

VERWERTUNGSMÖGLICHKEITEN VON PELLETS AUS DER TRINKWASSERAUFBEREITUNG

DIPL.-ING.(FH) FRIEDBERT HOLMER, DIPL.-ING.(FH) HARALD SCHEEL (OMYA GMBH)

Zusammenfassung

Seit der Umstellung des Entcarbonisierungsverfahrens in den Jahren 2016 und 2017 werden bei der Landeswasserversorgung jährlich nahezu 20.000 Tonnen an hochreinen Calciumcarbonat-Pellets produziert, die aufgrund der günstigen chemisch-physikalischen Eigenschaften in vielen Branchen als Rohstoff nutzbringend eingesetzt werden können.

Der hohe Weißgrad des Calciumcarbonats (PCC), die niedrigen Schwermetallgehalte, die hohen hygienischen Standards in der Trinkwasserversorgung und die garantierte Chemikalienfreiheit begründen die hohe Wertigkeit und die Vorteile für die Kunden in der Futtermittelindustrie, der Glasindustrie, der Teppichindustrie oder auch in der Trinkwasserversorgung.

In allen Anwendungsfällen gelingt es, primäre oder sekundäre Ziele einzelner Unternehmen zu erreichen. Beispielsweise wird die Wirtschaftlichkeit gesteigert, die Produktqualität erhöht, die Ökobilanz verbessert und/oder es werden hygienische Standards sicherer eingehalten. In den meisten Fällen werden mehrere Ziele gleichzeitig erreicht.

Mit den bisher erschlossenen Anwendungsmöglichkeiten ist für die Landeswasserversorgung eine Vermarktungsbasis für die Abnahme des anfallenden Calciumcarbonats geschaffen. Weitere Märkte werden schrittweise und immer vor dem Hintergrund einer anvisierten langfristigen und für alle Seiten gewinnbringenden Zusammenarbeit erschlossen.

RECYCLING POSSIBILITIES OF PELLETS FROM DRINKING WATER TREATMENT

Since the conversion of the decarbonization process in 2016 and 2017, nearly 20.000 metric tons of high-purity calcium carbonate pellets have been produced annually at Landeswasserversorgung, which can be beneficially used as a raw material in many industries due to their favorable chemical-physical properties.

The high whiteness of the calcium carbonate (PCC), the low heavy metal content, the high hygienic standards in the drinking water supply and the guaranteed absence of chemicals are the reasons for the high value and the advantages for customers in the animal feed industry, the glass industry, the carpet industry and also in the drinking water supply.

In all application cases, primary or secondary goals of individual companies are achieved. For example, profitability is increased, product quality is enhanced, the ecological balance is improved and/or hygienic standards are met more reliably. In most cases, several goals are achieved simultaneously.

With the application possibilities developed so far, a marketing basis for the purchase of the calcium carbonate produced has been created for the state

water supply. Further markets will be developed step by step and always against the background of a longterm and mutually beneficial cooperation.

1. Einleitung

Seit dem Jahr 1989 wird in den Anlagen der Landeswasserversorgung hartes Grundwasser zur Erhöhung der Qualität zentral entcarbonisiert. Aufgrund von Änderungen im Betriebskonzept und angesichts zunehmender Absatzschwierigkeiten der bis 2016 produzierten CaCO_3 -Suspension wurden in den Jahren 2016 und 2017 die bestehenden Anlagen zur Entcarbonisierung in den Wasserwerken in Langenau und Dischingen vom sogenannten Langsam- auf das Schnellentcarbonisierungsverfahren umgestellt. Als Nebenprodukt werden seither jährlich nahezu 20.000 Tonnen hochreiner Calciumcarbonat-Pellets produziert, die aufgrund des mittlerweile durchgängig chemikalienfreien Verfahrens und der günstigen chemisch-physikalischen Eigenschaften außerordentlich breit vermarktet werden können.

Die nachfolgenden Beispiele sollen zeigen, in welchen Branchen eine Vermarktung realisiert ist und wo perspektivisch weitere Möglichkeiten einer Vermarktung bestehen. Berichtet wird vor dem Hintergrund, dass aufgrund der hohen Qualität des Calciumcarbonats für die jeweiligen Kunden ein deutlicher Mehrwert entsteht, der sich dann auch im Preis der Pellets widerspiegelt.

2. Calciumcarbonat der Landeswasserversorgung

Beim Calciumcarbonat der Landeswasserversorgung handelt es sich um ein künstlich hergestelltes Calciumcarbonat, das als PCC (precipitated calcium carbonate) bezeichnet wird. Es entsteht im Rahmen der teilweisen Enthärtung von hochreinem Grundwasser, die zur Steigerung der Trinkwasserqualität in den Wasserwerken der Landeswasserversorgung zentral durchgeführt wird. Mit Hilfe von Calciumhydroxid wird in einem ersten Schritt die im Wasser enthaltene Kohlensäure neutralisiert. In einem zweiten Schritt wird das gelöste Calciumhydrogencarbonat in festes Calciumcarbonat überführt, die Kalkpellets. Mit Blick auf das in größeren Mengen entstehende Byprodukt, die Calciumcarbonat-Pellets, wurden in den 1980er und im Rahmen der Verfahrensumstellung in den 2010er Jahren große Anstrengungen unternommen, um dieses in einer Qualität herzustellen, die am Markt gefragt ist und eine Vermarktung zu höheren Preisen ermöglicht [1].

Wesentliche Heraushebungsmerkmale sind der hohe Weißgrad, die niedrigen Schwermetallgehalte, die hohen hygienischen Standards in der Trinkwasserversorgung und die garantierte Chemikalienfreiheit. In der Tabelle 1 sind ausgewählte Analysendaten zur Orientierung gelistet. Einzelne Daten eines herkömmlichen Produkts, das in einem nahegelegenen Steinbruch erzeugt wird, sind in der Tabelle vergleichend ergänzt. Die Bilder 1 und 2 zeigen Pellets im Prozess. Im Bild 3 ist die Anlage im Wasserwerk in Langenau zu sehen.

			Pellets aus dem Wasserwerk (Mittelwerte)	Herkömmliches Produkt (Beispiel)
Chemische und physikalische Daten				
Korngröße	d50	/ mm	1,1	1,0 – 2,0
Weißgrad	Rz-Wert	/ %	94,5	
Salzsäure unlösl.		/ %	0,03	0,8
Hauptelemente				
Calciumcarbonat	CaCO ₃	/ %TS	99,6	> 99,0
Magnesiumcarbonat	MgCO ₃	/ %TS	0,4	0,4
Schwermetalle				
Aluminium	Al	/ mg/kgTS	3,4	794,0
Antimon	Sb	/ mg/kgTS	< 1,0	
Arsen	As	/ mg/kgTS	< 1,0	
Barium	Ba	/ mg/kgTS	47,0	
Blei	Pb	/ mg/kgTS	< 1,0	
Cadmium	Cd	/ mg/kgTS	< 0,2	
Chrom	Cr	/ mg/kgTS	< 2,0	
Eisen	Fe	/ mg/kgTS	5,4	280,0
Kalium	K	/ mg/kgTS	53,0	
Kupfer	Cu	/ mg/kgTS	< 2,0	
Mangan	Mn	/ mg/kgTS	< 2,0	56,0
Natrium	Na	/ mg/kgTS	211,0	
Nickel	Ni	/ mg/kgTS	< 2,0	
Quecksilber	Hg	/ mg/kgTS	< 0,05	
Selen	Se	/ mg/kgTS	< 2,0	
Thallium	Tl	/ mg/kgTS	< 0,3	
Zink	Zn	/ mg/kgTS	1,7	
Zinn	Sn	/ mg/kgTS	< 5,0	

Tabelle 1: Calciumcarbonat aus dem Wasserwerk und aus dem Steinbruch – ein analytischer Vergleich



Bild 1: Calciumcarbonat-Pellets beim Austrag aus den Reaktoren

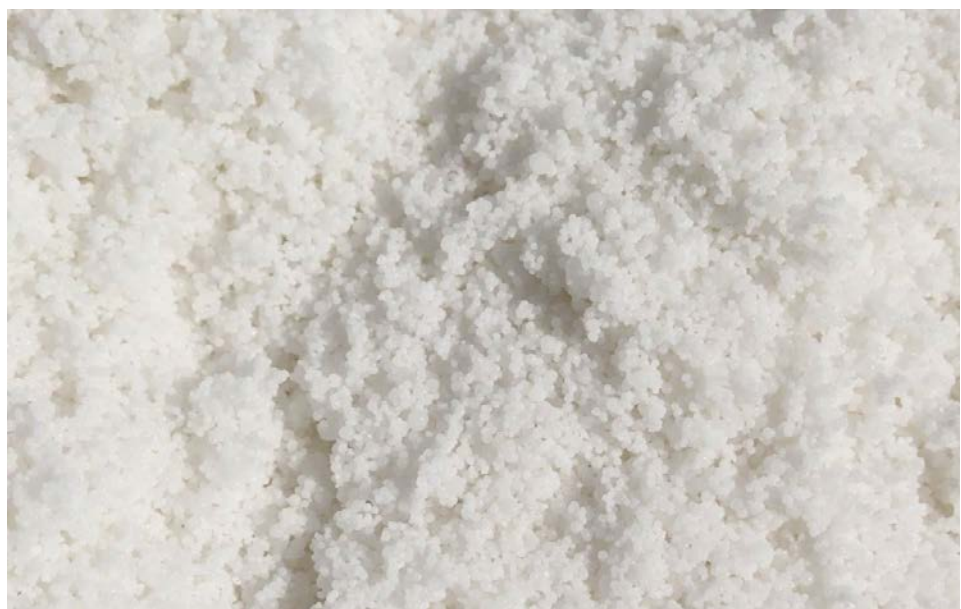


Bild 2: Calciumcarbonat-Pellets nach der Entwässerung im Wasserwerk



Bild 3: Die Anlage zur Schnellentcarbonisierung im Wasserwerk Langenau

3. Hygienisch einwandfrei für die Trinkwasseraufbereitung

Schon vor der Inbetriebnahme der Schnellentcarbonisierung wurden durch das Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe Versuche zum Einsatz von Calciumcarbonat-Pellets in der Trinkwasseraufbereitung durchgeführt. Die halotechnischen Versuche zeigten, dass die Reaktivität bei der Aufhärtung von weichen Grundwässern und damit auch die Aufbereitungsleistung mindestens gleich hoch sind wie bei herkömmlichen Kalksteinkörnungen [2] [3].

Deutlich überlegen sind die Pellets aufgrund des vernachlässigbaren Unterkornanteils, des außerordentlich niedrigen Gehalts an Verunreinigungen, wie beispielsweise Silikaten oder Schwermetallen und aufgrund der garantierten Einhaltung der brancheninternen hygienischen Standards. Jeder der genannten Aspekte wirkt sich direkt auf die Qualität des Trinkwassers und/oder des anfallenden Spülwassers aus.

Nach und nach härten deutschlandweit immer mehr Versorger ihr Trinkwasser mit den hochreinen Calciumcarbonat-Pellets der Landeswasserversorgung auf. Sie folgen damit den zahlreichen erfolgreichen Beispielen und profitieren außerdem von den Vorteilen eines geschlossenen Kreislaufs innerhalb der eigenen Branche (closed loop).

4. Reiner Kern für die Trinkwasserentcarbonisierung

Gewöhnlich wird in Schnellentcarbonisierungsanlagen Quarz- oder Granatsand als Impfkorn verwendet. Die entstehende Mischung wird anschließend zu einem niedrigen Preis abgegeben.

Durch eine einfache Anpassung des Verfahrens ist es bei der Landeswasserversorgung gelungen, aus eigenen Pellets hergestelltes hochreines Calciumcarbonat als Impfkorn einzusetzen. Mit Hilfe der Adaption wird ein durchgehend homogenes Produkt hergestellt, das vom Kern bis zur Oberfläche ausschließlich aus hochreinem Calciumcarbonat besteht und das damit einen deutlich höheren Preis rechtfertigt.

Für die Herstellung des Impfkorns werden aus der Schnellentcarbonisierung stammende Pellets getrocknet, vermahlen und gesiebt. Im Bild 4 ist die Querschnittsfläche eines Pellets zu sehen, die unter dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen wurde.

Grundsätzlich sind viele der weltweit betriebenen Anlagen auch für den Einsatz von calcithaltigem Impfkorn geeignet. Insbesondere dort, wo die Produktion eines hochreinen Calciumcarbonats möglich ist oder ein herkömmliches Produkt, wie beispielsweise Quarzsand zu anderen Nachteilen führt, folgen deshalb immer mehr Betreiber dem Vorbild der Landeswasserversorgung.

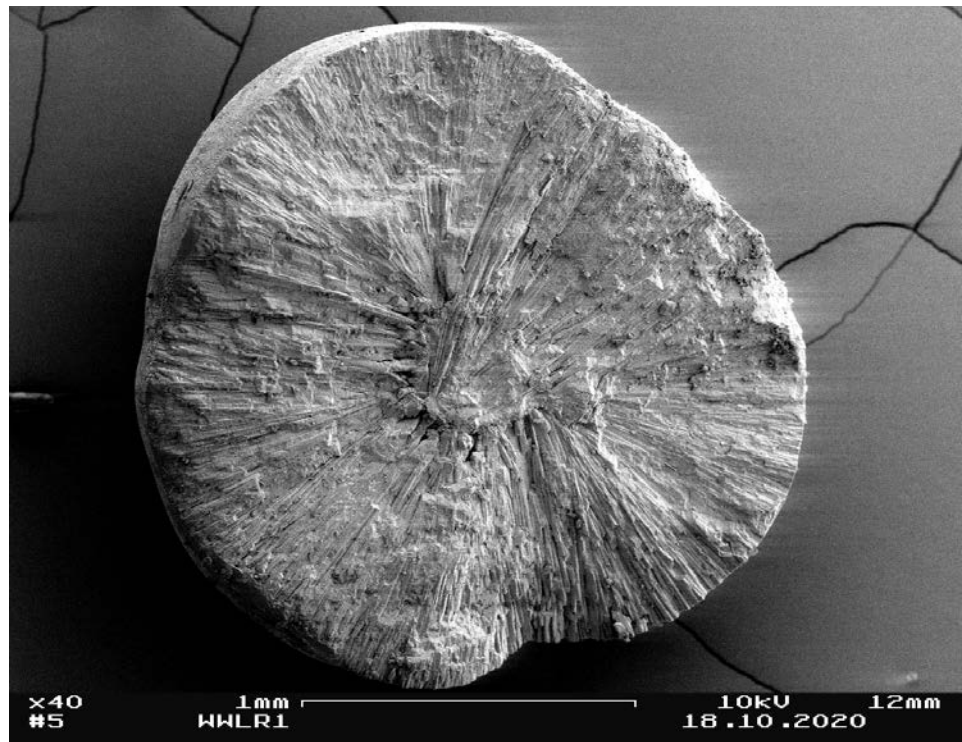


Bild 4: Querschnittsfläche eines Calciumcarbonat-Pellets unter dem Rasterelektronenmikroskop

5. Hoher Standard für die Futtermittelindustrie

Seit mehr als zwei Jahren wird hochreines Calciumcarbonat aus der Trinkwasseraufbereitung erfolgreich in der Futtermittelindustrie eingesetzt. Nach einer einfachen Trocknung werden die Pellets als Rohware hochwertigem Futtermittel für Hühner zugegeben. Die im Vergleich zu herkömmlichen Futterkalkgranulaten höhere Verdaulichkeit und die wesentlich niedrigeren Gehalte an Schwermetallen schützen sowohl die Tiere als auch die Umwelt nachhaltig.

Ein wirtschaftlicher Vorteil wird unter anderem dadurch generiert, dass der Minderbedarf von etwa 20 bis 30 % zur Mischung eines energiereicheren Futtermittels genutzt wird [4]. Für die Vermarktung in die Futtermittelindustrie wurde im Jahr 2018 die Zulassung als Futtermittelbetrieb beantragt. Zwei Standorte wurden erfolgreich nach GMP+ FSA zertifiziert.

6. Niedriger Eisengehalt für die Glasindustrie

Die im Gegensatz zu konventionell hergestellten Rohstoffen etwa 60-fach niedrigeren Gehalte an farbgebenden Elementen wie Eisen oder Mangan sind der Grund, weshalb die in der Trinkwasseraufbereitung anfallenden Calciumcarbonat-Pellets zunehmend auch als Rohstoff in der Weißglasindustrie eingesetzt werden.

Dort wird Kalk zur Erhöhung der Härte und der chemischen Beständigkeit von Glas benötigt. Auch wenn im Rohstoffgemenge Kalk mit einem Anteil von 10 bis 15 % mengenmäßig eine eher untergeordnete Rolle spielt [5], hat doch dessen Qualität einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften und damit auf die Wertigkeit des hergestellten Glases.

Hersteller hochwertiger Gläser nutzen die hohe Reinheit des Calciumcarbonats gezielt, um hinsichtlich wesentlicher Eigenschaften wie Lichtdurchlässigkeit, Färbungen oder die Verarbeitbarkeit optimale Ergebnisse zu erzielen. Hersteller herkömmlicher Gläser nutzen die hohe Reinheit zugunsten eines höheren Recycling- oder Scherbenanteils.

Aufgrund der günstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften werden die in der Trinkwasseraufbereitung anfallenden Calciumcarbonat-Pellets in nahezu allen Fällen ohne jegliche Aufarbeitung oder Veredelung eingesetzt. Die aus dem Kontakt mit Trinkwasser resultierende Restfeuchte von 2 bis 3 % entspricht etwa dem Anteil an Wasser, der dem Gemenge zur Erleichterung des Einschmelzvorgangs ohnehin zugegeben wird [6], sodass selbst eine einfache Trocknung der Pellets in vielen Fällen entfällt.

7. Ökologisch für die Teppichindustrie

Eine herausragende Ökobilanz der Rohstoffe ist die Grundlage für die Herstellung ökologisch wertvoller Produkte. In der Teppichindustrie wird die positive Bilanz zunehmend für dort verbreitete Zertifizierungen genutzt, die für eine durchgängige und konsequente Kreislaufwirtschaft stehen. Mit den Umweltzeichen BLAUER ENGEL oder CRADLE TO CRADLE (C2C) werden Produkte ausgezeichnet, die kontinuierlich in biologischen oder technischen Kreisläufen gehalten werden können [7].

Das in den Wasserwerken als Byprodukt gewonnene Calciumcarbonat zeichnet sich durch die geringen relevanten Entnahmen aus der Umwelt sowie die geringen Emissionen in die Umwelt aus. Aus diesem Grund wird seit dem Jahr 2020 ein führender Teppichhersteller mit Kalk aus der Trinkwasseraufbereitung beliefert, der diesen anstelle eines herkömmlichen Rohstoffs bei der Herstellung der Rücken von Teppichen und Teppichfließen erfolgreich einsetzt.

Zur Sicherstellung eines auch nach der Umstellung reibungslos verlaufenden Herstellungsprozesses werden die Kalkpellets vor dem Einsatz getrocknet, vermahlen und gesiebt. Mit dem so hergestellten feingranulierten Produkt (0,2 bis 0,4 mm) können die strengen physikalisch-technischen Anforderungen des Teppichherstellers sicher eingehalten werden.

Bild 5: Umweltzeichen BLAUER ENGEL zur Auszeichnung von besonders umweltschonenden Produkten



8. Zusammenfassung und Ausblick

Seit der Umstellung des Entcarbonisierungsverfahrens wird in den Anlagen des Zweckverbands Landeswasserversorgung als Nebenprodukt hochreines Calciumcarbonat in Pelletform erzeugt, das aufgrund des mittlerweile durchgängig chemikalienfreien Verfahrens und der günstigen chemisch-physikalischen Eigenschaften außerordentlich breit vermarktet werden kann.

Anhand mehrerer mittlerweile realisierter Anwendungsbeispiele wird gezeigt, wie sich durch die Umstellung auf hochreines Calciumcarbonat aus der Trinkwasseraufbereitung bei den Kunden primäre oder sekundäre Ziele einzelner Unternehmen in unterschiedlichen Branchen erreichen lassen. Beispielsweise wird in vielen Fällen die Produktqualität erhöht, die Wirtschaftlichkeit gesteigert, die Ökobilanz verbessert und/oder es werden hygienische Standards sicherer eingehalten. In den meisten Fällen werden mehrere Ziele gleichzeitig erreicht.

In jedem Fall werden durch den Einsatz der Calciumcarbonat-Pellets aus der Grundwasserenthärtung natürliche Rohstoffe und damit endliche Ressourcen effektiv geschont. Aktuell gibt es viele weitere Ansätze für eine nutzbringende Verwendung der Pellets. Untersuchungen laufen zum Einsatz bei speziellen Bohrlochspülungen, in Anlagen zur dezentralen Wasseraufbereitung, in der Aquaristik, in der Gartenarchitektur, in Oberflächenreinigern und zum Einsatz in modernen biobasierten Produkten, wie beispielsweise Verpackungsfolien.

Mit den aktuellen Vermarktungswegen ist eine Basis für die nutzbringende weitere Verwertung des anfallenden Calciumcarbonats geschaffen. Statt einem Abfallprodukt aus der Grundwasserenthärtung kann die Landeswasserversorgung durch das weiterentwickelte Schnellentcarbonisierungsverfahren einen wertvollen Rohstoff erzeugen und damit einen Beitrag zum Umweltschutz leisten. Weitere Märkte werden schrittweise und immer vor dem Hintergrund einer anvisierten langfristigen und für alle Seiten gewinnbringenden Zusammenarbeit erschlossen.

Literatur

- [1] F. Haakh und F. Holmer, „Pelletreaktoren zur Entcarbonisierung mit Kalkwasser,“ *gwf Wasser/Abwasser*, 07 und 10, 2018.
- [2] S. Hesse und G. Baldauf, „Pilotversuche zur Entsäuerung weicher Wässer mittels Pellets aus der Schnellentcarbonisierung,“ *Technologiezentrum Wasser*, Karlsruhe, 2015.
- [3] S. Hesse und G. Baldauf, „Pilotversuche zur Entsäuerung weicher Wässer mittels Pellets aus der Schnellentcarbonisierung - Reaktivitätsvergleich -,“ *Technologiezentrum Wasser*, Karlsruhe, 2015.
- [4] Dullinger Minerals e. U., „Calcium-Perlen,“ Salzburg, 2019.
- [5] Wikipedia, „Glas,“ [Online]. [Zugriff am 01.09.2020].
- [6] I. Schindler und C. Ronner, „Stand der Technik bei der Glasherstellung,“ *Umweltbundesamt*, Wien, 1999.
- [7] „Drinkwaterkalk in Desso's tapijttegels,“ *Bulletin Reststoffenunie*, pp. 1–2, 2014.