

U. Rother*

KALKFALLE® – eine neue Technologie zur Kalzium-Eliminierung aus Wasserkreisläufen

Zusammenfassung

Mit der Nutzung und Wiederverwendung von Wasser für die Herstellung von Papier verändern sich durch interne Kreislaufschließung die Eigenschaften des wieder verwendeten Wassers. Der Anteil an gelösten Stoffen im Wasser erhöht sich mit der Reduzierung des spezifischen Frischwasserverbrauches. Die natürlich begrenzte Fähigkeit von Wasser, gelöste Inhaltsstoffe aufzunehmen und zu transportieren, wird mit dem Erreichen von Sättigungswerten und durch die Ausbildung von störenden Ausfällungen und Ablagerungen nachgewiesen. Neben einer Vielzahl von Belägen werden vor allem Kalkausfällungen an Aggregaten in altpapierverarbeitenden Fabriken als limitierende Faktoren erkannt. Sie bestimmen in immer stärkerem Maße Produktionsabläufe und den sicheren Betrieb verschiedener Verfahren. Massive Kalkablagerungen an Saugwalzen, in Spritzrohren und in Wärmetauschersystemen sind ebenso alltäglich wie Verkrustungen in Bereichen der Abwasserreinigungsanlagen und Kühlsysteme.

Die deutliche Reduzierung des spezifischen Frischwasserverbrauchs führt zu Folgekosten für die Beseitigung und Verhinderung der Kalkablagerungen im Gesamtprozess, in deren Konsequenz die Kalkausfällungsneigung im internen Wasserkreislauf direkt über die Höhe des spezifischen Frischwasserverbrauchs des Standortes mit entscheidet. Mit dem von der Firma KOWITEC® entwickelten Verfahren der KALKFALLE® erfolgt die gezielte Entfernung von gelösten Kalkinhaltsstoffen an einem geeigneten Ort innerhalb des Prozesses.

Das geschieht in Kombination mit der gezielten Einstellung von Wassereigenschaften, die keine störenden Belagsausbildungen mehr zulassen. Man kann von einem Regenerierungs-Verfahren zur internen Kreislaufwasserreinigung und zur Erzeugung von kalkfreiem Wasser (basierend auf dem Prinzip der Druckentspannung) sprechen.

Damit steht die Option für eine interne Rückführung von kalkfreiem Bioablaufwasser zur Verfügung.

Summary

LIME TRAP® – new technology for water softening through removal of carbonats from water loops

The water quality in closed water loops is changed by the use and recycling of water to produce paper. The share rate of solved elements increases with the reduction of the specific water consumption.

The capacity of water to absorb and to feed some ingredients is limited. Consequently precipitations and scaling problems follow. In paper mills producing waste paper based products you mostly find lime and carbonates besides various different deposits in the system. The influence on the runability of the paper production equipment and procedures is crucial. Compact

carbonate deposits in suction rolls, shower pips, in heat exchanger systems up to incrustation of aeration- and in cooling systems show, that the critical saturation limit is reached.

The plain reduction of fresh water consumption leads to follow-up costs for lime-scale preventing and elimination within the overall process. As a result the disposition to precipitation of lime in the internal water circulation has a say in the amount of specific water consumption at a certain location.

By using the Lime-Trap® technique, developed by KOWITEC® incorporation, you can remove the solved lime ingredients at a appropriate spot within the process in combination with the specifically tuning of water properties, leading to an avoidance of interfering deposits.

Thus you can speak about a regeneration treatment of internal water circulation and of the generation of lime-free water based upon the alleviation of the dissolved air flotation principle.

That way an option of internal recirculation of lime-free biowater is available.

1. Einleitung

In der modernen Papiererzeugungstechnologie spielen ökologische Verfahren eine entscheidende Rolle. Neben der umfangreichen Wiederverwendung von Sekundärfaserstoffen ist ein ökologisches Wassermanagement Schlüssel zum erfolgreichen Bestehen des Unternehmens im Wettbewerb mit anderen Papierfabriken.

Ausgefeilte Methoden der Mehrfachnutzung des Betriebswassers verändern die Chemie des Wasserhaushaltes und stellen besondere Anforderungen an das „water management“.

In Deutschland ist, neben der praktizierten produktionsintegrierten Einengung der Wasserkreisläufe, ein erster Schritt zur Prozessoptimierung und Wassereinsparung in der Absicherung des störungsfreien Betriebes der integrierten Kläranlage zu erkennen.

Somit können die Kosten für die Abwasserreinigung optimiert und für die Abwasserableitung minimiert werden.

2. Problemstellung

In Papierfabriken, die Altpapier zur Herstellung von braunen Sorten verwenden, ist es heute Standard, mit einem spezifischen Frischwasserverbrauch von 2 bis 4 l/kg Papier zu produzieren. Die Folge ist eine erhöhte Erdalkalikonzentration im Abwasser, die zu größeren Problemen beim Anlagenbetrieb führt.

Diese großen Mengen Kalziumkarbonat im Systemwasser haben vielfältige Auswirkungen. Kalkablagerungen in Rohrleitungen führen zu Strömungs- und Energieverlusten. Pumpen werden zerstört. Der Wärmedurchgang in Wärmetauschern und Kühltürmen wird signifikant unterbrochen. In Belebungsbecken ausgefallene Kalziumverbindungen müssen mechanisch beseitigt und entsorgt werden, um den Betrieb der Kläranlage abzusichern. **Abb. 1** zeigt beispielhaft die zerstörende Auswirkung eines zu hohen Erdalkalianteils im Wasser auf Kühlturmeinbauten.

*Dipl.-Ing. Uwe Rother, Vertriebsleitung, KOWITEC® Ingenieurgesellschaft für Wassertechnik mbH, Breite Straße 29, 16303 Schwedt/O., Tel. +49 (0) 33 32 41 37 50, Fax +49 (0) 33 32 47 51 48
Vorgetragen zur 18. Jahrestagung des APV Dresden am 9. Juni 2007



Abb. 1: Verstopftes Kühlelement eines offenen Abwasserkühlturmes

In Anaerobstufen von Kläranlagen werden die Pellets verkapselt (Schalenbildung), die Abbauleistung gemindert und die Methangasproduktion eingeschränkt. In *Abb. 2* sind einige so ungewollt „verpackte“ Pellets dargestellt.



Abb. 2: In Kalk „gekapselte“ Pellets einer IC-Stufe

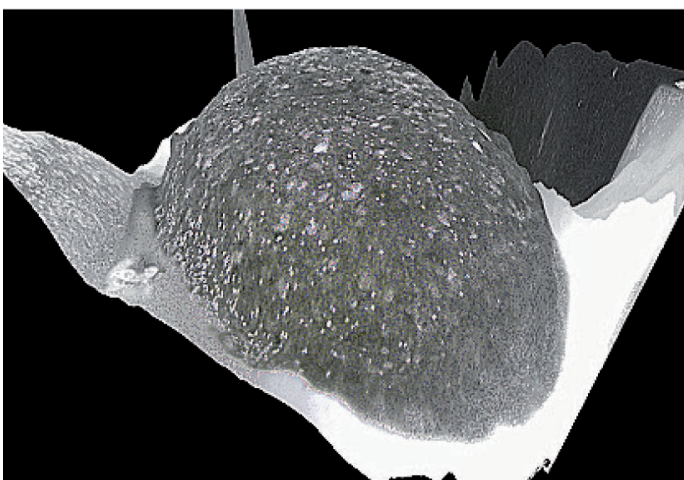


Abb. 3: Pellet mit Kalkhülle 200fach vergrößert

Darüber hinaus zeigt *Abb. 3* die nahezu vollständig geschlossene Oberfläche eines Einzelpellet. Neben den vorgenannten Sekundärwirkungen folgt eine Vergiftung des Systems, die meist durch einen abgesunkenen schweren Pelletschlamm charakterisiert wird.

3. Klassische Lösungsansätze

In der Praxis arbeitet man heute entweder mit chemischen Hilfsmitteln oder man vertraut auf die Wirkung von Magnetsystemen. Die Wirkung der chemischen Inhibitoren, meist Phosphonatverbindungen, beruht in der Regel darauf, dass die Kristallisation von Erdalkalielelementen durch Adsorption der Hilfsmittel an den Wachstumsstellen der Kristalle bereits in einem Stadium blockiert wird, in dem die Kristalle unter der kritischen Größe zur Ablagerung ($< 35 \mu\text{m}$) bleiben. Die Ausbildung fester Beläge ist nicht mehr möglich.¹

Die Wirkungsweise von Dauer- oder Elektromagneten ist gemeinhin umstritten. Eine Studie des Karlsruher Technologiezentrums Wasser (TZW) stellt bezüglich physikalischer Anwendungen fest: „Obwohl immer wieder über den erfolgreichen praktischen Einsatz berichtet wird, verliefen wissenschaftliche Untersuchungen und Tests in der Regel negativ.“² Sie kommen zu dem Schluss, „dass eine gezielte Erzeugung von Kristallkeimen durch Nutzung elektrochemischer Verfahren und der heterogenen Katalyse möglich ist.“³ Allerdings konnte „für Magnet- und Elektrofeldsysteme der Wirkungsnachweis (...) bisher nicht erbracht werden.“⁴

4. Die KALKFALLE® als innovative Lösung

Im Jahr 2003 wurde KOWITEC® beauftragt, eine Technologie zu entwickeln, mit der die Belüftungselemente der aeroben Stufe einer Kläranlage vor einer regelmäßigen Kalkverblockung geschützt werden sollten.

Die durch den Betreiber einer Papierfabrik ausgegebene Zielstellung lautete, einen sichtbaren Austrag von Kalziumverbindungen im kontinuierlichen Betrieb sicherzustellen, um die Anlagenverfügbarkeit durch Belagsreduzierung zu verbessern, die Oxidation von geruchsintensiven toxischen Substanzen im Prozesswasser zu unterstützen und damit eine Möglichkeit der Biowasserrückführung zu schaffen.

Dieses Ziel wird mit dem Einsatz einer KALKFALLE® erreicht.

Prinzipiell funktioniert das System auf der Basis physikalisch-chemischer Gesetzmäßigkeiten durch die gezielte Ausbildung von festem Kalziumkarbonat über die Verschiebung des Löslichkeitsgleichgewichts und dem gleichzeitigen Ausstrippen von CO_2 . Die abschließende Abtrennung des so gebildeten Kalziumkarbonates erfolgt mit einer erprobten Anlagentechnologie durch Flotation.

In der *Abb. 4* ist das „Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht“ abgebildet, um den Prozess der Bildung von Kalziumkarbonat in Abhängigkeit vom pH-Wert zu verdeutlichen.

Der Prozess der Kalkausbildung ist durch verschiedene Phasen gekennzeichnet. Durch Verschiebung des pH-Wertes kommt es zu einer Eintrübung des Wassers, hervorgerufen durch die so initiierte Kristallkeimbildung. Darüber hinaus werden durch die gezielte Belüftung in diesem pH-Milieu geruchsintensive Substanzen oxidiert. Des Weiteren erfolgt die Ausbildung einer Feststofffraktion, die flотиert bzw. sedimentiert.

Es entsteht ein kalkarmes Wasser. Unter Nutzung einer bewährten Anlagentechnologie erfolgt die Separierung und Abtrennung. *Abb. 5* zeigt ein so behandeltes Wasser.

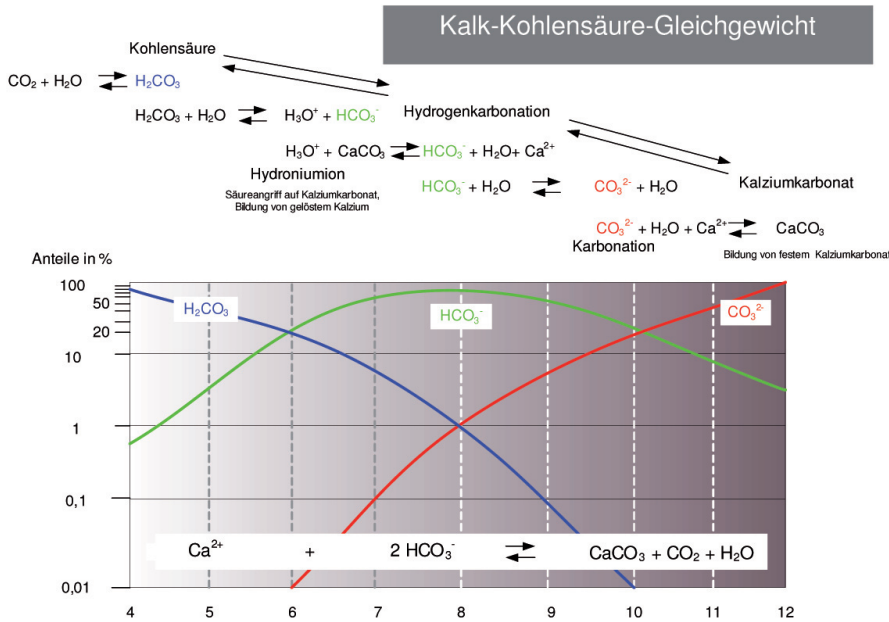


Abb. 4: Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

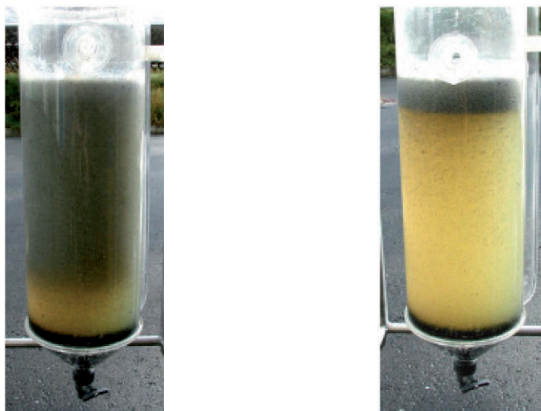


Abb. 5: Links 15 s nach Behandlung, rechts 120 s nach der Behandlung

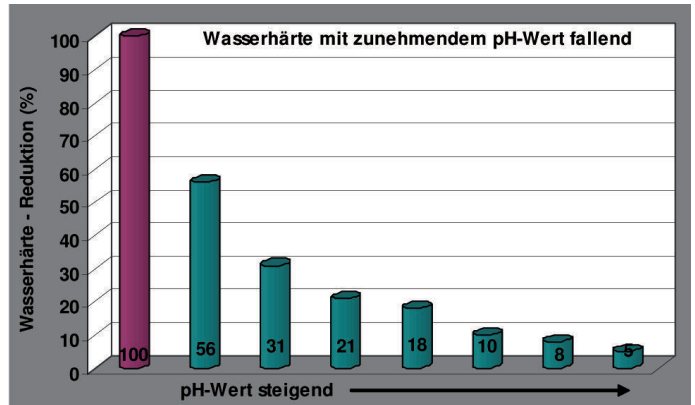


Abb. 7: Prozentuale Reduktion der Wasserhärte im Wasser

Großtechnisch umgesetzt, ergeben sich die nachfolgenden charakteristischen Bilder. In **Abb. 6** wird ein Versuch gezeigt, bei dem Abwasser einer Anaerobstufe unbehandelt (links) und behandelt (rechts) durch das System gefahren wurde.



Abb. 6: Signifikante Abtrennung von Kalziumkarbonat

Den entscheidenden Einfluss auf die erfolgreiche Kalziumkarbonatbildung hat der pH-Wert. Mit einem gut geführten pH-Wert-Regime ist ein optimaler Arbeitsbereich zu finden.

In der Regel wird Natronlauge eingesetzt, um den zuvor im Labor ermittelten optimalen pH-Wert anzufahren. Die spezifischen Einsatzmengen schwanken stark in Abhängigkeit von der Abwasserqualität.

Abb. 7 zeigt die Entwicklung der Wasserhärte im Zulauf der Belebungsstufe einer Kläranlage in Abhängigkeit des gefahrenen pH-Wertes in einer bereits installierten KALKFALLE®. So wird die erzielte prozentuale Reduktion von über 90 % grafisch verdeutlicht. Neben dieser gewünschten Kalziumreduzierung ergibt sich durch den Einsatz der KALKFALLE® eine Verbesserung der Zulauffracht zur aeroben Stufe der Kläranlage. Es erfolgt eine Entlastung hinsichtlich TS und damit zwangsläufig auch des CSB. Verbessert wird das Ergebnis durch den Einsatz von PAM, dessen Einsatz aber von der Art der Wiederverwendung des Wassers abhängt.

Die so erreichte Entstoffung des Wassers führt beim vorliegenden Beispiel, mit einer Abwassermenge von ca. 1500 m³/Tag, zur Vermeidung der Entsorgung von theoretisch etwa 900 t/a (atro) ausgefallenen festen Erdalkaliverbindungen.

5. Schlussbetrachtung

Nach der Integration des Systems KALKFALLE® ergeben sich die folgenden bereits nachgewiesenen Vorteile:

- Einstellung der Wasserhärte auf das gewünschte niedrige Niveau im kontinuierlichen Betrieb
- Notwendige Oxidation der in den Anaerobreaktoren reduzierten toxischen Schwefelverbindungen
- Kontinuierliche TS-Reduktion des Zulaufes zur Belebungsstufe (ASS: < 3 ml/l)
- In-Situ Entkalkung des Anaerobreaktors bei Rückführung führt zu erhöhter Gasausbeute und sichert den stabilen Betrieb
- Einstellung des OTS im Belebtschlamm über die Klarwasserqualität nach der KALKFALLE®
- Reduzierung der Ausfällungen in der aeroben Stufe
- Signifikante Minderung von Kalkablagerungen in Wärmetauschern der Abwasserkühlung.

Bisher wurden in Deutschland drei Systeme KALKFALLE® installiert – siehe **Abb. 8**. Derzeit befindet sich die vierte Anlage in der Einfahrphase.

Die Beweggründe zur Installation reichen von der Betriebabsicherung,



Abb. 8: Bisher installierte Systeme

über die Einhaltung von wasserrechtlich relevanten Einleitgrenzwerten bis hin zur Wassereinsparung durch Rückführung.

Die Möglichkeiten, die sich aus der vorgestellten Technologie ergeben, sind noch nicht vollständig ausgeschöpft. In Kooperation mit

Voith Paper Environmental Solutions GmbH & Co. KG werden in diesem Jahr weitere KALKFALLEN® in Betrieb genommen und die Entwicklung dieser Technologie fortgeführt.

Die KOWITEC® Ingenieurgesellschaft für Wassertechnik mbH wurde 2001 gegründet und firmiert heute in Schwedt/Oder. Der Unternehmensfokus liegt im Bereich der Wasserchemie. Dabei werden folgende Schwerpunkte definiert:

1. Systemreinigung – Entfernung von Ablagerungen aus komplexen Anlagen und Systemen.
2. Hilfsmittellieferung – Erarbeitung von angepassten Behandlungsprogrammen.
3. Technologie – Beratung und Anlagenoptimierung.

Weitere Informationen finden sich unter www.kowitec.de

Literaturhinweise

- 1 Weigel, I.: „Kalkfalle® – eine neue innovative Idee zur Lösung der Kalkproblematik in der Papierindustrie“, Ingenieurarbeit HTW Dresden (2005), S. 8.
- 2 Weimper, N.: „Killer im Leitungsnetz“, Hausbau 7/8 2007, S. 62 ff.
- 3 Eben da.
- 4 Eben da.