagentur registriert. Dank der Registrierung darf das anfallende Calciumcarbonat auch nach dem Inkrafttreten der Verordnung als Wertstoff in die Industrie verkauft werden.

Schon jetzt können mit den Erlösen große Teile der Betriebskosten gedeckt und die Kunden der LW mit weichem Trinkwasser zu einem günstigen Preis beliefert werden. ■

Quellen

[1] Prof. Dipl.-Ing. Dr. nat. techn. W. Urban, TU Darmstadt, Endbericht 3D-Strömungssimulation eines Schnellentcarbonisierungsreaktors

Der Autor

Dipl.-Ing. (FH) Friedbert Holmer arbeitet als Abteilungsleiter bei der Landeswasserversorgung und ist zuständig für den Betrieb der Wassergewinnungs-, -aufbereitungs- und -förderanlagen.

Kontakt:

Friedbert Holmer
Zweckverband Landeswasserversorgung
Am Spitzigen Berg 1
89129 Langenau
Tel.: 07345 9638-2111
E-Mail: holmer.f@lw-online.de
Internet: www.lw-online.de

Druckmessungen im Rohrnetz

DruckLogger DL 4

- Anwendung einfach im Menü wählbar
- Direkter Einsatz ohne PC
- Langzeitmessungen



Esders GmbH

Hammer-Tannen-Str. 26-28 • 49740 Haselünne
Telefon: 0 59 61/95 65 0 • Fax: 0 59 61/95 65 15