

INFOR-Projekt Nr. 3

**Maßnahmen zur Reduzierung der
Calciumbelastung von Kreislaufwässern
altpapierverarbeitender Papierfabriken**

Mai 2000

Institut für Papierfabrikation
Technische Universität Darmstadt

Papiertechnische Stiftung
München

Projektleiter:
Dr.- Ing. U. Hamm

Projektleiter:
Dipl.-Ing. I. Demel

Maßnahmen zur Reduzierung der Calciumbelastung von Kreislaufwässern altpapierverarbeitender Papierfabriken

Forschungsstelle
**Institut für Papierfabrikation,
Technische Universität Darmstadt**

Dipl.-Ing. Brigitte Bobek
Dr.-Ing. Udo Hamm

in Kooperation mit
PTS München
Dipl.-Ing. Ingrid Demel
Dr. Wolfram Dietz

Laufzeit: 01.01.1999 – 31.12.1999

Darmstadt/München
Mai 2000

Maßnahmen zur Reduzierung der Calciumbelastung von Kreislaufwässern altpapierverarbeitender Papierfabriken

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung und Zielsetzung	2
3.	Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und Calciumcarbonat-Fällung	5
4.	Analytische Verfahren zur Bestimmung von Ca^{2+} und CaCO_3	6
5.	Calcium-Bilanzen industrieller Abwasserreinigungsanlagen	5
6.	Maßnahmen zur Lösung der Kalkproblematik	36
7.	Laborversuche zur Elimination von gelöstem Calcium durch Fällung	39
7.1	Zielsetzung	39
7.2	Theorie der Kalkfällung	39
7.3	Methodik	
7.3.1	Versuchsaufbau und Durchführung	39
7.3.2	Analytische Verfahren	40
7.3.3	Untersuchte Wasserproben	40
7.4	Ergebnisse und Bewertung	40
7.4.1	Charakterisierung	40
7.4.2	Fällung mit Natronlauge und Kalkmilch	42
7.4.3	Absetzbarkeit, Eigenschaften der behandelten Wässer	44
7.4.4	Reagenzverbrauch und Kosten	44
7.4.5	Berechnung und Regelung des Reageneinsatzes	45
7.5	Ausfällung durch CO_2 -Strippung	45
7.6	Ausfällung bei niedrigem DIC durch Zugabe von Carbonat	47
7.7	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	48
8.	Laborversuche zur Wirkung von Permanentmagneten	49
8.1	Zielsetzung	51
8.2	Bisheriger Kenntnisstand zur Wirkung von Permanentmagneten	51
8.3	Methodik	54
8.3.1	Versuchsaufbau und Durchführung	54
8.3.2	Versuche mit modifiziertem Leitungswasser	56
8.3.3	Versuche mit modifiziertem Kreislaufwasser	56
8.3.4	Kontrollmessungen und Bewertungsgrößen	57
8.4	Ergebnisse und Bewertung	58
8.4.1	Versuche mit modifiziertem Leitungswasser	58
8.4.2	Versuche mit modifiziertem Kreislaufwasser	61
8.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	64
9.	Laborversuche zur Wirkung von Verkrustungsinhibitoren	65
9.1	Zielsetzung	65
9.2	Wirkungsweise von Inhibitoren	65
9.3	Methodik	67
9.3.1	Ausgewählte Inhibitoren	68
9.3.2	Versuchsaufbau und Durchführung	69
9.3.2.1	Statischer Flaschentest	69
9.3.2.2	Dynamischer Reaktortest	70

9.4	Ergebnisse und Bewertung	72
9.4.1	Statischer Flaschentest	72
9.4.2	Dynamischer Reaktortest	75
9.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	81
10.	Eindampfungsverfahren zur Calcium-Elimination	83
10.1	Grundlagen	83
10.2	Versuchsmethoden	84
10.3	Versuchsergebnisse und Bewertung	85
10.4	Vermeiden und Beseitigung von Verkrustungen auf den Verdampfern	85
10.5	Kosten des Verfahrens	87
10.6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	88
11.	Elektrodialyse zur Reduzierung der Calciumbelastung (Literaturauswertung)	90
11.1	Grundlagen	90
11.1.1	Verfahrensprinzip	90
11.1.2	Elektrochemische Grundlagen	91
11.2	Anwendungsmöglichkeiten	92
11.2.1	Abwasserbehandlung	92
11.2.2	Chemische Industrie	92
11.2.3	Zellstoff- und Papierindustrie	94
11.3	Reduzierung der Calciumbelastung	94
11.4	Kostenbetrachtung	95
11.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	96
12.	Zusammenfassung	98
13.	Literatur	100
14.	Anhang	103

1. Einleitung

Die Konzentration an gelösten Calcium-Ionen hat in altpapierverarbeitenden Papierfabriken ein Niveau erreicht, das zunehmend zu Störungen sowohl im Produktionsablauf als auch bei der Reinigung der Fabrikationsabwässer führt. Die Ursache liegt zum einen in dem in den letzten Jahren deutlich gestiegenen Einsatz von Calciumcarbonat als Füllstoff und Streichpigment bei der Papierherstellung, zum anderen in der fortschreitenden Einengung der Fabrikationswasserkreisläufe. Als Folge hoher Calcium-Konzentrationen treten teilweise Störungen durch Kalkablagerungen auf, die sich hauptsächlich in den anaerob/aeroben Abwasserreinigungsanlagen manifestieren. Aber auch der bereits vielfach praktizierten Rückführung von biologisch gereinigtem Abwasser in den Produktionsprozess mit dem Ziel, Frischwasser an empfindlichen Verbrauchsstellen der Papiermaschinen zu ersetzen, scheinen in vielen Fällen Grenzen gesetzt, da es zu Kalkausfällungen und -ablagerungen in Rohrleitungssystemen, Spritzrohren und anderen wasserberührten Anlagenteilen kommt.

Betroffen von dieser Problematik sind hauptsächlich die Hersteller von Verpackungspapieren und -karton. In Deutschland haben Produzenten von Wellpappenrohlapapieren (Wellenstoff, Testliner, Schrenz) mit einem durchschnittlichen spezifischen Frischwasserverbrauch von 5 m³/t Papier den niedrigsten Verbrauch aller Sortengruppen. Nur unwesentlich höher liegen die Frischwasserverbräuche der Kartonhersteller. Nachdem 1996 erstmals in Deutschland eine anaerobe/aerobe Reinigungsanlage in den bis dahin geschlossenen Wasserkreislauf einer Wellpappenpapierfabrik integriert worden war, war dies das Signal für andere Papierfabriken dieses Sortenbereichs, einen Teil des biologisch gereinigten Abwassers in die Produktion zurückzuführen und somit den Frischwasserverbrauch weiter zu senken. Als problematisch erwies sich dabei allerdings das Auftreten von Kalkausfällungen und -ablagerungen an Spritzrohren und anderen empfindlichen Einsatzstellen für das rückgeführte Biowasser.

Technologien zur Reduzierung der Calciumbelastung von Kreislaufwässern und zur Vermeidung von Kalkablagerungen werden derzeit in der Papierindustrie nur sehr vereinzelt angewandt. Eine Beurteilung, inwieweit sich in anderen Industriezweigen bewährte Verfahren zur Reduzierung der Calciumbelastung auch in altpapierverarbeitenden Betrieben einsetzen lassen, fällt schwer, da die bisherigen Kenntnisse über die Calciumgehalte in Teilströmen des Kreislaufwassersystems und in den Abwasserströmen zwischen den einzelnen Stufen der Abwasserbehandlung noch ungenügend sind.

2. Problemstellung und Zielsetzung

Hauptquelle für die in den letzten Jahren gestiegenen Konzentrationen an freien Calcium-Ionen (Ca^{2+} -Ionen) in den Kreislaufwässern von Papierfabriken ist vor allem Calciumcarbonat, das als preisgünstiger Füllstoff und/oder Streichpigment in der Papierproduktion verwendet wird. Der Anteil von Calciumcarbonat am gesamten Füllstoff- und Pigmentverbrauch ist in den vergangenen zwei Jahrzehnten erheblich gestiegen. Lag er 1980 noch bei etwa 15 %, betrug er 1990 bereits ca. 35 %. Im Jahr 2000 wird der Anteil bei etwa 55 % liegen. Diese stattgefundenene Verdrängung von Kaolin war möglich geworden durch die Einführung der Neutralfahrweise bei der Papiererzeugung.

Als Folge ist der Sekundärrohstoff Altpapier eine zunehmende Calciumquelle, selbst für Altpapierverarbeiter, die Calciumcarbonat nicht als Füllstoff oder Streichpigment zusetzen.

Abb. 2.-1 zeigt die Abhängigkeit der Calcium-Konzentrationen im Siebwasser von den verwendeten Altpapiersorten am Beispiel eines Altpapierverarbeiters. Die Konzentration an gelöstem Calcium beträgt im Mittel 850 mg/l. Die hauptsächliche Calciumquelle ist das eingesetzte Altpapier. Füllstoffe werden in dem betrachteten Betrieb nicht zugegeben.

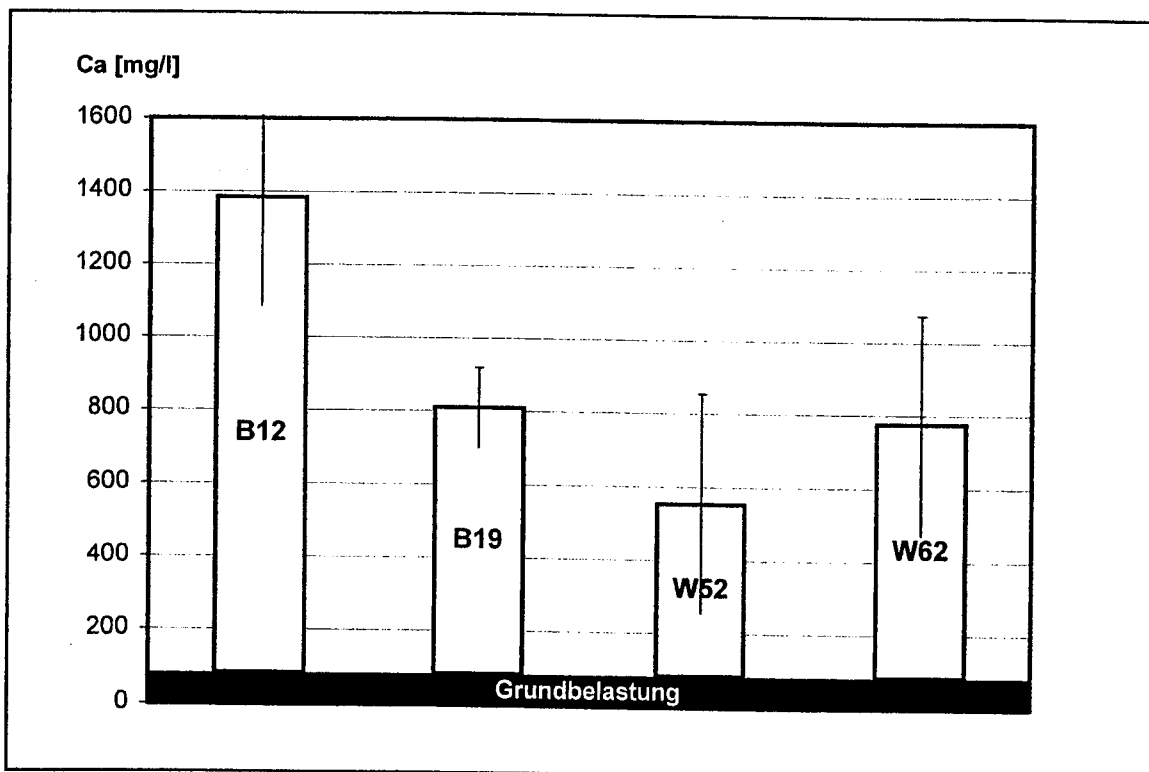


Abb. 2.-1: Ca^{2+} -Konzentration im Siebwasser einer altpapierverarbeitenden Papierfabrik in Abhängigkeit von den eingesetzten Altpapiersorten¹⁾

Frischwasser stellt nur eine nebenrangige Calciumquelle dar. Bei einer Wasserhärte von beispielsweise 20 °dH resultiert eine Ca^{2+} -Konzentration von 140 mg/l. Da in Kreislaufwäs-

sen Ca^{2+} -Konzentrationen bis zu 4.000 mg/l gemessen werden, kann dies nur durch ein Inlösungsgehen von festem Calciumcarbonat verursacht sein.

Durch Ausfällungen von gelösten Ca^{2+} -Ionen als Calciumcarbonat kommt es hauptsächlich in biologischen Abwasserreinigungsanlagen immer häufiger zu Betriebsstörungen. Calciumcarbonat verdrängt Biomasse im Schlamm oder auf Trägermaterialien, blockiert oder verstopft Trägermaterialien und beeinflusst das Absetzverhalten von biologischem Schlamm. Problematisch sind vor allem Anaerob- und trägergestützte Hochlastverfahren, die in den vergangenen Jahren verstärkt in der Papierindustrie angewandt werden. Die Betriebssicherheit solcher Anlagen kann erheblich eingeschränkt sein.

Calciumcarbonat-Ablagerungen treten auch in verfahrenstechnischen Anlagenteilen auf, wie beispielsweise in Rohrleitungen, Kühlaggregaten und Belüftungssystemen. Besonders betroffen sind die Abläufe von Belebungsanlagen.

Abb. 2.-2 gibt eine Übersicht über die in verschiedenen Anlagen zu beobachtenden Effekte, die zu eingeschränkter Leistung oder zu zeitweisem Ausfall der Anlage führen können.

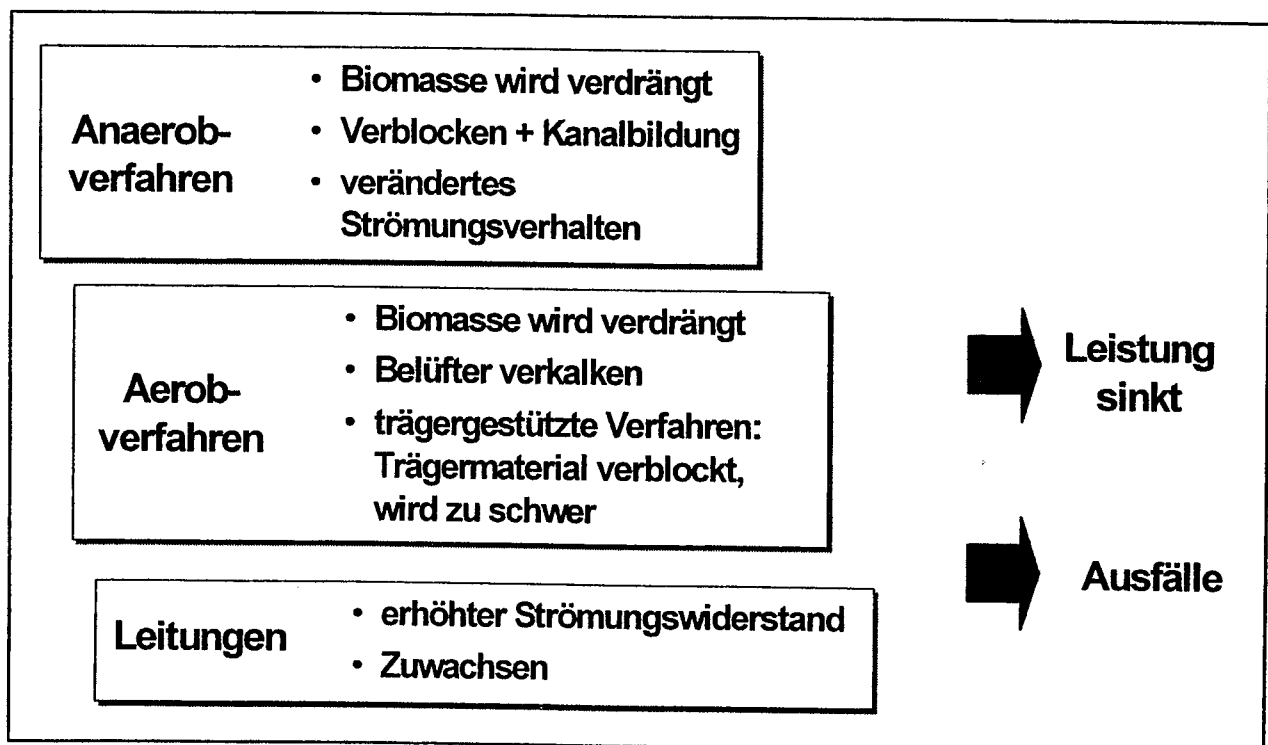


Abb. 2.-2: Auswirkungen von Calciumcarbonat-Ausfällungen in biologischen Abwasserreinigungsanlagen¹⁾

Ziel des vorliegenden Projektes war die Ermittlung der Belastung an Ca^{2+} -Ionen in Kreislaufwässern und gereinigten Abwässern von altpapierverarbeitenden Papierfabriken aus den Sortenbereichen Wellpappenrohapiere und Faltschachtelkarton. Dabei sollten die für eine

Ausfällung von Calciumcarbonat wichtigsten Faktoren, wie beispielsweise Temperatur, pH-Wert, Technologie der Abwasserreinigung und Grad der Kreislaufschließung, betrachtet werden.

Ausgehend von den Ergebnissen dieser Bestandsaufnahme der Ist-Situation sollten verschiedenen Technologien zur Reduzierung der Konzentration an Ca^{2+} -Ionen und zur Vermeidung von Kalkablagerungen auf ihre Anwendbarkeit in der Papierindustrie untersucht werden. An Verfahren zur Elimination von gelösten Ca^{2+} -Ionen sollten einbezogen werden:

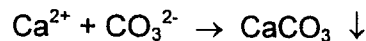
- Fällungsverfahren
- Eindampfung
- Elektrodialyse.

Bezüglich einer Vermeidung von Kalkablagerungen sollten die physikalische Wasserbehandlung mittels Magnetfeld und der Einsatz von Kalk- bzw. Verkrustungsinhibitoren untersucht werden.

3. Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und Calciumcarbonat-Fällung

Calciumcarbonat ist in Wasser schwerlöslich. Bei Raumtemperatur werden nur ca. 15 mg/l gelöst. Aus Lösungen, die Calcium- und Carbonat-Ionen enthalten, fällt das Salz entsprechend dem sehr geringen Löslichkeitsprodukt L_p von $4,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ zunächst als amorpher Niederschlag aus und wandelt sich dann langsam in die kristalline Form um.

Die Verfügbarkeit von Carbonat-Ionen für die Fällungsreaktion



ist stark pH-abhängig. Entsprechend der Reaktionsgleichung in **Abb. 3.-1** steht Carbonat (CO_3^{2-}) mit Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und Kohlensäure im Gleichgewicht, wobei die Kohlensäure zu 99,8 % als physikalisch gelöstes Kohlendioxid (CO_2) vorliegt. Mit abnehmendem pH-Wert wird Carbonat zu Hydrogencarbonat umgewandelt, d.h. die Löslichkeit von Calciumcarbonat steigt. Mit steigendem pH-Wert erhöht sich die für eine Calciumcarbonat-Fällung verfügbare Carbonatkonzentration. Abb. 3.-1 zeigt auch, welche Prozentanteile von Kohlensäure/Kohlendioxid, Hydrogencarbonat und Carbonat bei verschiedenen pH-Werten vorliegen. So stehen bei pH 6,4 nur 0,01 % der Carbonat-Verbindungen als Carbonat-Ionen zur Calciumcarbonatfällung zur Verfügung. Der Hauptteil liegt jeweils zur Hälfte als Hydrogencarbonat-Ion und als Kohlensäure bzw. CO_2 vor. Bei einem pH von 10,3 entfallen jeweils knapp 50 % auf Hydrogencarbonat und Carbonat-Ionen, während der Kohlensäure bzw. CO_2 -Anteil nur noch 0,01 % ausmacht.

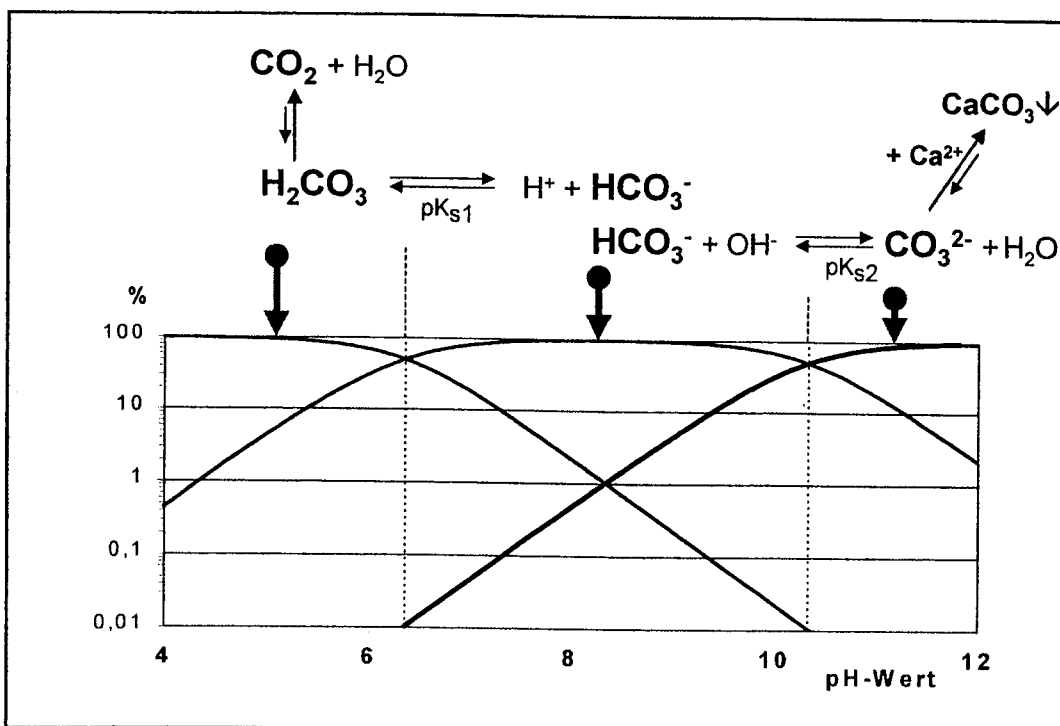
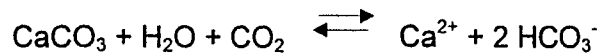


Abb. 3.-1: Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Calciumcarbonat wird durch kohlensäurehaltiges Wasser wieder in Lösung gebracht:



In Umkehrung der Reaktion fällt Calciumcarbonat beim Erhitzen aus, da CO_2 entweicht und das Gleichgewicht nach links verschoben wird.

Die dargestellten Gleichgewichtsreaktionen gelten nur in verdünnten wässrigen Lösungen. Bei Kreislaufwässern und Abwässern der Papierindustrie handelt es sich jedoch um weit komplexere Systeme, in denen die Gleichgewichtsreaktionen sowohl durch andere Ionen als auch durch nichtionische organische Inhaltsstoffe beeinflusst werden. So führt beispielsweise eine Überschreitung des Löslichkeitsproduktes nicht zwangsläufig zur Ausfällung als Calciumcarbonat, sofern organische Verbindungen als Lösungsvermittler wirken. Die Kinetik der Calciumcarbonat-Bildung und -Ausfällung, Kristallform und -größe sowie die Aufwuchspotentiale an Oberflächen werden durch zahlreiche Faktoren beeinflusst und sind zum Teil noch ungeklärt.

Andere Calcium-Salze sind in deutlich geringerem Maße an Ausfällungen und Ablagerungen beteiligt. Zwar liegt in Kreislaufwässern der Papierindustrie zumeist auch Sulfat in höheren Konzentrationen vor. Gegenüber Calciumcarbonat hat jedoch Calciumsulfat (Gips) eine weitaus höhere Löslichkeit von 2 g/l ($L_p = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{l}^2$). Die Löslichkeit sinkt allerdings bei höheren Temperaturen, so dass Gips bei der Kesselsteinbildung beteiligt sein kann, wobei die Härte des Kesselsteins mit dem Gipsanteil steigt.

4. Analytische Verfahren zur Bestimmung von Ca^{2+} und CaCO_3

Die zur Calcium-Bestimmung anzuwendenden Analysenverfahren richten sich nach der Probenmatrix und den zu bestimmenden Calcium-Spezies. Zu unterscheiden ist zwischen gelöstem Calcium ($\text{Ca}_{\text{gelöst}}$) als Konzentration der Ca^{2+} -Ionen und ungelöstem Calcium ($\text{Ca}_{\text{ungelöst}}$), das in Form von beispielsweise Calciumcarbonat, Calciumsulfat oder Calciumoxalat vorliegen kann. Die Summe von ungelöstem und gelöstem Calcium in einer Probe ergibt den Gesamtgehalt an Calcium ($\text{Ca}_{\text{gesamt}}$).

In Tab. 4.-1 sind Probenvorbehandlung und Analysenverfahren für die verschiedenen Calcium-Spezies zusammengestellt. Zur Bestimmung von gelöstem Calcium stehen mehrere Messmethoden zur Verfügung, die sich hinsichtlich Störempfindlichkeit, Nachweisgrenzen und apparativem Aufwand unterscheiden. Dazu zählen u.a. die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), die komplexometrische Titration, die Ionenchromatographie und die komplexometrische Photometrie. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurden Atomabsorpti-

onsspektrometrie und Photometrie (Küvettentest, siehe Abschnitt 7.3) angewandt. Um Feststoffe von der wässrigen Phase abzutrennen, wurde vor sämtlichen Analysen eine Filtration mit Schwarzband-Filtern durchgeführt.

Tab. 4.-1: Analytische Verfahren zur Bestimmung von Calcium-Spezies

Messgröße	Matrix	Vorbehandlung	Methode
Ca _{gelöst}	Wasser Dickstoff Schlamm	Filtrieren	Atomabsorptionsspektrometrie AAS* komplexometrische Titration* Ionenchromatographie IC komplexometrische Photometrie
Ca _{gesamt}	beliebig	Säureaufschluss	
Ca _{ungelöst}	Wasser Dickstoff		Differenz aus gesamt und gelöst
CaCO ₃	Dickstoff Schlamm	abfiltrierbare Feststoffe	Glühverlustmethode: Glühverlust durch CO ₂ -Abspaltung 550 – 1100 °C
	Ablagerungen		
CaCO ₃ bei geringem Anteil Ca _{gelöst}	Dickstoff, trockene Proben	(trocken)	Glühverlustmethode

* = DIN-Verfahren

Die Bestimmung von ungelöstem Calcium wurde im Filtrationsrückstand nach einem Säureaufschluss (Salzsäure, Essigsäure) vorgenommen. In den Aufschlusslösungen wurde Calcium mittels AAS und komplexometrischer Photometrie bestimmt.

Ein indirektes Verfahren zur Bestimmung von ungelöstem Calcium stellt die Glühverlustmethode dar. Sofern andere Calciumverbindungen (z.B. Gips) auszuschließen sind und der Anteil an gelöstem Calcium gering ist, kann aus dem bei 550 °C und 1100 °C ermittelten Glühverlust der CaCO₃-Gehalt berechnet werden. Dieses Verfahren ist vor allem geeignet zur Analyse von Ablagerungen und Schlämmen. So lässt sich beispielsweise der Calciumcarbonat-Anteil in der Schlamm-Trockensubstanz berechnen, der Aufschluss über die Biomasseverdrängung gibt.

Der Gehalt an gelöstem Calcium in Wasserproben lässt sich näherungsweise auch aus dem Ergebnis einer Wasserhärtebestimmung ermitteln. Allerdings gehen dann die bei der Härtebestimmung miterfassten Magnesium-, Strontium- und Barium-Ionen in die Ergebnisberechnung mit ein. Da jedoch der Gehalt dieser Erdalkali-Ionen in Fabrikationswässern der Papierindustrie gering ist im Vergleich zum Calcium-Gehalt, ist die Wasserhärtebestimmung im allgemeinen genau genug, um den Calcium-Gehalt zu ermitteln. Ein Grad deutscher Härte (°dH) entspricht einem Calciumgehalt von 7,1 mg. Obwohl aufgrund des Gesetzes über die Einheiten im Messwesen die Härte als Summe der Erdalkali-Ionen in mmol/l anzugeben ist, wird in diesem Bericht die alte Bezeichnung „Grad deutscher Härte“ verwendet, da diese

auch heute noch breite Anwendung findet. Für die Umrechnung gilt: $1\text{ °dH} = 0,178\text{ mmol Erdalkali-Ionen/l.}$

Die Bestimmung der Wasserhärte erfolgte gemäß DIN 38406 Teil 3 durch Titration mit EDTA (Titrplex, Fa. Merck Darmstadt) gegen Indikator-Puffertabletten. Bei feststoffhaltigen Lösungen wurde vor der Härtebestimmung eine Filtration mit Schwarzband-Filter durchgeführt.

Die Analyse weiterer Parameter, wie pH-Wert, Leitfähigkeit, Sulfatgehalt und den DIC-Gehalt (Dissolved Inorganic Carbon), erfolgte mittels DIN-Verfahren. Die zur Probenvorbereitung verwendeten Filter sind in den entsprechenden Ergebnis-Tabellen angegeben.

5. Calcium-Bilanzen industrieller Abwasserreinigungsanlagen

Mit Calcium-Bilanzen kann aufgezeigt werden, welche Mengen Kalk in verschiedenen Verfahrensstufen von Abwasserreinigungsanlagen ausfallen. Dazu werden die Konzentrationen an gelösten Ca-Ionen an verschiedenen Probenahmestellen innerhalb der ARA analysiert und mit den jeweiligen Durchsatzvolumina die Ca-Frachten berechnet. Derartige Calcium-Bilanzierungen wurden in sechs altpapierverarbeitenden Papierfabriken durchgeführt. Sämtliche Werke verfügen über anaerobe/aerobe Abwasserreinigungsanlagen. Die Verfahrenstechniken der Anaerob-Stufe sind **Tab. 5.-1** zu entnehmen, in der neben den produzierten Papiersorten auch die Belüftungssysteme der Belebungsbecken und der spezifische Abwasseranfall angegeben sind. Papierfabrik A führt das gereinigte Abwasser zu 100 % als sogenanntes Biowasser in die Produktion zurück, produziert also mit einem total geschlossenen Fabrikationswasserkreislauf. Dementsprechend sind die biologischen Reinigungsstufen auch nicht Bestandteil einer Abwasserreinigungsanlage, sondern werden als Kreislaufwasserbehandlungsanlage (KWB-Anlage) bezeichnet. Etwa 40 % des biologisch gereinigten Abwassers wird in den Papierfabriken B und E in die Produktion zurückgenommen. Alle anderen betrachteten Papierfabriken nutzen kein Biowasser und leiten das gereinigte Abwasser in den Vorfluter ab.

Unter der Rubrik Bemerkungen ist angegeben, welche Probleme mit Kalkablagerungen in den Abwasserreinigungsanlagen in der Vergangenheit auftraten bzw. noch immer auftreten. Dazu zählen:

- die Verstopfung des Füllmaterials von anaeroben Festbett-Reaktoren
- Kalkablagerungen im Belebungsbecken
- Kalkablagerungen an Belüftungssystemen der Aerob-Stufe
- Kalkablagerungen in Rohrleitungen und Kühltürmen
- Kalkablagerungen an Spritzdüsen der Papiermaschinen bei Rücknahme von Biowasser.

In den folgenden **Abb. 5.-1** bis **5.-12** sind für jede untersuchte Papierfabrik das Schema der Abwasserreinigungsanlage und die Bilanz des gelösten Calciums dargestellt. In den Schemata sind die Probenahmestellen durch Kreise gekennzeichnet. Zur Berechnung der ausgefallenen Calciumcarbonat-Frachten sind die Ca^{2+} -Frachten mit dem Faktor 2,5 zu multiplizieren. Die den Ca^{2+} -Bilanzen zugrundegelegten Analysendaten sind in den **Tab. 5.-2** bis **5.-10** dokumentiert.

Die Ca^{2+} -Bilanzen zeigen, dass in den verschiedenen Stufen der Abwasserreinigungsanlagen unterschiedliche Mengen an Calciumcarbonat ausgefällt werden. In den Anaerob-Stufen liegt der Anteil der Ca^{2+} -Elimination zwischen 0 % und 17 %, bezogen auf die Eingangs-

fracht. In den Aerobstufen sind auf die Eingangsfracht bezogene Ca^{2+} -Eliminationsraten von 6 % bis 74 % zu verzeichnen. Diese relativ großen Schwankungsbreiten lassen sich nicht mit den geringen Unterschieden der pH-Werte in den Behandlungsstufen der verschiedenen Reinigungsanlagen erklären. So lag bei allen betrachteten Anlagen der pH-Wert im Ablauf der Anaerob-Stufe in einem engen Bereich von 7,0 und 7,2. Im Ablauf des Nachklärbeckens betrugen die pH-Werte 7,5 bis 7,9.

Ein Zusammenhang besteht offensichtlich zwischen dem Grad der Calcium-Elimination und der Calciumbelastung des Kreislaufwasser. In **Abb. 5.-13** sind die Calcium-Konzentrationen im Verlauf der anaeroben/aeroben Reinigung für die verschiedenen Papierfabriken dargestellt. Angegeben ist außerdem der jeweilige spezifische Abwasseranfall. Die Calciumkonzentrationen im Zulauf der Anaerob-Stufe liegen zwischen 300 und annähernd 1100 mg/l. Die niedrigsten Konzentrationen weisen die Kreislaufwässer der Werke C und E auf. Werk C hat mit 5,0 m³/t den höchsten spezifischen Abwasseranfall aller untersuchten Papierfabriken. Zudem hat das in dieser Fabrik zur Produktion verwendete Oberflächenwasser eine sehr niedrige Wasserhärte von etwa 5 °dH. Die niedrigen Calciumbelastungen im Abwasser der Papierfabrik E sind auf höhere pH-Werte im Fabrikationswasserkreislauf zurückzuführen. Auffallend ist, dass in den Werken C und E keine bzw. nur sehr geringfügige Mengen an Calcium-Ionen in der Anaerob-Stufe ausgefällt werden. Offenbar wird bei Calcium-Konzentrationen im Bereich von 300 mg/l bis 400 mg/l und hohem Hydrogencarbonat-Gehalt die Sättigungsgrenze für eine Calciumcarbonat-Fällung noch nicht erreicht. Demzufolge treten in beiden Papierfabriken auch keine Probleme mit Kalkablagerungen in den dort installierten UASB-Reaktoren auf. Überraschend ist, dass in Werk E trotz der relativ geringen Ca^{2+} -Eliminationsrate im Belebungsbecken bereits Verkalkungen an den Belüftermatten auftreten, die eine wöchentliche Reinigung mit Essigsäure erforderlich machen.

Mit einer Ca^{2+} -Eliminationsrate von 17 % in der Anaerobstufe liegt Papierfabrik B an der Spitze aller untersuchten Papierfabriken. In diesem Werk wurde mit annähernd 1100 mg/l auch die höchste Ca^{2+} -Konzentration im zu reinigenden Abwasser gemessen. Die vorhandenen anaeroben Festbett-Reaktoren sind für diese hohen Belastungen nur bedingt geeignet. Bereits nach einer Betriebszeit von acht Jahren ist ein Austausch der Füllmaterialien erforderlich geworden.

Auffallend ist die relativ hohe Konzentration an Ca^{2+} -Ionen im Ablauf Nachklärung der Papierfabrik D mit knapp 600 mg/l. In das Belebungsbecken dieser Abwasserreinigungsanlage wird allerdings diskontinuierlich Kalkmilch zugesetzt, um die Absetzeigenschaften des Schlammes zu verbessern. Eine Kalkmilchzugabe fand auch vor und während der Probenahme statt, so dass die gemessenen Ca^{2+} -Konzentrationen nicht dem Normalzustand entsprechen.

Die Ca^{2+} -Konzentrationen in den gereinigten Abwässern liegen, abgesehen von Papierfabrik D, in einem Bereich von 140 mg/l bis 300 mg/l, entsprechend einer Wasserhärte von 25 °dH bis 45 °dH. Sie sind umso niedriger, je höher die Ca^{2+} -Konzentration der Kreislaufwässer ist. Das gereinigte Wasser der mit geschlossenen Wasserkreislauf fahrenden Papierfabrik A hat eine Wasserhärte von 32 °dH. Noch niedriger liegt mit 24 °dH die Wasserhärte im gereinigten Abwasser der Papierfabrik B, die dieses Wasser bereits zu 40 % in die Produktion zurücknimmt. Verglichen mit Oberflächenwasser sind diese Härtegrade immer noch hoch, so dass die von den Papierfabriken geschilderten Probleme bei der Verwendung des Biowassers als Frischwasserersatz nachvollziehbar sind.

In **Tab. 5.-11** sind die wichtigsten Parameter für das biologisch gereinigte Abwasser der untersuchten Papierfabriken zusammengestellt. An der CSB-Konzentration ist zu erkennen, dass die Papierfabriken B und E Biowasser als Frischwasserersatz verwenden, da der refraktäre CSB dieses Biowassers den CSB-Wert im gereinigten Abwasser erhöht.

Die Auswirkung der Ca^{2+} -Elimination auf die Zusammensetzung der Biomasse in Anaerob- und Aerob-Stufe geht aus **Abb. 5.-14** hervor, in der der Glührückstand der betreffenden Schlämme (bzw. Pellets im Falle von UASB-Reaktoren) der Ca^{2+} -Konzentration im ARA-Zulauf gegenübergestellt ist. In den Anaerob-Reaktoren beträgt der anorganische Anteil der Biomasse bis zu 55 %. Der für Papierfabrik B gemessene Glührückstand des Anaerob-Schlammes ist sicherlich zu niedrig. Da das Festbett im Inneren des Anaerob-Reaktors nicht zugänglich war, konnte die Bestimmung des Glührückstandes nur an ausgeschwemmter Biomasse vorgenommen werden. Es ist zu vermuten, dass der anorganische Anteil an der aufgewachsenen Biomasse deutlich höher liegt. Zwischen 60 % und 80 % betragen die anorganischen Anteile am Belebtschlamm. Eine Ausnahme bilden die Papierfabriken C und E, bei denen der Glührückstand des Belebtschlammes nur etwa 20 % ausmacht. Die Ca-Bilanzen dieser beiden Werke zeigen, dass im Belebungsbecken tatsächlich nur sehr geringe Mengen an Calciumcarbonat gebildet werden.

Tab. 5.-1: Spezifischer Abwasseranfall, Verfahrenstechniken und Belüftungssysteme zur Abwasserreinigung in den betrachteten Papierfabriken

Papierfabrik-Code	Produzierte Papiersorten	Anaerob-Stufe	Belüftungssystem Aerob-Stufe	Rücknahme biol. ger. Wasser (m³/t Papier)	Spez. Abwasseranfall (m³/t Papier)	Bemerkungen
A	Wellenstoff, Testliner	UASB-Reaktor	Mammutrotoren	3,5	0	Kalkablagerungen im Belebungsbecken, Räumung war bereits notwendig Kalkablagerungen an Spritzdüsen bei Rücknahme von biologisch gereinigtem Prozesswasser
B	Wellenstoff, Testliner	Festbett-Reaktor	Schlauch-Belüfter (mit O ₂ -Belüftung)	1,4	2,4	Verstopfung des Füllmaterials des Methanreaktors, aufwendiger Austausch nach etwa acht Jahren Betriebszeit notwendig
C	Wellenstoff	UASB-Reaktor	Mammutrotoren	0	5,0	keine Verkalkungs-Probleme
D	Faltschachtelkarton, Spezialkarton	UASB-Reaktor	Injektor-Belüfter	0	4,6	Verkalkung in Pumpenvorlage nach Methanreaktor Verkalkung von Belüftern und Wandungen des Belebungsbeckens Verkalkung der Kühlturm-Füllkörper nach Nachklärung (Austausch der Füllkörper 2 x pro Jahr)
E	Wellenstoff, Testliner, Faltschachtelkarton	UASB-Reaktor	Belüftermatten	1,3	2,4	Kalkablagerungen an Spritzdüsen bei Rücknahme von biologisch gereinigtem Abwasser, Kalkablagerungen am Einleitestutzen in das Belebungsbecken und an Belüftermatten (Reinigung ein mal pro Woche mit Essigsäure)
F	Wellenstoff, Schrenz, Maschinenkarton	Kontaktschlammverfahren	Kerzen-Belüfter	0	1,0	Kalkablagerungen im Ablauf der Methanreaktoren und im Kühlturm nach Nachklärung (daher Kühleinheiten entfernt)

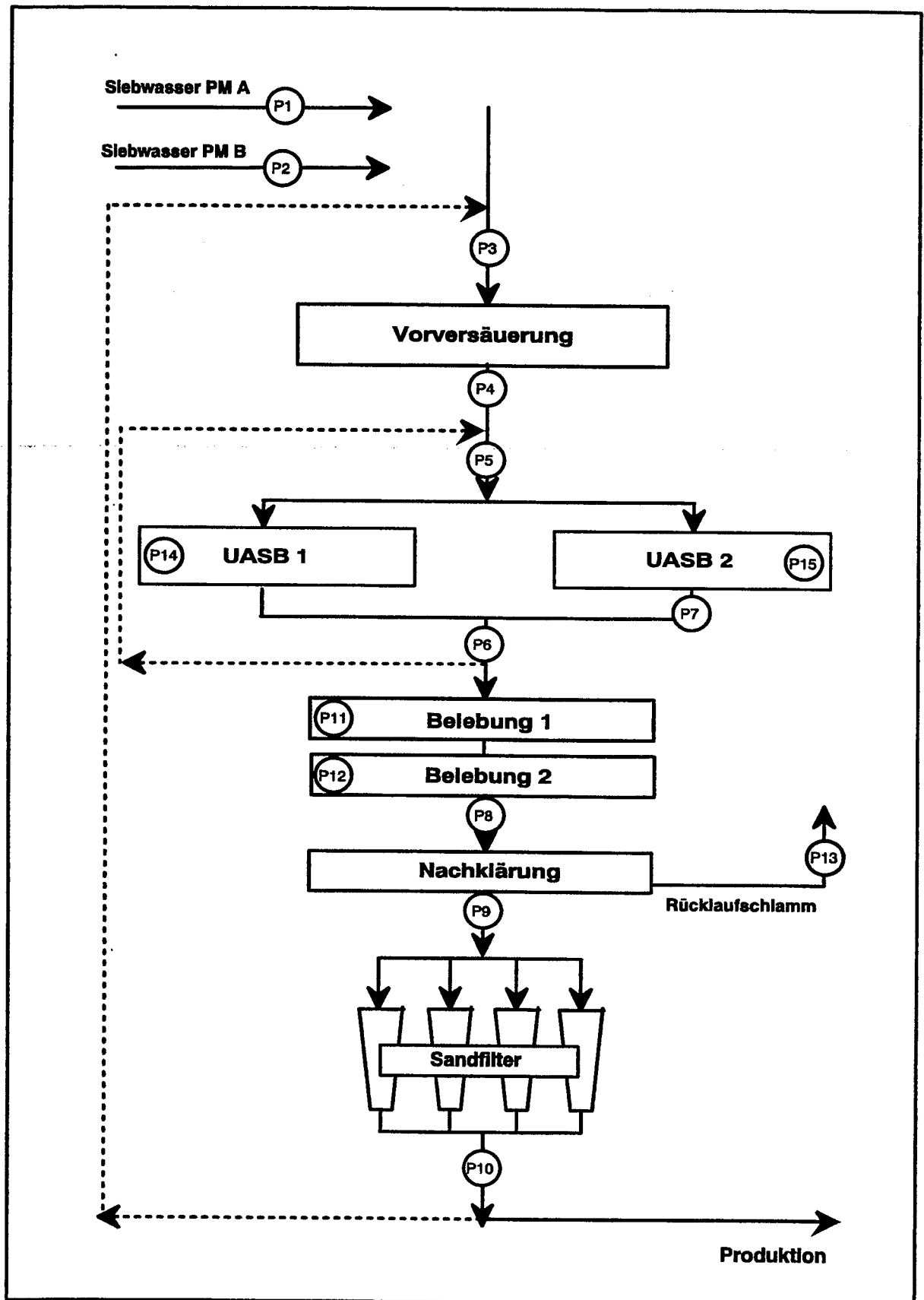


Abb. 5. - 1: Kreislaufwasserreinigungsanlage der Papierfabrik A

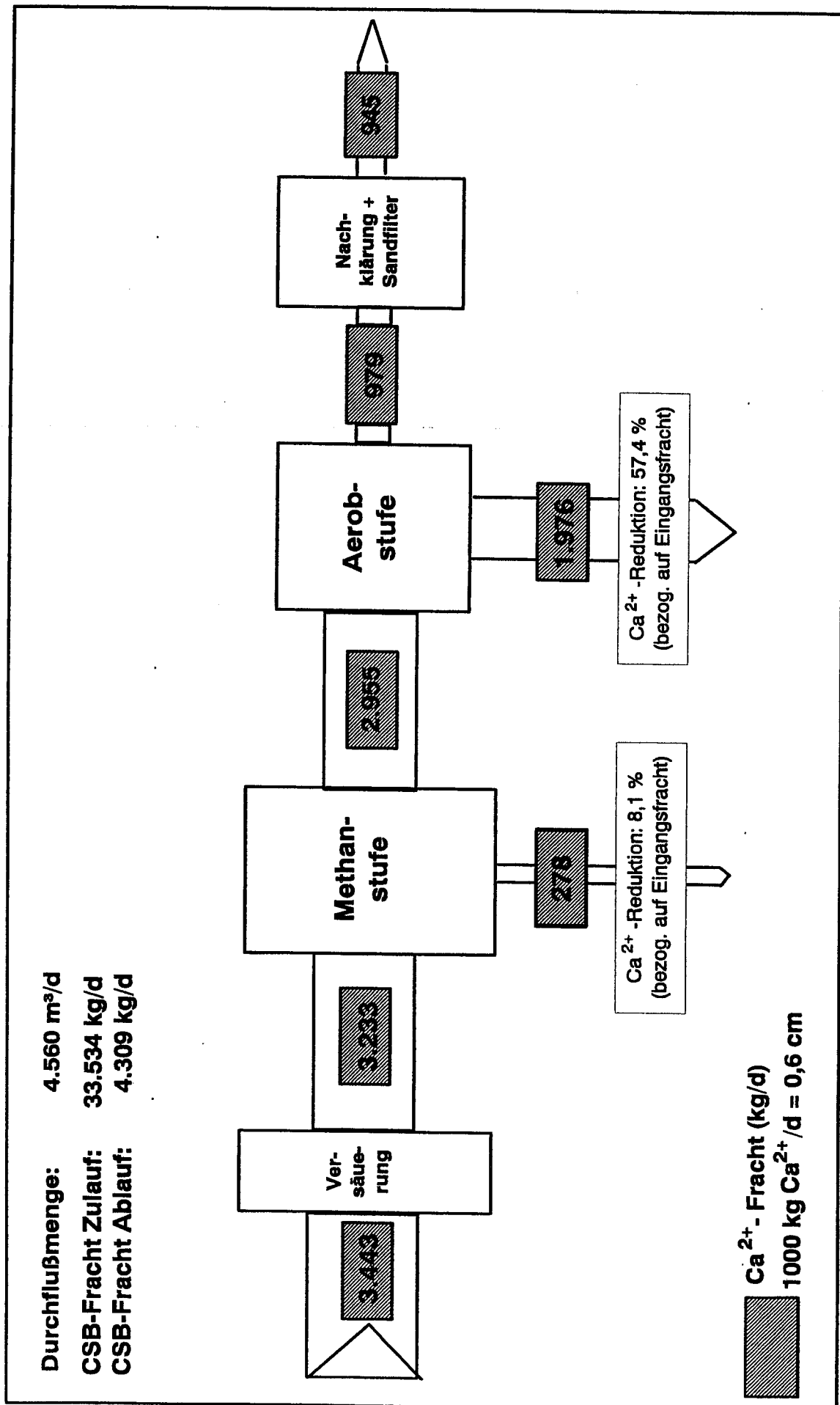


Abb. 5.- 2: Ca²⁺ - Bilanz der Kreislaufwasserreinigungsanlage von Papierfabrik A

Tab. 5.-2: Analysenergebnisse der Wasser- und Schlammproben von Papierfabrik A

Probenbezeichnung					Ident.-Nr.	Temp. (°C)	pH	Leitfähigkeit (mS/cm)	Abfiltrierbare Stoffe				Filtrat Schwarzband-Filtration						Filtrat 0,8 µm	Filtrat 0,45 µm
									Abfiltr.-Stoffe (g/l)	GR * (abf.St.) (%)	Ca (GR)* (mg/g)	Härte (°dH)	Ks (mmol/l)	Kb (mmol/l)	Ca (mg/l)	CSB (mg/l)	DIC (mg/l)	Sulfat (mg/l)		
P1 Siebw. PM A					640	51,8	7,17	4,32	5,21	53,4	276	67	24,1	0,36	457	7114	58	400		
P2 Siebw. PM B					641	53,3	6,31	5,14	4,04	47,6	212	141	28,3	1,8	956	7703	30	431		
P3 Zul. Versäuerung					642	48,2	6,22	4,83	0,76	37,6	193	114	26,3	1,8	755	7354	22	404		
P4 Abl. Versäuerung					643	39,5	5,69	5,04	0,84	25,5	162	109	38,3	5,1	709	6319	18	377		
P5 Zul. UASB					644	38,5	6,99	5,09	0,99	34,8	252	100	46,9	0,78	657	4155	273	183		
P6 Abl. 1+2 UASB					645	38,7	7,16	5,22	0,32	41,2	309	96	57,3	1,2	648	1601	592	134		
P7 Abl. 2 UASB					646	37,8	7,16	5,17	0,30	41,4	250	97	55,9	1,2	637	1648	592	120		
P8 Aerob, Abl. 1+2					647	37,5	7,89	4,05	16,7	75,6	371	33	33,6	0	210	979	383	297		
P9 Abl. Nachklärung					648	37	7,85	3,93	0,03			30	32,3	0	148	980	290	273		
P10 Abl. Sandfilter					649	35,3	8,02	3,9	0,02			30	32,4	0	137	945	301	272		
P11 Aerob, Schlamm 1					650	37,4	7,7	4,19	19,4	75,6	366	32								
P12 Aerob, Schlamm 2					651	37	7,86	4,05	19,2	75,9	366	38								
P13 Rücklaufschlamm					652	37,1	7,49		89,2	75,9	356									
P14 UASB, Schlamm 1					653	31,3	7,17		120,8	37,2	352									
P15 UASB, Schlamm 2					654	31,3	7,17		188,7	51,3	386									

* = Glührückstand

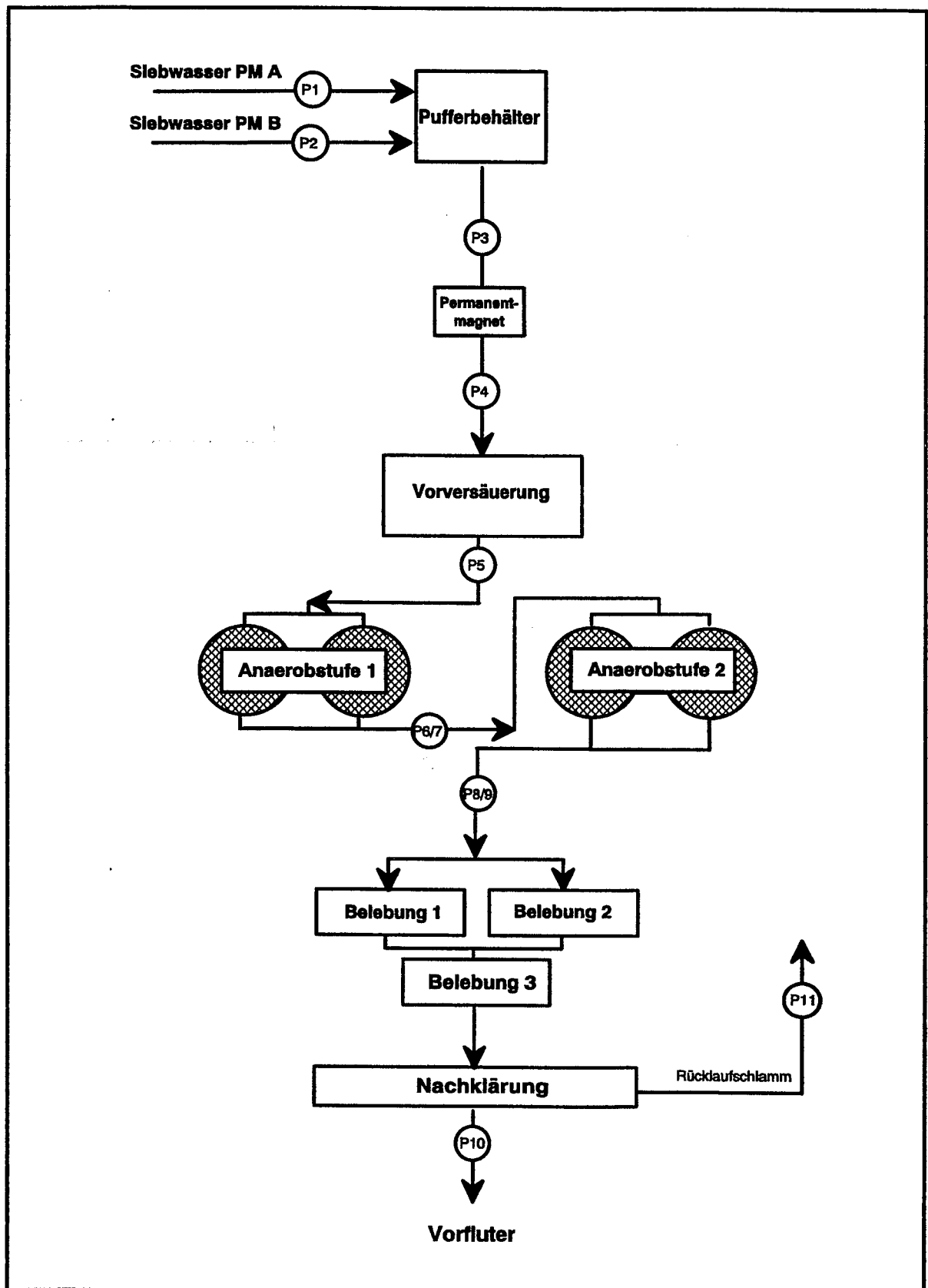
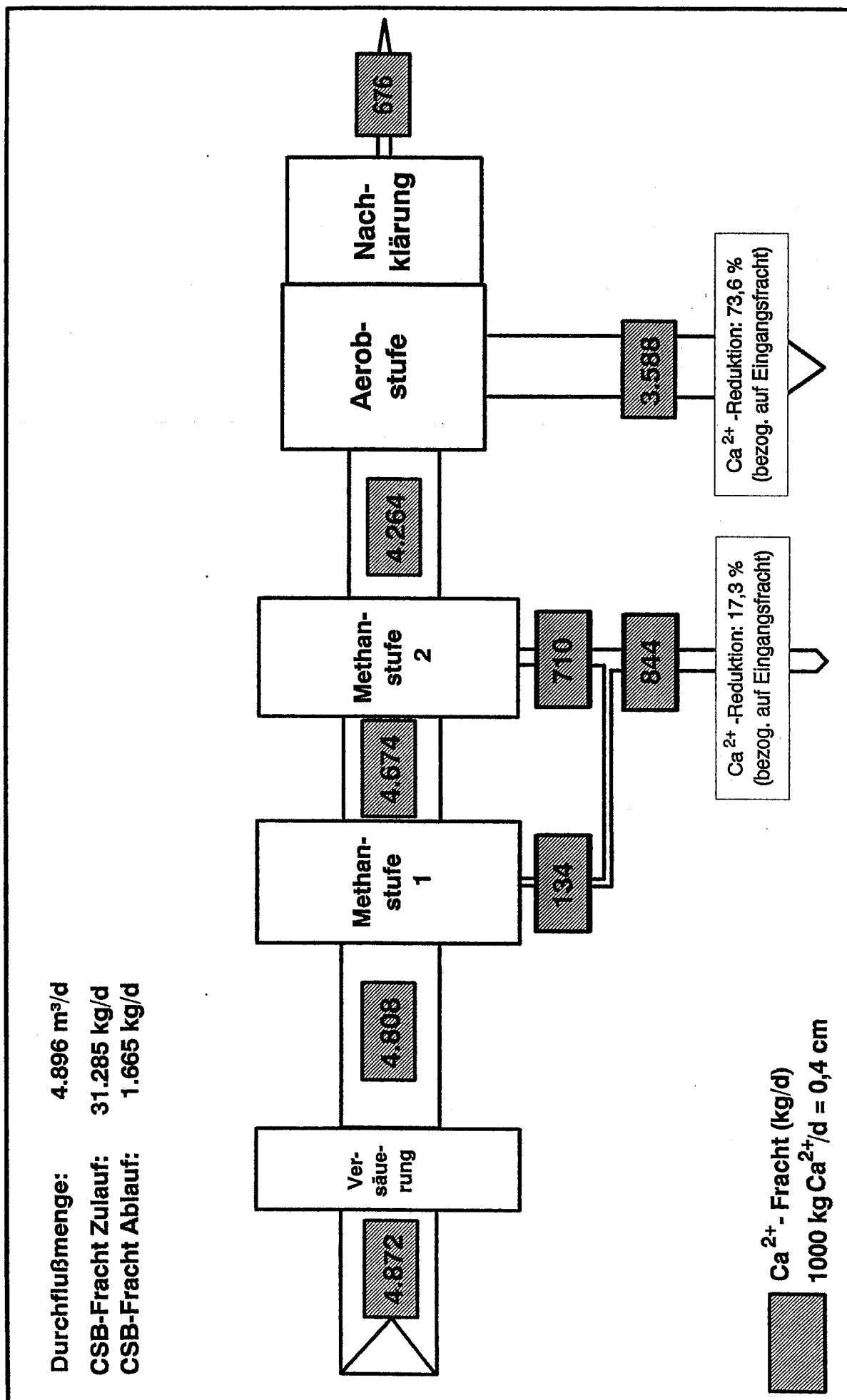


Abb. 5. - 3: Abwasserreinigungsanlage der Papierfabrik B


Abb. 5.- 4: Ca²⁺ - Bilanz der Abwasserreinigungsanlage von Papierfabrik B

Tab. 5.-3: Analysenergebnisse der Wasser- und Schlammproben von Papierfabrik B

Abfiltrierbare Stoffe					Filtrat Schwarzband-Filtration							Filtrat 0,8 µm	Filtrat 0,45 µm	
Proben- bezeichnung	Ident.- Nr.	Temp. (°C)	pH	Leit- fähigk. (mS/cm)	Abfiltr. Stoffe (g/l)	GR* (abf.St.) (%)	Ca (GR)* (mg/g)	Härte (°dH)	K _s (mmol/l)	K _B (mmol/l)	Ca (mg/l)	CSB (mg/l)	DIC (mg/l)	Sulfat (mg/l)
P1 Siebwasser PM A	899/99		6,21	5,28	1,34	35,5	200	189	34,3	3,62	1210	9915	23	400
P2 Siebwasser PM B	900/99		6,13	5,04	0,91	33,4	177	177	32,2	3,50	1168	9165	18	356
P3 Zul. Versäuerung vor Magnet	901/99		6,57	5,01	0,11	34,7	203	162	37,3	3,26	1085	6390	101	245
P4 Zul. Versäuerung nach Magnet	902/99		6,54	5,02	0,11	26,1	229	162	36,8	2,84	995	6560	96	241
P5 Zulauf 1. Biotron	903/99		6,79	5,03	0,08	26,2	266	162	44,8	1,56	982	6460	149	203
P6/7 Ablauf Biotron 1 = Zulauf Biotron 2	904/99		6,46	4,94	0,10	22,9	245	158	47,7	1,55	1016	6060	217	113
P8/9 Ablauf Biotron 2 = Zulauf Belebung	905/99		6,92	4,79	0,14	21,0	262	135	52,1	1,68	871	2850	491	17
P10 Ablauf Nachklär.	906/99		7,53	2,59	0,03	31,5	222	24	34,1	0	138	340	200	244
P11 Rücklaufschlamm	907/99		7,56	2,65	9,2	75,0	382							
P12 Anaerobschlamm Biotron 1 (= P6/7)	908/99		6,46	4,94	0,10	22,9	245							
P13 Anaerobschlamm Biotron 2 (= P8/9)	909/99		6,92	4,79	0,14	21,0	262							

* = Glückrückstand

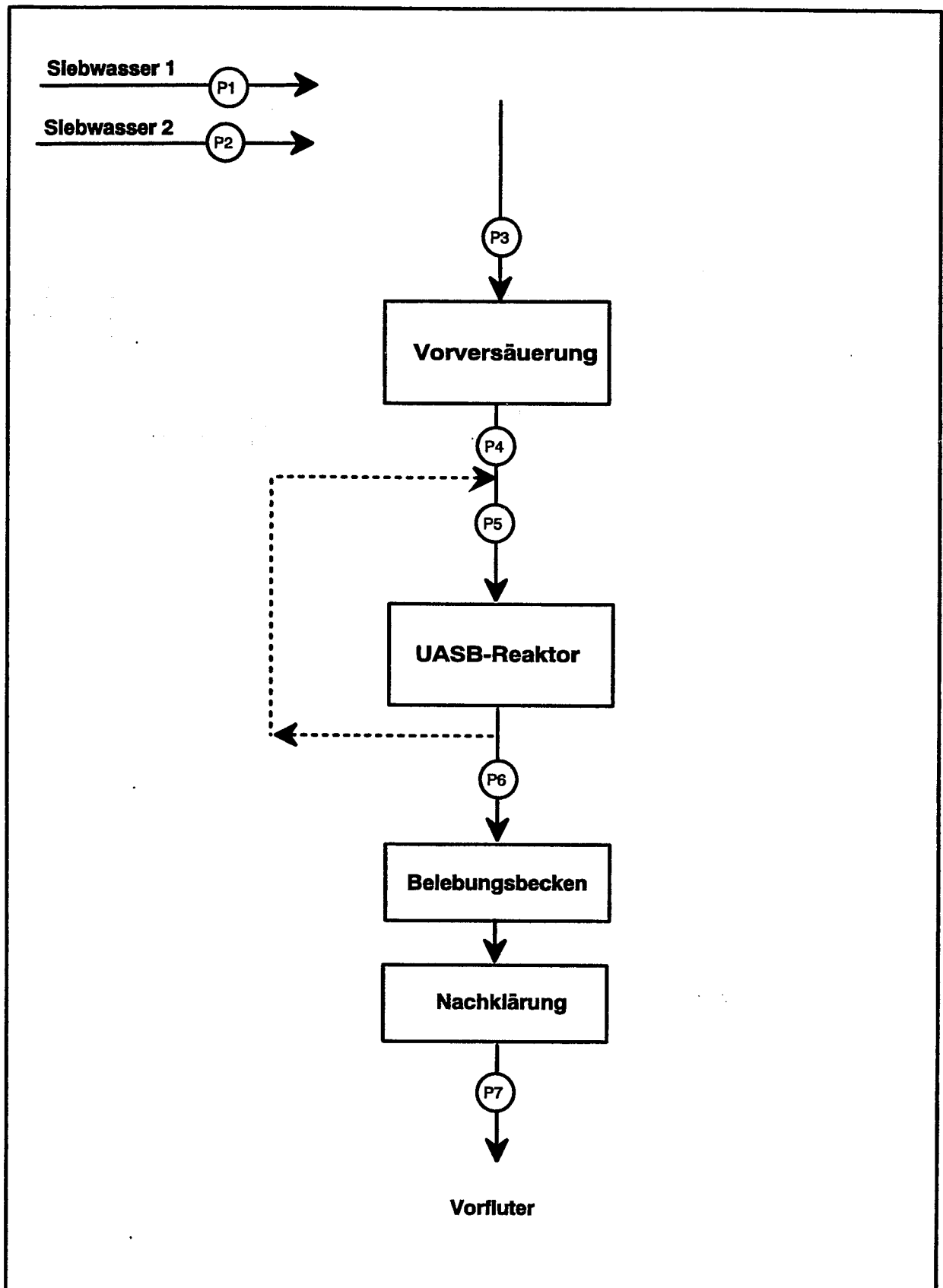


Abb. 5. - 5: Abwasserreinigungsanlage der Papierfabrik C

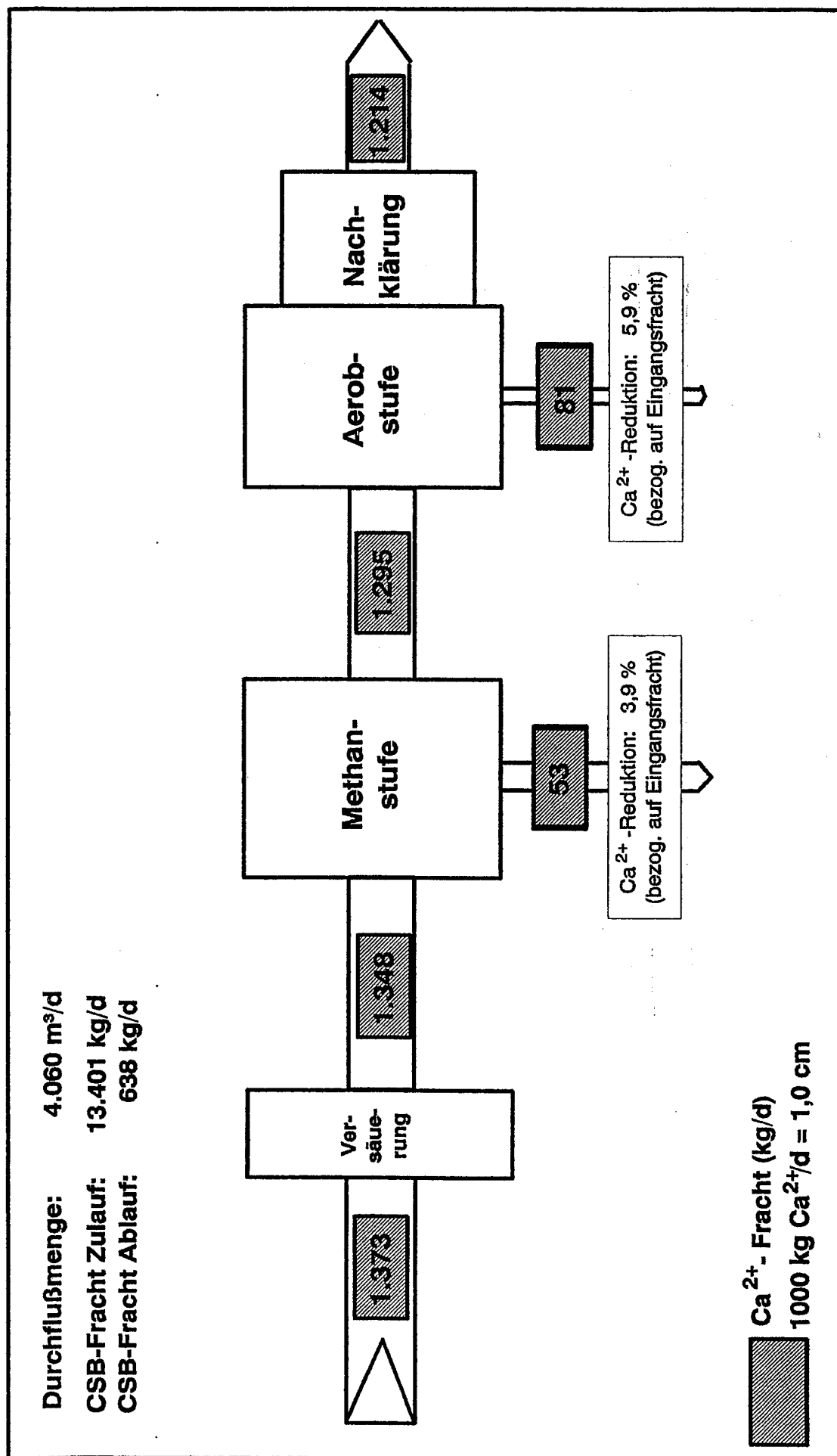


Abb. 5.- 6: Ca²⁺ - Bilanz der Abwasserreinigungsanlage von Papierfabrik C

Tab. 5.-4: Analysenergebnisse der Wasser- und Schlammproben von Papierfabrik C

Abfiltrierbare Stoffe					Filtrat Schwarzband-Filtration							Filtrat 0,8 µm	Filtrat 0,45 µm	
Proben- bezeichnung	Ident. Nr.	Temp. (°C)	pH	Leit- fähigk. (mS/cm)	Abfiltr. Stoffe (g/l)	GR* (abf.St.) (%)	Ca (GR)* (mg/g)	Härte (°dH)	K _S (mmol/l)	K _B ... (mmol/l)	Ca (mg/l)	CSB (mg/l)	DIC (mg/l)	Sulfat (mg/l)
P1 Siebwasser 1	162		6,7	2,13	2,73	42,4	212	55	11,5	0,75	376	3080	36	169
P2 Siebwasser 2	163		6,7	2,2	3,09	43,7	195	51	10,7	0,87	341	2770	37	154
P3 Zul. Versäuerung	164		6,54	2,11	0,12	22,0	229	50	10,7	1,39	338	3300	32	184
P4 Abl. Versäuerung	165		4,98	2,59	0,07	24,2	104	48	10,5	6,11	332	3090	81	190
P5 Zulauf UASB	166		6,19	2,74	0,39	22,0	78	47	16,7	0,66	317	2080	96	74
P6 Ablauf UASB	167		6,56	2,6	1,61	20,2	153	46	21,0	0,90	319	1320	208	17
P7 Abl. Nachklärung	168		7,78	2,64	0,01	62,9	238	45	18,8	0,00	299	157	227	187
P8 Pellets UASB	169		6,87	2,3	95,3	16,0	247							
P9 Belebtschlamm	170				11,4	22,9	232							

* = Glührückstand

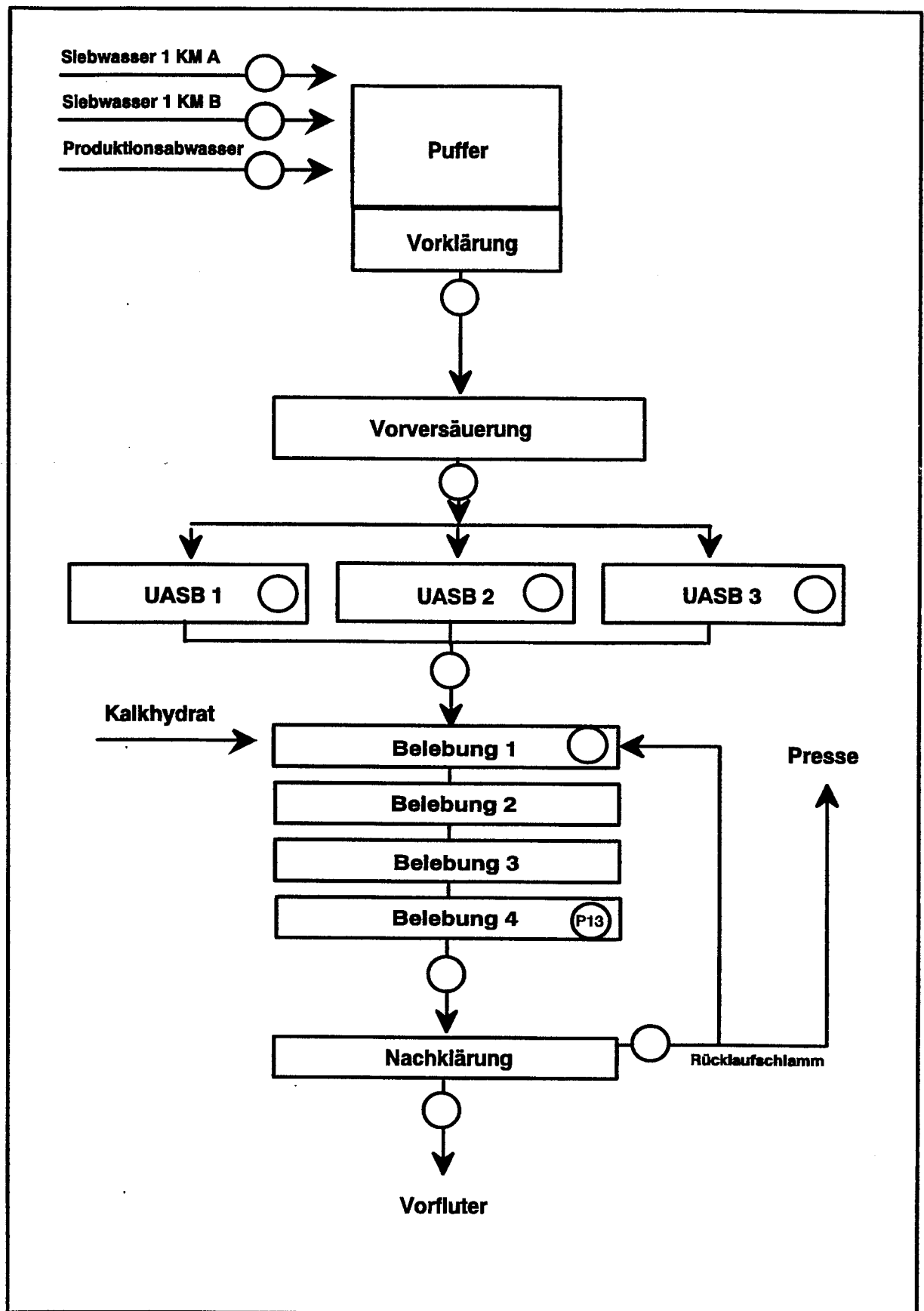


Abb. 5. - 7: Abwasserreinigungsanlage der Papierfabrik D

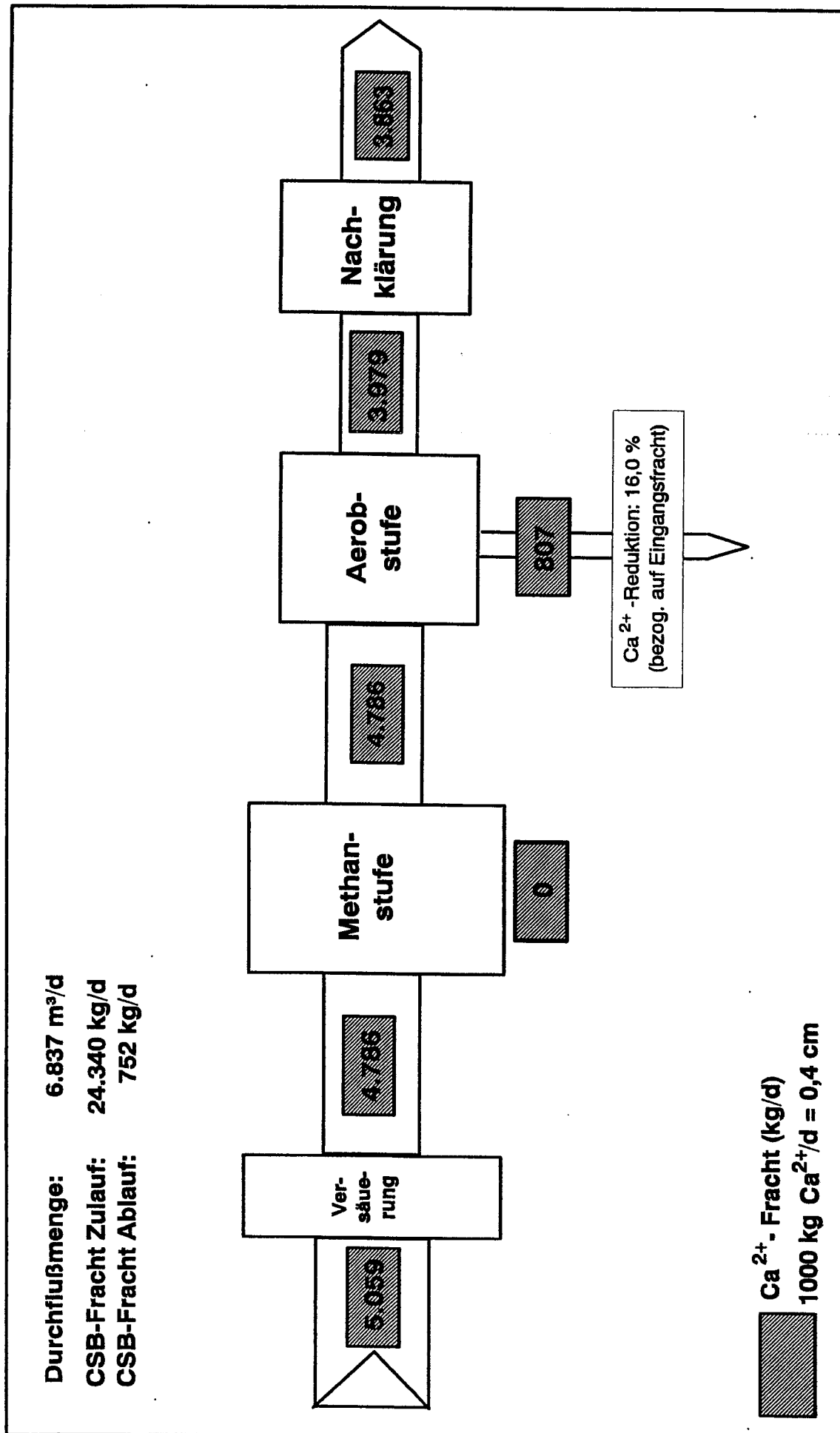


Abb. 5.- 8: Ca^{2+} - Bilanz der Abwasserreinigungsanlage von Papierfabrik D

Tab. 5.5: Analysenergebnisse der Wasser- und Schlammproben von Papierfabrik D, 1. Probenahme

Proben- bezeichnung			pH	Leitfkt. (mS/cm)	Abfiltrierbare Stoffe			Filtrat Schwarzband-Filtration						Filtrat 0,8 µm	Filtrat 0,45 µm
					Abfiltr. Stoffe (g/l)	GR* (abf.St.) (%)	Ca (GR)* (mg/g)	Härte (°dH)	K _S (mmol/l)	K _B (mmol/l)	Ca (mg/l)	CSB (mg/l)	DIC (mg/l)	Sulfat (mg/l)	
P1 Siebwasser KM A			6,73	2,52	3,9	51,6	69,5	56,9	6,7	1,5	404	2430	50		
P2 Siebwasser KM B			4,34	4,18	3,9	42,4	81,7	89,4	0	10,4	635	6600	<5		
P3 Produktionsabwasser			6,39	4,11	3,3	55,5	64,1	100,3	7,1	3,7	712	3370	55		
P4 Zulauf Versäuerung			5,66	4,16	0,079	14,5	1,1	107,2	4,2	3,9	761	3510	22		
P5 Ablauf Versäuerung			5,26	4,48	0,052	n.n.	n.n.	95,4	3,2	6,1	677	3650	15		
P6 Ablauf Anaerobstufe			7,25	4,97	0,16	31,4	15,3	96,1	46,5	7,7	682	1140	567		
P7 Ablauf Belebungsbecken			7,27	4,61	5,20	67,1	222	85,1	12,8	2,8	604	149	180		
P8 Ablauf Nachklärung			7,78	4,54	<0,02	n.n.	n.n.	81,4	12,5	1,4	578	106	169		
P10 Rücklaufschlamm			7,21	4,55	11,5	67	224								
P11 Anaerobschlamm			6,91	4,31	79	39	71,8								
P12 Aerobschlamm, BB 1			7,15	4,54	5,3	66,2	212								
P13 Aerobschlamm, BB 4			0,29	4,63	5,2	64,7	222								

* = Glührückstand

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 5.-6: Analysenergebnisse der Wasser- und Schlammproben von Papierfabrik D, 2. Probenahme

		Abfiltrierbare Stoffe					Filtrat Schwarzband-Filtration					Filtrat 0,8 µm	Filtrat 0,45 µm
Probenbezeichnung	pH	Leitfkt. (mS/cm)	Abfiltr. Stoffe (g/l)	GR* (abf.St.) (%)	Ca* (GR) (mg/g)	Härte (°dH)	K _S (mmol/l)	K _B (mmol/l)	Ca (mg/l)	CSB (mg/l)	DIC (mg/l)	Sulfat (mg/l)	
P1 Siebwasser KM A	6,71	2,91	3,5	54,2	81,3	55,2	8,6	2,3	392	2310	37		
P2 Siebwasser KM B	6,62	3,91	3,7	44,6	55,3	94,1	3,3	0,7	668	5130	20		
P3 Produktionsabwasser	5,91	4,73	2,7	54	69,1	105,9	8,6	4,5	752	3650	63		
P4 Zulauf Versäuerung	5,46	4,51	0,054	13,4	12,9	101,4	5,2	4,1	720	3610	26		
P5 Ablauf Versäuerung	5,06	4,75	0,038	n.n.	n.n.	101	4,3	4,9	717	3470	16		
P6 Ablauf Anaerobstufe	6,94	5,15	0,084	34,4	36,2	101	49,8	5,3	717	1450	565		
P7 Ablauf Belebungsbecken	7,04	4,78	5,10	65,2	215	78,7	12,8	0,21	559	124	179		
P8 Ablauf Nachklärung	7,36	4,75	<0,02	n.n.	n.n.	77,7	12,6	0,89	552	113	170		
P10 Rücklaufschlamm	6,81	4,8	11,9	65,7	215								
P11 Anaerobschlamm	6,73	4,59	83	41,3	86,1								
P12 Aerobschlamm, BB 1	6,59	4,71	5,3	64,3	204								
P13 Aerobschlamm, BB 4	7,03	4,81	5,1	66,1	219								

* = Glührückstand

n.n. = nicht nachweisbar

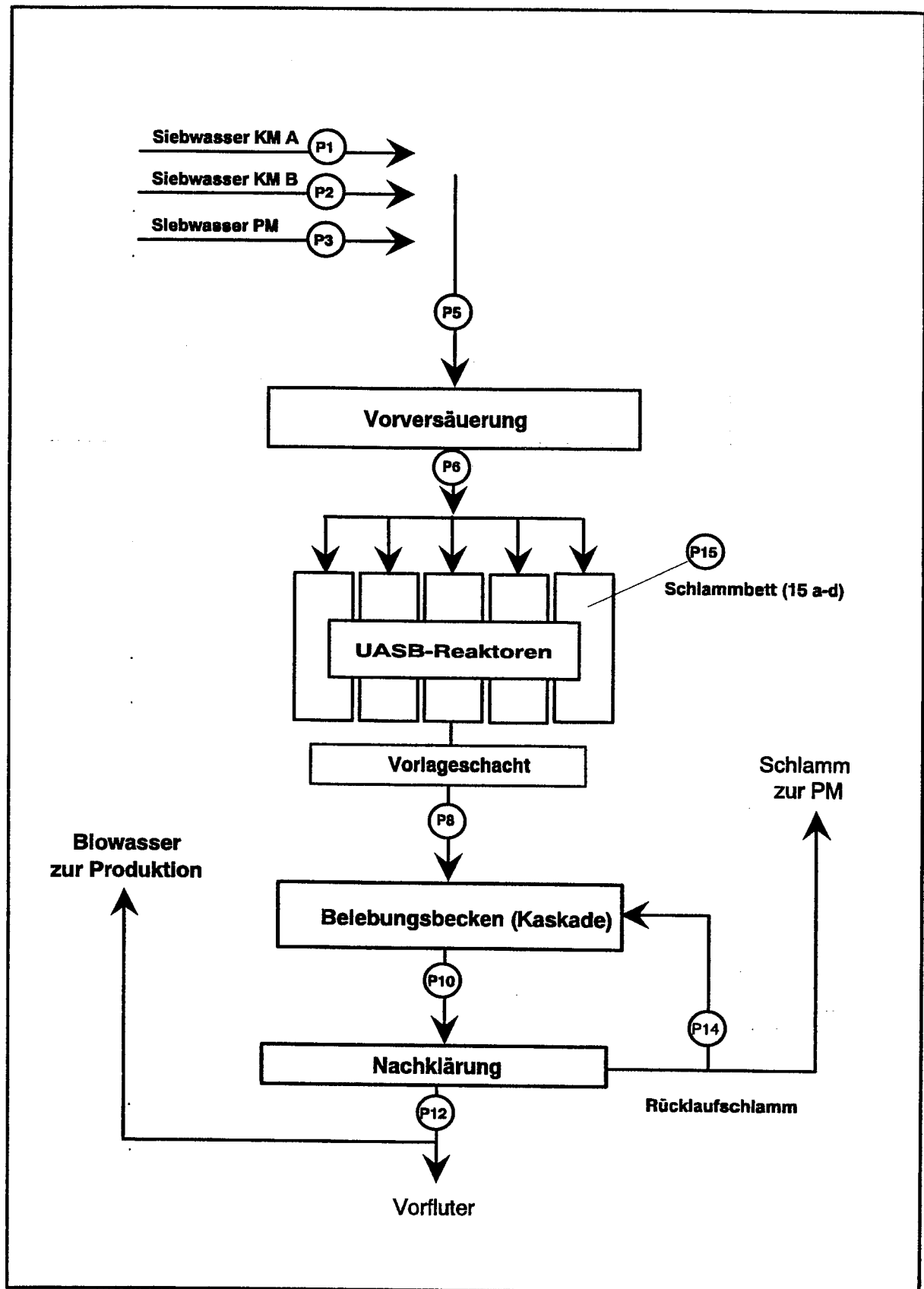


Abb. 5.- 9: Abwasserreinigungsanlage der Papierfabrik E

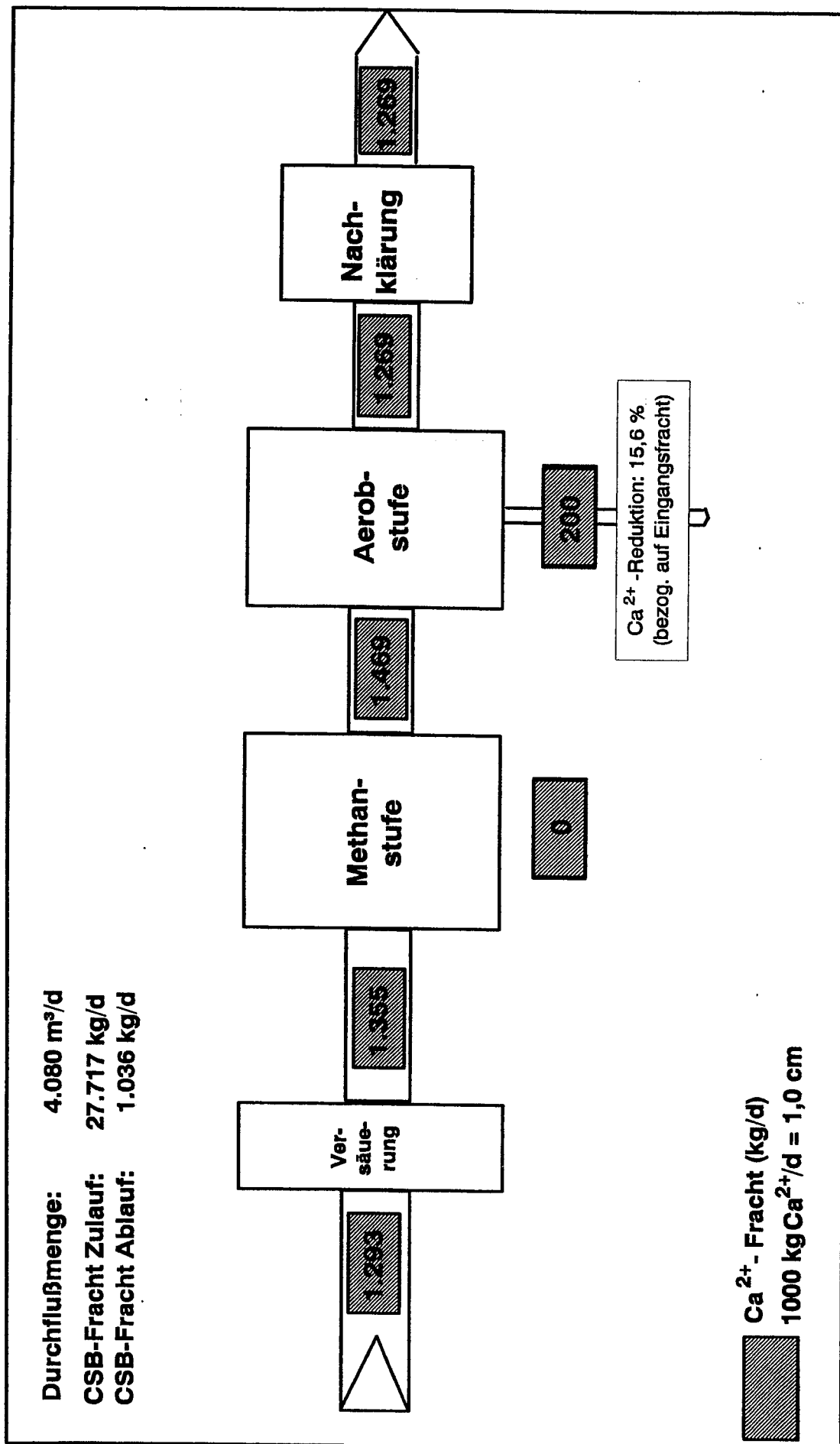


Abb. 5. - 10: Ca²⁺ - Bilanz der Abwasserreinigungsanlage von Papierfabrik E

Tab. 5.-7: Analysenergebnisse der Wasser- und Schlammproben von Papierfabrik E, 1. Probenahme

Probenbezeichnung			Abfiltrierbare Stoffe				Filtrat Schwarzband-Filtration						Filtrat 0,8 µm	Filtrat 0,45 µm
	pH	Leitfkt. (mS/cm)	Abfiltr. Stoffe (g/l)	GR* (abf.St.) (%)	Ca (GR)* (mg/g)	Härte (°dH)	K _S (mmol/l)	K _B (mmol/l)	Ca (mg/l)	CSB (mg/l)	DIC (mg/l)	Sulfat (mg/l)		
P1 Siebwasser KM A	Stillstand KM2 bei dieser Probenahme													
P2 Siebwasser KM B	7,05	2,16				35	8,82	3,17	248	3947	49,2			
P3 Siebwasser PM	6,73	3,19				56	12,32	2,75	397	8500	45,6			
P5 Zulauf Versäuerung	6,25	2,83	0,014	16		45	12,48	0,63	317	6320	42,0	340		
P6 Ablauf Versäuerung	4,88	2,85	0,036	14		47	4,46	17,04	332	6122	28,8			
P8 Zulauf Belebungsbecken	6,96	3,24	0,343	11		51	24,97	0,51	360	1436	313,2	293		
P10 Ablauf Belebungsbecke	7,59	3,19	5,38	15	89	44			315		264,0			
P12 Ablauf Nachklärung	7,77	3,17	0,06	40		43	16,48	0,29	307	358	253,2	358		
P14 Rücklaufschlamm	7,68		12,8	19	112	47			335					
P15a UASB-Reaktor: 1,6 m			91	10	127									
P15b UASB-Reaktor: 2,1 m			74	10	106									
P15c UASB-Reaktor: 2,6 m			9,8	8										
P15d UASB-Reaktor: 3,1 m			8,3	9	75									

* = Glührückstand

Tab. 5.-8: Analysenergebnisse der Wasser- und Schlammproben von Papierfabrik E, 2. Probenahme

			Abfiltrierbare Stoffe				Filtrat Schwarzband-Filtration						Filtrat 0,8 µm	Filtrat 0,45 µm
Probenbezeichnung	pH	Leitfkt. (mS/cm)	Abfiltr. Stoffe (g/l)	GR* (abf.St.) (%)	Ca (GR)* (mg/g)	Härte (°dH)	K _s (mmol/l)	K _B (mmol/l)	Ca (mg/l)	CSB (mg/l)	DIC (mg/l)	Sulfat (mg/l)		
P1 Siebwasser KM A	7,02	2,18				25	12,56	0,24	180	3195	68,4			
P2 Siebwasser KM B	6,86	2,37				32	13,78	0,48	225	3500	62,4			
P3 Siebwasser PM	6,31	3,16				45	13,21	0,76	320	9200	37,2			
P5 Zulauf Versäuerung	6,69	2,59	0,024	29		33	12,91	0,31	231	5305	63,6	278		
P6 Ablauf Versäuerung	4,93	2,73	0,035	9		35	9,73	12,06	250	5635	33,6			
P8 Zulauf Belebungsbecken	6,64	2,49	0,25	38		26	20,98	0,89	186	1191	249,6			
P10 Ablauf Belebungsbecke	7,34	2,94	5,34	14	116	30	21,32		210		249,6			
P12 Ablauf Nachklärung	7,64	2,77	0,11	83		25	17,97	0,63	180	242	212,4	328		
P14 Rückschlamm	7,44	3,07	8,48	14	105	29,8592	21,91		212					

* = Glührückstand

Tab. 5.-9: Analyseergebnisse der Wasser- und Schlammproben von Papierfabrik E; Mittelwerte der zwei Probenahmen

Proben- bezeichnung	pH	Leitfkt. (mS/cm)	Abfiltrierbare Stoffe				Filtrat Schwarzband-Filtration						Filtrat 0,8 µm	Filtrat 0,45 µm
			Abfiltr. Stoffe (g/l)	GR* (abf.St.) (%)	Ca (GR)* (mg/g)	Härte (°dH)	Ks (mmol/l)	Kb (mmol/l)	Ca (mg/l)	CSB (mg/l)	DIC (mg/l)	Sulfat (mg/l)		
P1 Siebwasser KM A	7,02	2,18					12,56	0,24		3195	68			
P2 Siebwasser KM B	6,87	2,27				35	11,30	1,82	248	3724	55,2			
P3 Siebwasser PM	6,46	3,18				56	12,77	1,75	397	8850	42,0			
P5 Zulauf Versäuerung	6,45	2,71	0,019	22		45	12,70	0,47	317	5813	52,8	309		
P6 Ablauf Versäuerung	4,89	2,79	0,036	12		47	7,10	14,55	332	5879	31,2			
P8 Zulauf Belebungsbecken	6,81	2,87	0,296	25		51	22,98	0,70	360	1314	280,8	293		
P10 Ablauf Belebungsbecken	7,46	3,07	5,36	15	103	44	21,32		315		255,8			
P12 Ablauf Nachklärung	7,72	2,97	0,09	62		43	17,23	0,46	307	254	232,8	343		
P14 Rückschlamm	7,44	3,07	10,618	17	108	47	21,91		335		263			

* = Glührückstand

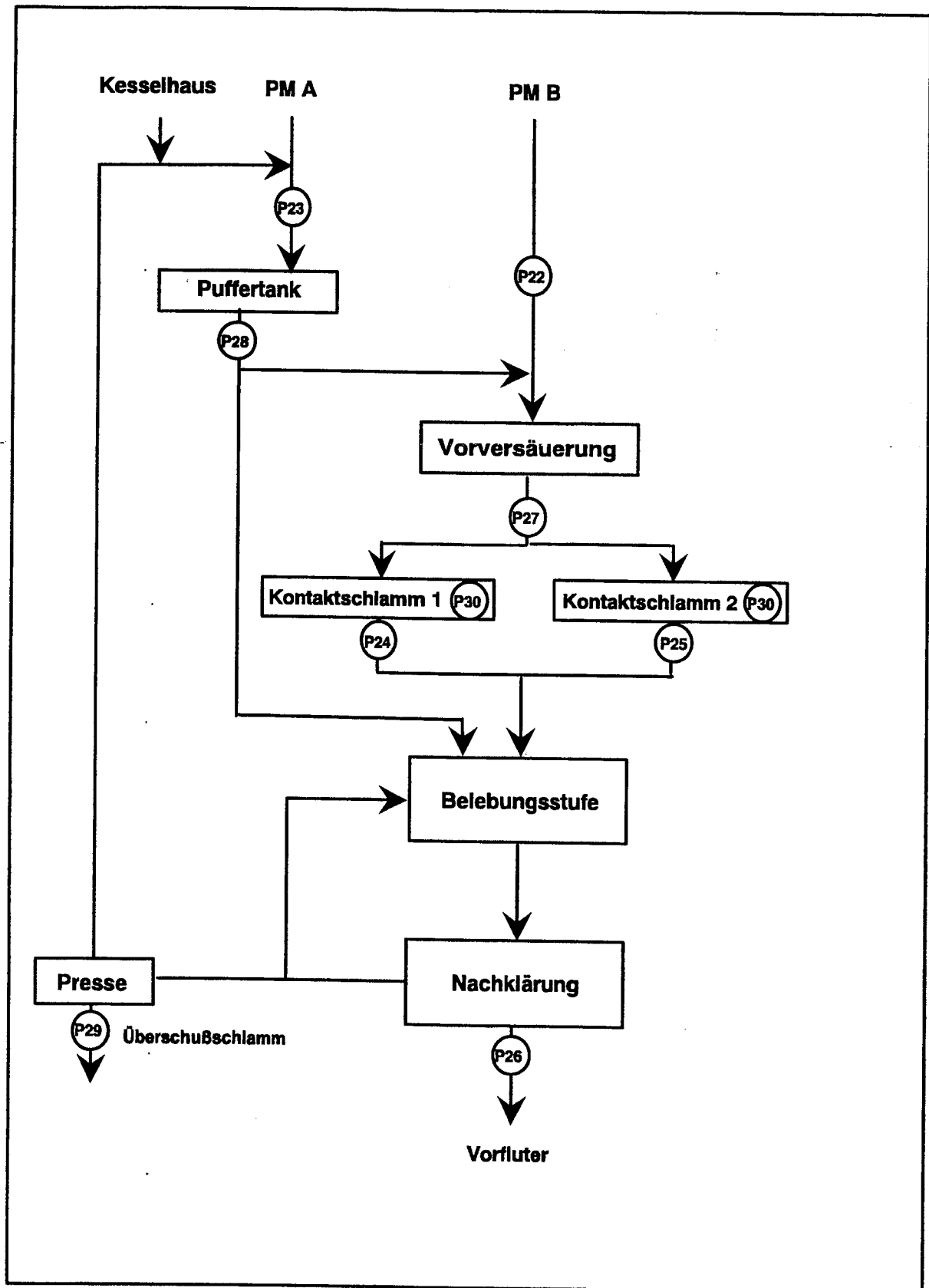


Abb. 5.- 11: Abwasserreinigungsanlage der Papierfabrik F

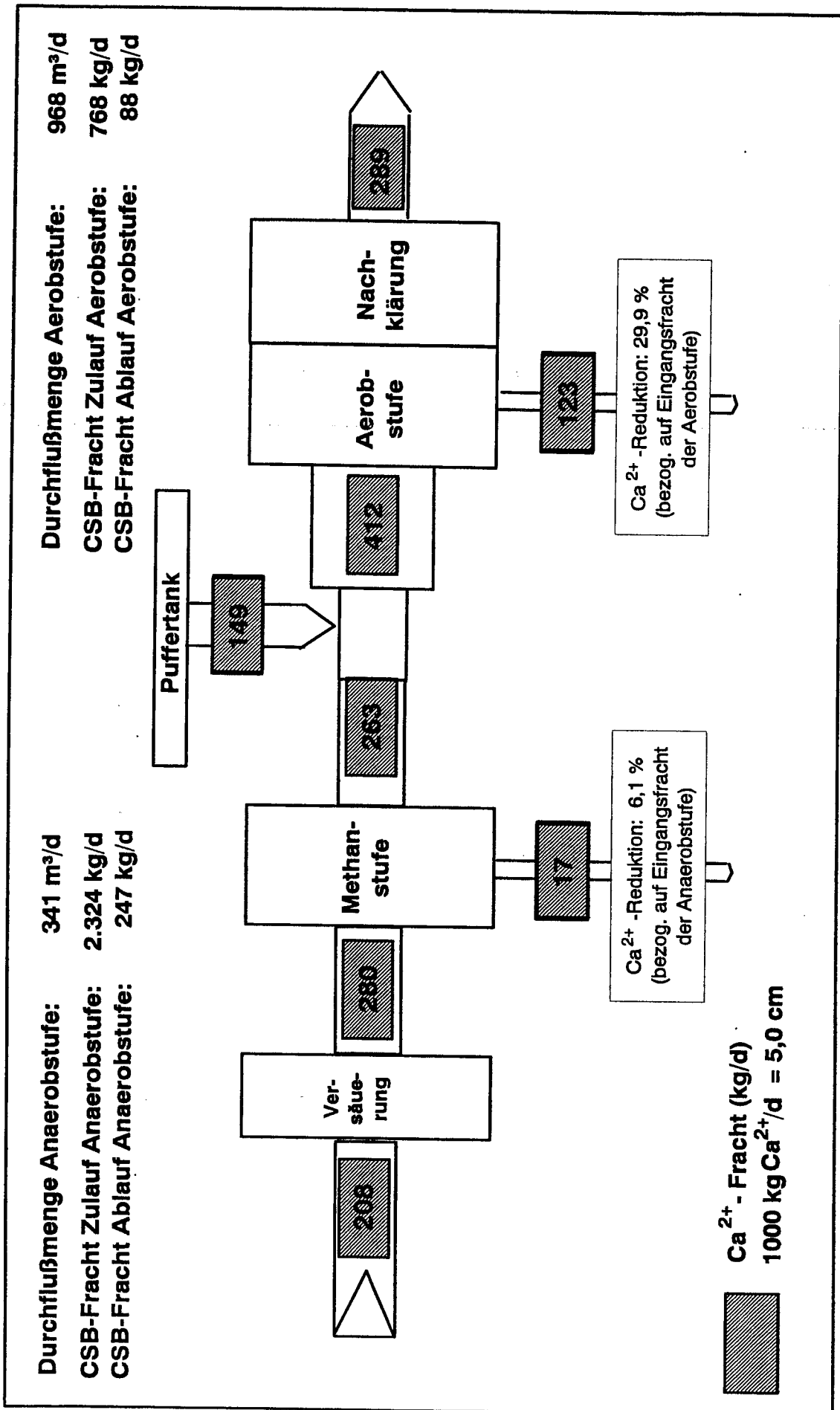


Abb. 5.- 12: Ca²⁺ - Bilanz der Abwasserreinigungsanlage von Papierfabrik F

Tab. 5.-10: Analysenergebnisse der Wasser- und Schlammproben von Papierfabrik F, Mittelwerte der zwei Probenahmen

			Abfiltrierbare Stoffe			Filtrat Schwarzband-Filtration						Filtrat 0,8 µm	Filtrat 0,45 µm
Proben- bezeichnung	pH	Leitfkt. (mS/cm)	Abfiltr. Stoffe (g/l)	GR* (abf.St.) (%)	Ca (GR)* (mg/g)	Härte (°dH)	K _s (mmol/l)	K _B (mmol/l)	Ca (mg/l)	CSB (mg/l)	DIC (mg/l)	Sulfat (mg/l)	
P22 Abwasser Krofta PM A	6,05	8,42	1,13	20		279			1851	26575		590	
P23 Abwasser PM B	7,18	1,57	0,11			41			301	1555			
P28 Puffertank Kläranlage	7,26	2,00	0,88			37			238	859			
P27 Ablauf Versäuerung	5,07	4,34	0,367			128			819	6968			
P24 Ablauf Methanreaktor I	7,14	4,62	0,236			115			768	711			
P25 Ablauf Methanreaktor II	7,15	4,55	0,29			109			772	737			
P26 Ablauf Nachklärung	7,81	2,58	0,04			44			299	91			
P29 Überschussschlamm			263,4										
P30 Anaerobschlamm			17,4										

* = Glührückstand

Tab. 5.-11: Inhaltsstoffe des biologisch gereinigten Abwassers der untersuchten Papierfabriken

Parameter	Einheit	Papierfabrik-Code					
		A	B	C	D	E	F
Abfiltrierbare Stoffe	mg/l	30	26	10	10	90	40
pH-Wert		7,9	7,5	7,8	7,8	7,7	7,8
Wasserhärte	°dH	32	24	45	81,4	43	44
Leitfähigkeit	mS/cm	3,93	2,59	2,64	4,54	2,97	2,58
CSB	mg/l	980	340	157	106	254	91
Sulfat	mg/l	273	244	187	n.a.	343	n.a.
Calcium	mg/l	148	138	299	578	307	299
Spez. Abwasseranfall	m³/t	0	2,4	5,0	4,6	2,4	1,0

n.a. = nicht analysiert

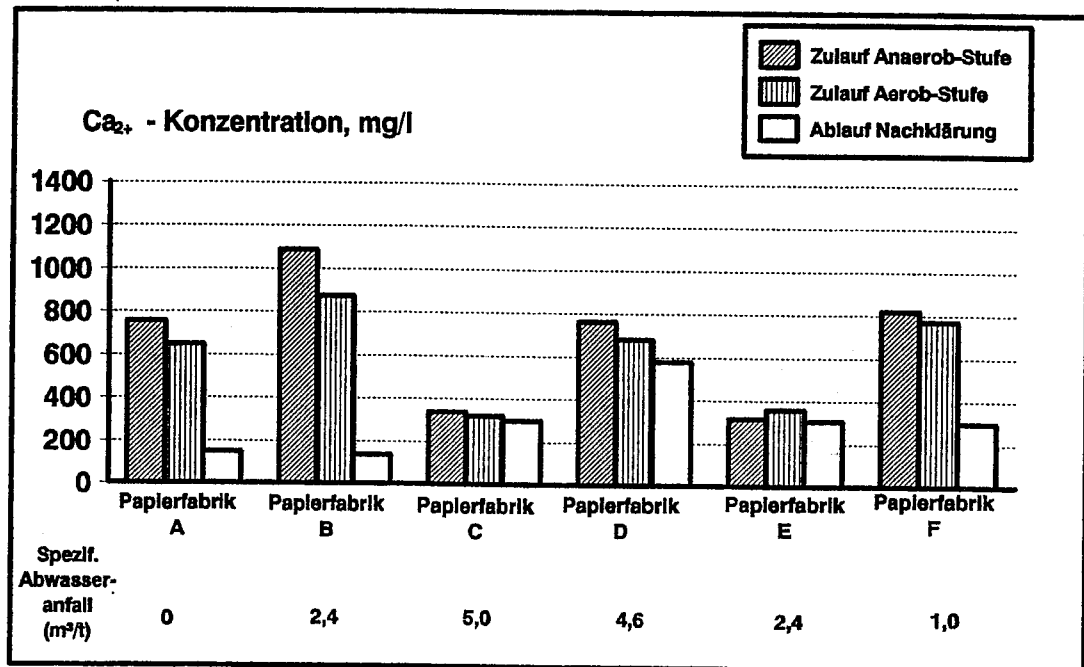


Abb. 5. - 13: Ca²⁺ - Konzentration im Verlauf der anaeroben/aeroben Abwasserreinigung

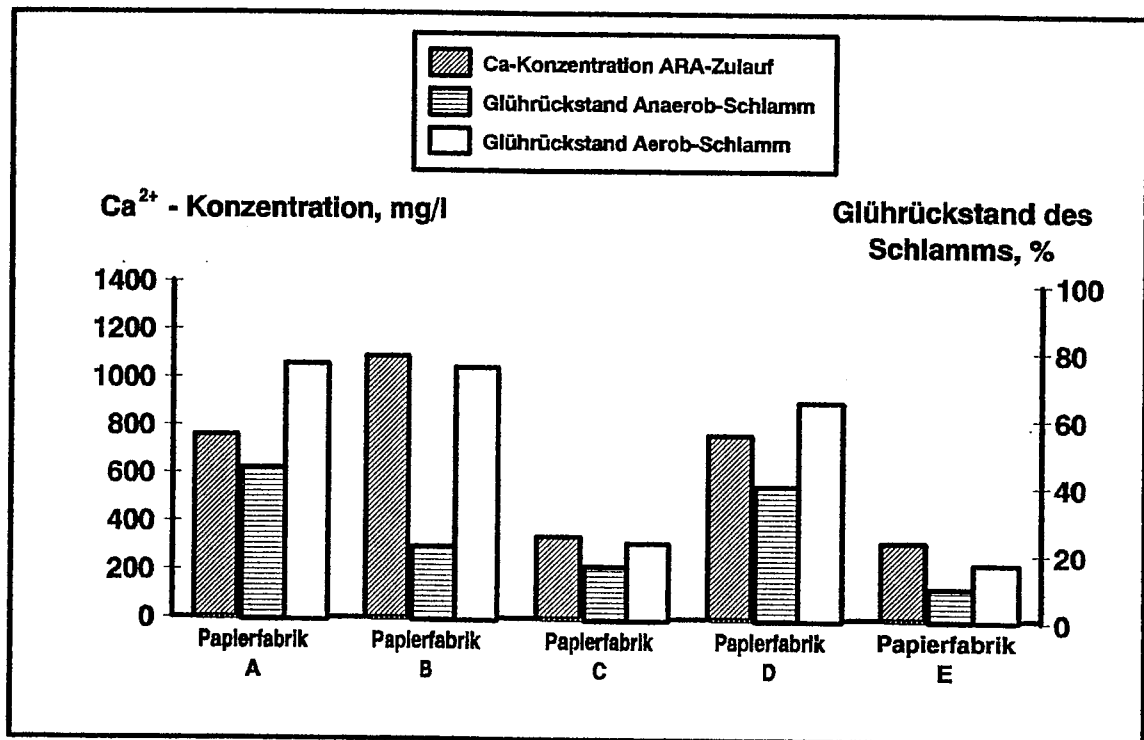


Abb. 5 - 14: Abhängigkeit des Glührückstands im Schlamm von der Ca²⁺-Konzentration im ARA-Zulauf

6. Maßnahmen zur Lösung der Kalkproblematik

Mögliche Ansatzpunkte zur Lösung der Kalkproblematik sind in **Abb. 6.-1** dargestellt. Sinnvoll ist eine Unterscheidung in die grundsätzlichen Strategien „Vermeiden“ und „Eliminieren“. Unter Vermeidung fällt sowohl eine Reduzierung des Eintrages von CaCO_3 in die Produktion als auch eine Vermeidung von Kalkausfällungen durch geeignete pH-Führung und die Verwendung von physikalischen Wasserbehandlungsverfahren oder von Härtestabilisatoren (Verkrustungsinhibitoren). Eliminations-Strategien zielen auf die Entfernung von Calcium im Fabrikations- bzw. Abwasserstrom ab, entweder in Form von gelöstem Calcium (Ca^{2+} -Ionen) oder als Kalk.

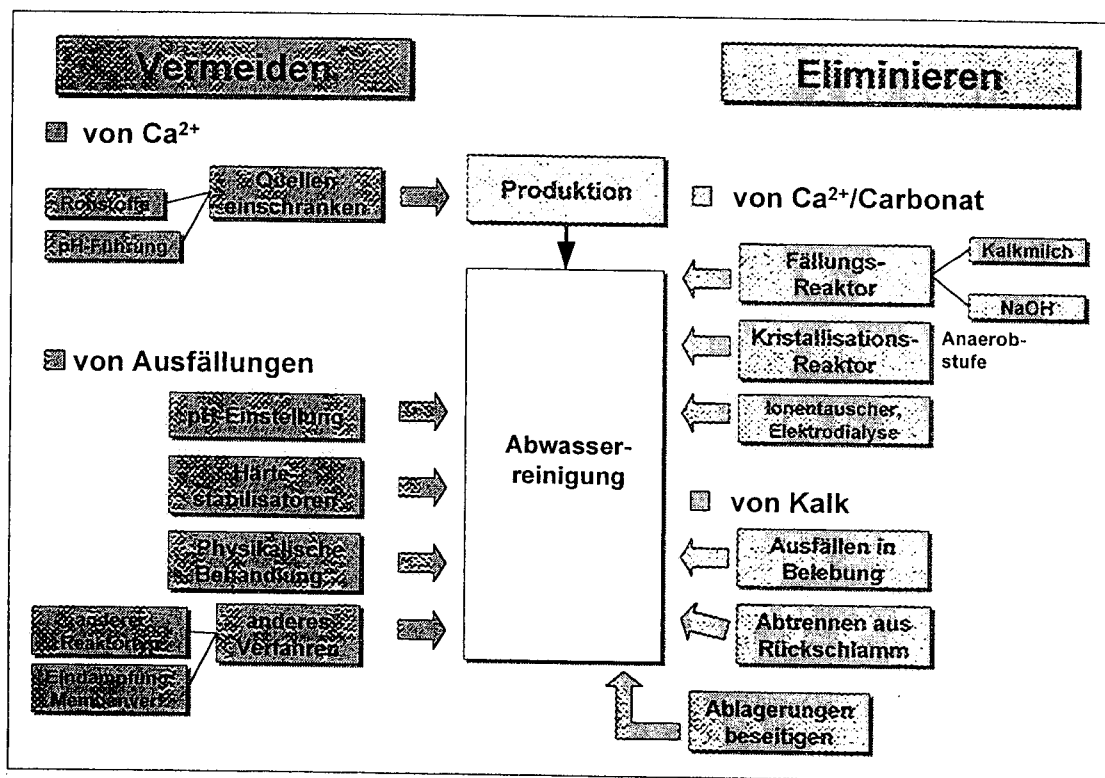


Abb. 6.-1: Strategien zur Lösung der Calcium-Problematik

Eine Verringerung des Inputs an Calcium-Ionen in die Produktion wäre im Falle von altpaperverarbeitenden Papierfabriken gleichbedeutend mit dem Wechsel zu Altpapiersorten, die weniger Calciumcarbonat als Füllstoff und Strichpigment enthalten. Dieser Lösungsansatz scheidet sowohl aus ökonomischen als auch aus ökologischen Gründen aus. Die in der Verpackungsverordnung vorgegebenen Verwertungsquoten von erfassten Papierverpackungen wären nicht erreichbar, wenn die Verpackungspapierhersteller auf Basis Altpapier weitgehend auf die Altpapiersorte B 12, die von den im allgemeinen verwendeten Altpapiersorten den höchsten Ca-Gehalt aufweist (Abschnitt 2), verzichten würden.

Günstigere Ansatzpunkte zur Vermeidung gelöster Calcium-Ionen sind in einer optimierten pH-Führung im Papierherstellungsprozess zu sehen. Hier gilt es pH-Absenkungen, die sich

zumindest lokal durch den Einsatz saurer Hilfsstoffe oder der Bildung von anaeroben Zonen im Kreislaufwasser einstellen können, zu verhindern. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass das Auflösen von Calciumcarbonat im sauren Milieu auch ein Verlust von Füllstoff darstellt und schon aus ökonomischen Gründen auf ein Mindestmaß einzuschränken ist.

Die Einstellung optimaler pH-Werte zählt auch zu den Strategien zur Vermeidung von Kalkausfällungen in Abwasserreinigungsanlagen. So kann im Methanreaktor anaerober Abwasserbehandlungsstufen durch Einstellen des pH-Werts auf unter 7,0 eine deutliche Reduzierung der Kalkbildung erreicht werden. Da andererseits methanogene Bakterien optimal zwischen 6,8 und 7,2 wachsen, muss ein Kompromiss zwischen verminderter Kalkabscheidung und schlechterem CSB-Abbau bzw. geringerer Biogasbildungsrate eingegangen werden.

Die physikalische Wasserbehandlung unter Einwirkung von Magnetfeldern wird in Abschnitt 8 behandelt, der Einsatz von Verkrustungsinhibitoren in Abschnitt 9. Deshalb werden diese Maßnahmen zur Vermeidung von Kalkablagerungen an dieser Stelle nicht näher besprochen.

Sind Calciumcarbonatablagerungen und deren Folgeprobleme in Abwasserreinigungsanlagen nicht mit verfahrenstechnischen Anpassungen zu beherrschen, ist im ungünstigsten Fall an Verfahrensänderungen zu denken. So ist u.U. eine Abkehr von trägergestützten Reinigungsverfahren (Festbett-, Fließbettverfahren) in Betracht zu ziehen. Aus Erfahrungen ist bekannt, dass UASB-Reaktoren weniger anfällig als andere Reaktortypen sind und auch noch bei Calcium-Konzentrationen bis zu 1000 mg/l störungsfrei arbeiten. Für gesicherte Voraussagen, ob und nach welchen Betriebszeiten es mit einem bestimmten Verfahren bei gegebener Calcium-Konzentration zu Störungen kommen wird, liegt bis heute jedoch noch keine ausreichendes Datenmaterial vor.

Das Entfernen von Calcium-Ionen aus dem Fabrikationswasser oder dem als Frischwasserersatz vorgesehenen gereinigten Abwasser erfordert zusätzliche Verfahrenstechniken, die zum Teil sehr kostenintensiv sein können. Dazu gehören Ionenaustauschverfahren, Elektrodialyseverfahren (siehe Abschnitt 11) sowie Eindampfungs-(Abschnitt 10) und Membranfiltrationsverfahren. Ihr Einsatz wird aus Kostengründen hauptsächlich dann in Frage kommen, wenn neben der Calcium-Elimination zugleich andere Reinigungsziele (z.B. Elimination von biologisch nicht weiter abbaubaren organischen Verbindungen) im Vordergrund stehen.

Zu den Verfahren zur Calcium-Elimination zählen im weitesten Sinne auch Maßnahmen, die zur Beseitigung bereits aufgetretener Kalkausfällungen angewendet werden, wie beispielsweise:

- die Druckstrahlreinigung von beweglichem Trägermaterial
- das Spülen von Membranbelüftern mit der biologisch gut abbaubaren Ameisensäure
- das Absaugen oder Ausbaggern von Kalkschlamm aus dem Boden des Belebungsbeckens
- der Austausch von Rohrleitungen.

Die genannten Maßnahmen sind zumeist nur aufwendig durchzuführen und führen oftmals zur vorübergehenden Stilllegung von Anlagenteilen.

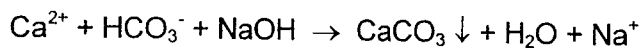
7. Laborversuche zur Elimination von gelöstem Calcium durch Fällung

7.1 Zielsetzung

Die chemische Fällung und Abtrennung von Calcium aus Teilströmen der Papierproduktion und der Abwasserreinigung dient entweder einer Entlastung lokal betroffener Aggregate (biologische Stufen der ARA, Spritzdüsen, Vakuumpumpen u.a.) oder einer Entlastung des gesamten Wasserkreislaufs. Ziel der folgend dargestellten Laboruntersuchungen ist, die Fällbarkeit von Calcium mit Natronlauge und mit Calciumhydroxid-Suspension (Kalkmilch) in verschiedenen Teilströmen zu prüfen, sowie die Chemikalienkosten eines solchen Verfahrens abzuschätzen.

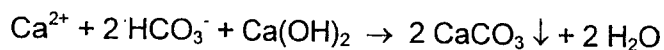
7.2 Theorie der Kalkfällung

Calcium in einer Wasserprobe reagiert bei pH-Erhöhung mit Natronlauge nach der Gleichung



Pro Mol gefälltem Calcium wird hierbei ein Mol Hydrogencarbonat benötigt.

Die Fällungsreaktion mit Kalkmilch verläuft gemäß



Pro Mol gefälltem Calcium werden bei dieser Reaktion zwei Mol Hydrogencarbonat umgesetzt. Die Menge an Fällungsprodukt ist gleichzeitig doppelt so hoch. Es werden jedoch keine Natrium-Ionen eingetragen.

7.3 Methodik

7.3.1 Versuchsaufbau und Durchführung

In einem Reihentrührversuch werden Aliquote einer Probe mit steigenden Mengen an 2M-Natronlauge oder 20%iger Kalkmilch-Suspension versetzt, von keiner Zugabe bis zu einem pH-Wert über 10. Die Ansätze werden 30 min gerührt. Danach wird 30 min sedimentieren gelassen. Jeweils nach 3, 5, 10 und 30 min wird das Sedimentvolumen bestimmt. Nach der Absetzzeit wird zusätzlich die Trübung im Überstand bewertet. Im Überstand wird der pH bestimmt, im Schwarzband-Filtrat Calcium, CSB, Säure- und Basekapazität und im Membranfiltrat (0,8 µm) der DIC. Die Originalproben werden mit den gleichen Parametern charakterisiert.

7.3.2 Analytische Verfahren

Die Calcium-Konzentrationen werden mit einem komplexometrisch-photometrischem Küvettestest bestimmt. Der DIC (Dissolved Inorganic Carbon, Summe aller Carbonat-Spezies) wird mit einem TOC-Analysator bestimmt (Messprinzip: Säurezusatz, IR-Detektion von gasförmigem CO₂). Für die weiteren Parameter werden DIN-Verfahren eingesetzt.

7.3.2 Untersuchte Wasserproben

Relevante Wasserströme sind Kreislaufwässer innerhalb der Produktion, das Rohabwasser (im Hinblick auf die Entlastung biologischer Stufen) und Wasserströme innerhalb einer ARA. In den Fällungsversuchen wurde biologisch gereinigtes Wasser nicht untersucht, da hinsichtlich einer Rückführung dieses Wassers nicht die Calcium-Konzentration an sich kritisch ist (diese ist gering, im Bereich 100-300 mg/l), sondern die Kalk-Abscheideneigung.

Für die Untersuchung wurden Proben aus vier Werken (A-D) herangezogen. Mit der Probe aus Werk A wurde der Versuchsaufbau optimiert, die Ergebnisse gehen nicht in die Auswertung ein. Proben aus Werk C wurden z. T. zweimal bei unterschiedlichen Produktionen gezogen. Die Proben wurden eingeteilt nach

- Kreislaufwässer (Rohabwässer, in einem Fall Siebwasser)
Rohabwässer, Siebwässer und andere Teilströme des Rückwassersystems einer Papierproduktion weisen ähnliche chemische Eigenschaften auf.
- Ablauf der Vorversäuerung einer Anaerob-Stufe (Ablauf VV)
- Ablauf des Methanreaktors einer Anaerob-Stufe (Ablauf MR).

7.4 Ergebnisse und Bewertung

7.4.1 Charakterisierung der Originalproben

In Tab. 7.-1 sind die eingesetzten Wasserproben chemisch charakterisiert.

Tab. 7.-1: Charakterisierung der verwendeten Wasserproben

Werk	Probe-nahme	Werte Originalprobe						
		pH	Ca gelöst (mg/l)	Ca gelöst (mmol/l)	K _{SH,3} (mmol/l)	K _{SH,2} (mmol/l)	DIC (mmol/l)	CSB (mg/l)
B	Rohabwasser	7,20	259	6,5	6,7	1,9	5,4	1.482
C	Rohabwasser	6,72	667	16,7	10,6	1,6	3,5	3.338
C	Rohabwasser 2	6,55	442	11,0	8,6	4,1	4,1	3.105
C	Siebwasser	6,91	2.700	67,4	45,9	2,0	1,2	18.400
C	Ablauf VV	5,35	550	13,7	4,6	8,9	0,3	3.002
A	Ablauf MR	7,33	133	3,3	33,7	2,3	30,2	997
C	Ablauf MR	7,16	508	12,7	42,0	2,2	18,5	902
C	Ablauf MR	6,90	167	4,2	20,2	n.b.*	16,1	716

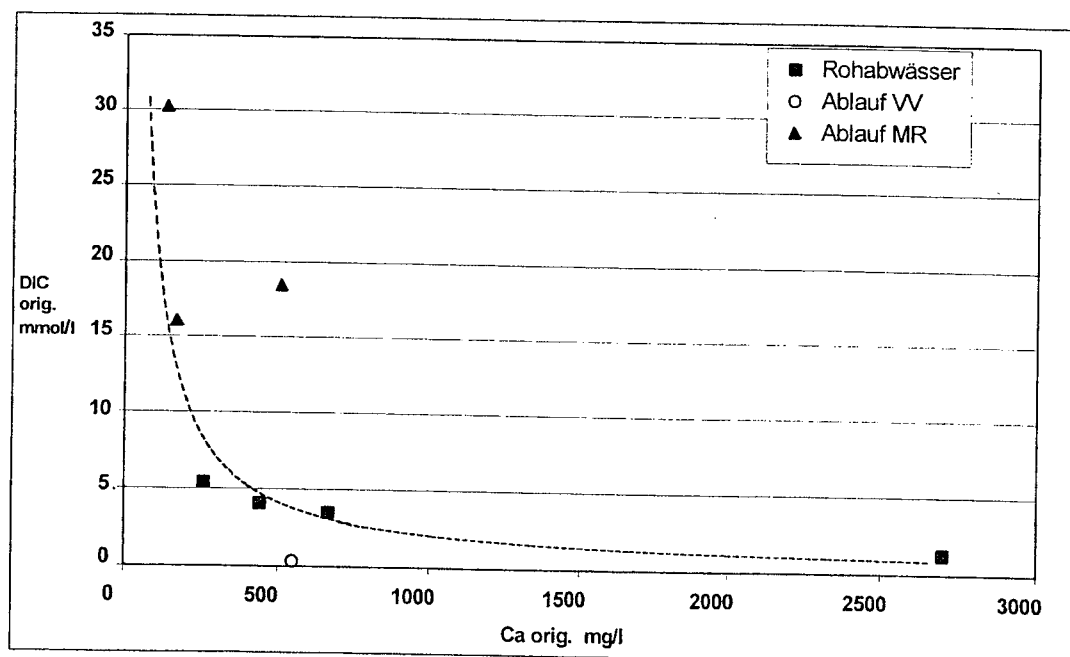
VV = Vorversäuerung

MR = Methanreaktor

n.b. = nicht bestimmt

Die Proben enthielten 133 bis 2700 mg Calcium/l. Der höchste Wert stammt aus einem Werk, das mit geschlossenem Wasserkreislauf ohne biologische Reinigung produziert.

Bei pH-Werten um 7 liegt der DIC praktisch vollständig als Hydrogencarbonat vor. Die Auftragung der Calcium-Konzentration (**Abb. 7.-1**) gegen den DIC der untersuchten Proben zeigt (mit einem Ausreißer) den Verlauf einer Hyperbel. Aufgrund des Löslichkeitsprodukts von Calciumcarbonat können sich hohe Calcium-Konzentrationen nur in Lösung halten, wenn der DIC und die korrespondierende Carbonat-Konzentration gering sind. Bei hohem DIC dagegen muss die Calcium-Konzentration gering sein, vorausgesetzt, die Probe hat das Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht erreicht.

**Abb. 7.-1: DIC gegen Calcium-Konzentration der eingesetzten Proben**

Hohe DIC-Gehalte finden sich aufgrund der biologischen CO_2 -Bildung insbesondere im Ablauf von Methanreaktoren.

7.4.2 Fällung mit Natronlauge und Kalkmilch

Abb. 7.-2 bis 7.-4 zeigen für die untersuchten Proben die Abnahme der Calcium-Konzentrationen (linke Achse) mit steigender Menge an Fällungsreagenz sowie die Zunahme des pH-Werts (rechte Achse). Die Reagenzmenge ist in mmol Hydroxid-Ionen/l angegeben. Hierbei entspricht 1 mmol OH^- 40 mg Natriumhydroxid oder 37 mg Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

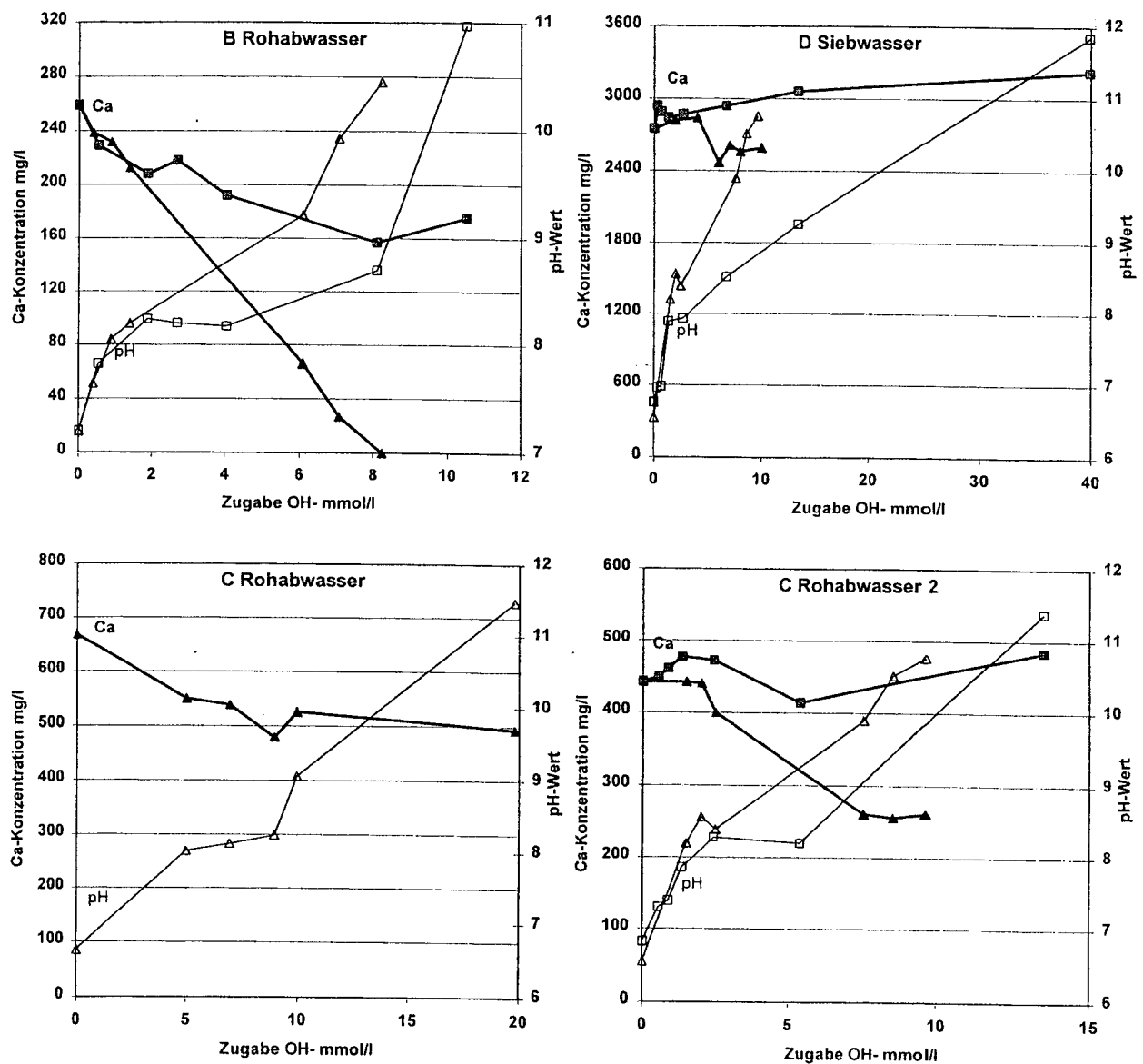


Abb. 7.-2: Änderung von Calcium-Konzentration und pH-Wert nach Fällung mit Natronlauge (Ca ▲, pH Δ) bzw. Kalkmilch (Ca ■, pH □) in Kreislaufwässern

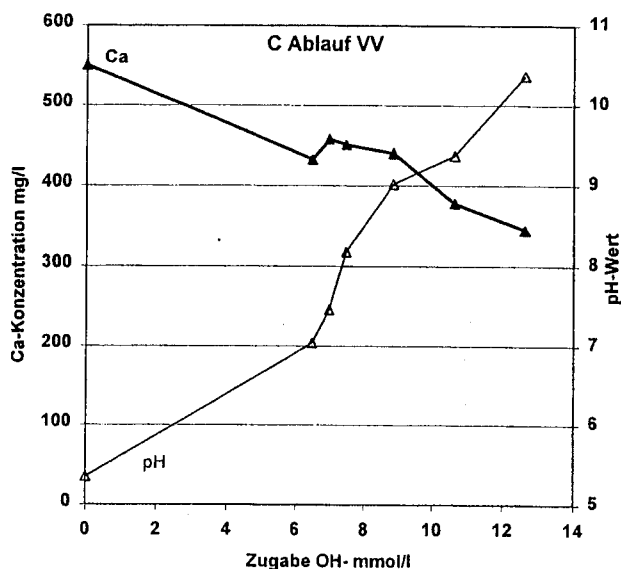


Abb. 7-3: Änderung von Calcium-Konzentration und pH-Wert nach Fällung mit Natronlauge (Ca ▲/pH Δ) in der Probe Ablauf Vorversäuerung (Aufgrund zu langer Probenlagerung war die Fällung mit Kalkmilch nicht auswertbar.)

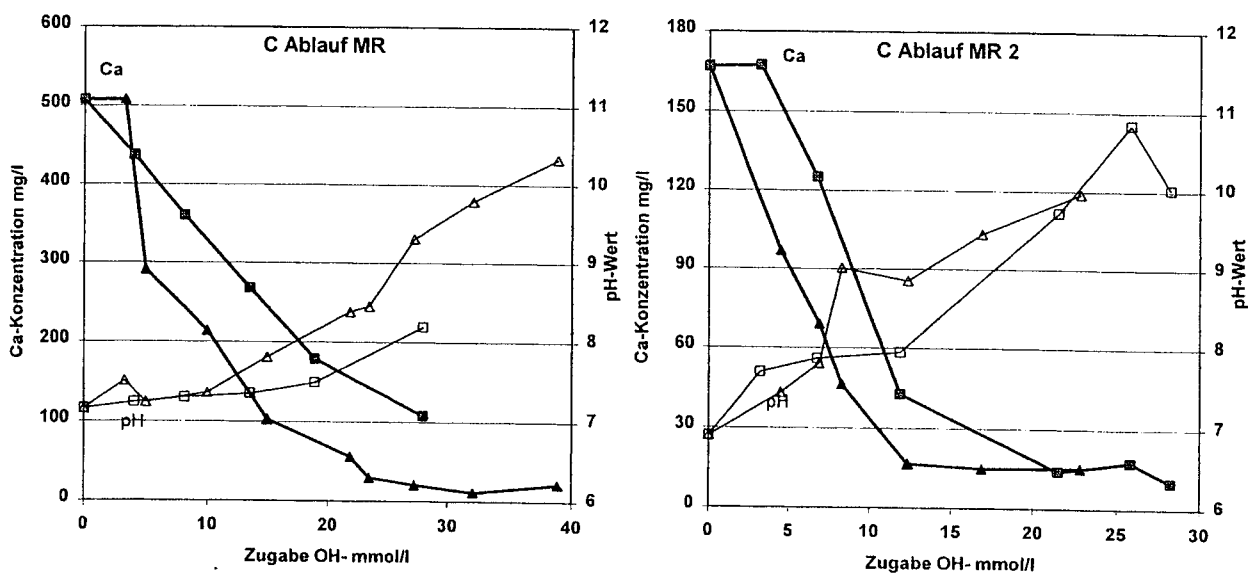


Abb. 7-4: Änderung von Calcium-Konzentration und pH-Wert nach Fällung mit Natronlauge (Ca ▲/pH Δ) bzw. Kalkmilch (Ca ■/pH □) im Ablauf Methanreaktor

Tab. 7-2 gibt die Ergebnisse der Fällungsversuche im Überblick wieder. Hierin sind die Messwerte derjenigen behandelten Proben wiedergegeben, in denen Calcium gut eliminiert wurde, bei denen der pH-Wert jedoch noch unter 10 liegt und zugleich die Reagenz-Zugaben gegenüber den Ansätzen mit geringerer Elimination nicht überproportional gesteigert sind.

Tab. 7.-2: Ergebnisse der Fällungsversuche

			Fällung mit NaOH						Fällung mit Kalkmilch							
Werk	Probe-nahme	Ca gelöst (mg/l)	OH-Verbr. (mmol/l)	Ca-Elim. (%)	Ca-Elim. (mg/l)	End-pH	CSB-Elim. (%)	OH-Verbr./ Ca-Elim. (mol/mol)	OH-Verbr. (mmol/l)	Ca-Elim. (%)	Ca-Elim. (mg/l)	End-pH	CSB-Elim. (%)	OH-Verbr./ Ca-Elim. (mol/mol)		
B	Rohabw.	259	7,1	90	232,2	9,9	0	1,2	8,1	39	102,0	8,7	n.b.	3,2		
C	Rohabw.	667	9,0	28	187,9	8,2	5	1,9		n.b.						
C	Rohabw. 2	442	7,6	41	181,0	9,9	6	1,7	--	0	--	--	--			
D	Siebw.	2.700	--	0	--	--	--		--	0	--	--	--			
C	Ablauf VV	550	10,6	31	172,0	9,4	6	2,5		n.b.						
C	Ablauf MR	508	14,9	80	405,0	7,8		1,5	18,8	65	329,0	7,5	15	2,3		
C	Ablauf MR	167	12,3	90	150,3	8,9	0	3,3	11,9	74	124,2	8,0	n.b.	3,8		
Mittelwert			2,0						Mittelwert						3,1	

VV = Vorversäuerung

MR = Methanreaktor

n.b. = nicht bestimmt

7.4.3 Absetzbarkeit, Eigenschaften der behandelten Wässer

Die Niederschläge sedimentierten bei allen Ansätzen gut. Durch die Fällung nimmt die Trübung gegenüber der Originalprobe ab.

Die erfolgreich behandelten Proben wiesen pH-Werte zwischen 7,5 und 9,9 auf. Die CSB-Elimination durch die Fällung war gering, zumeist um 5 %, in einem Fall mit Kalkmilch 15 %.

7.4.4 Reagenzverbrauch und Kosten

Für die Fällung mit Natronlauge ergibt sich ein Reagenzverbrauch von 1,2-3,2 mol OH⁻/mol eliminiertem Calcium (Mittelwert 2,0 mol/mol), mit Kalkmilch 2,3-3,8 mol OH⁻/mol (Mittelwert 3,1 mol/mol). Um aus einem Wasserstrom 400 mg/l Calcium zu eliminieren (z. B. von 800 auf 400 mg/l), berechnen sich auf Basis der Versuchsergebnisse spezifische Kosten für das Fällungsreagenz bei Natronlauge von 0,26 DM/m³, bei Branntkalk oder Kalkhydrat von 0,23 DM/m³ (Tab. 7.-3). Bei den weiteren Betriebskosten ist zu beachten, dass mit Kalkmilch eine etwa doppelt so hohe Schlammmenge anfällt wie mit Natronlauge.

Tab. 7.-3: Kostenvergleich der Fällung mit Natronlauge und mit Calciumhydroxid

Zur Elimination von Calcium		Natriumhydroxid			Natronlauge 50%ig		Spez. Kosten
mg/l	mmol/l	mmol OH ⁻ /l	mg Na-OH/l	kg/m ³	DM/t	kg/t	
400	10,0	20,0	801,6	0,80	160	500	0,26
		Calciumhydroxid			Branntkalk oder Kalkhydrat		
		mmol OH ⁻ /l	mg Ca(OH) ₂ /l	kg/m ³	DM/t	kg/t	
		31,0	1145,6	1,15	200	1000	0,23

7.4.5 Berechnung und Regelung des Reagenzeinsatzes

Zur Entcarbonisierung/Entkalkung von Trink- und Rohwasser werden als Berechnungsgrundlage für den Reagenzverbrauch Säurekapazität $K_{S4,3}$ und Basenkapazität $K_{B8,2}$ herangezogen²⁾.

Ist das Kohlensäure-Carbonat-System das einzige schwache Puffersystem und liegt der pH-Wert zwischen 4,3 und 8,2, ergibt sich der DIC als $(K_{S4,3} - K_{B8,2})^{3)}$. Die Auftragung in **Abb. 7.-5** belegt, dass in den Proben weitere schwache Säuren oder Basen auftreten. Dies zeigt sich deutlich im Siebwasser aus Werk D: Die Probe weist bei niedrigem DIC eine hohe Differenz $K_S - K_B$ auf. Zugrunde liegt hier ein ermittelter hoher Gehalt an organischen Säuren von 4,3 g/l Essigsäure-Äquivalenten (Summe der organischen Säuren C1-C5).

Eine Übertragbarkeit der Berechnungsformeln für den Reagenzverbrauch aus dem Trink-/Rohwasserbereich auf Prozess- und Abwasser ist daher fraglich. In jedem Fall sind Vorversuche mit dem zu behandelnden Wasser notwendig.

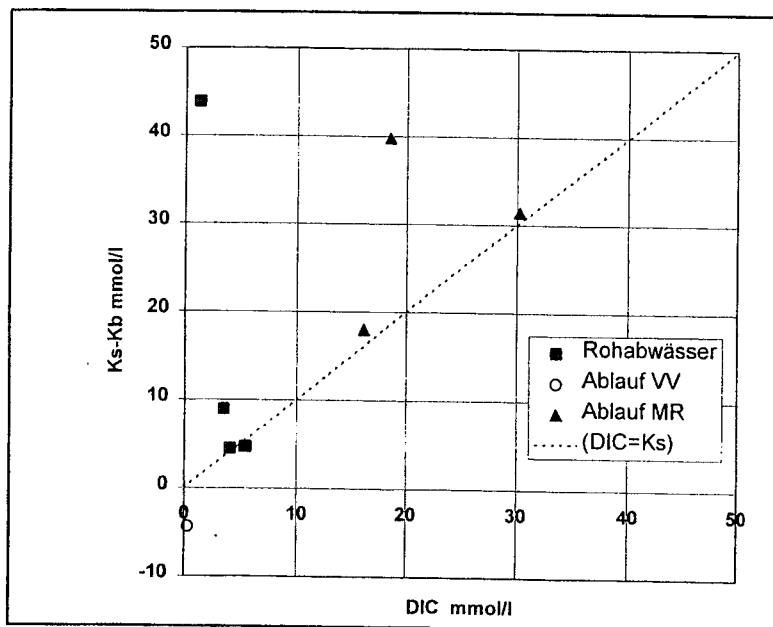


Abb. 7.-5: Auftragung Differenz ($K_{S4,3} - K_{B8,2}$) gegen DIC der Originalproben

Aus der Stöchiometrie der Fällungsreaktion ergibt sich, dass mit Natronlauge nur soviel Calcium gefällt werden kann, wie Carbonat (DIC) vorhanden ist. Mit Kalkmilch bedarf es zwei Mol DIC pro Mol aus dem Wasserstrom gefällttem Calcium. Die Auftragung von eliminiertem Calcium-Konzentration gegen DIC der Originalprobe bestätigt diese Zusammenhänge im Rahmen der Messgenauigkeit (**Abb. 7.-6**). Die Proben aus dem Ablauf Methanreaktor weisen dabei stets überschüssigen DIC auf.

Die Fällbarkeit der Probe Ablauf VV (linkes Diagramm in Abb. 7.-6, Symbol O) trotz sehr geringem DIC lässt sich anhand der Daten nicht erklären. Eventuell ist bei dem niedrigen pH-Wert der Probe CO_2 bereits vor der DIC-Messung ausgegast.

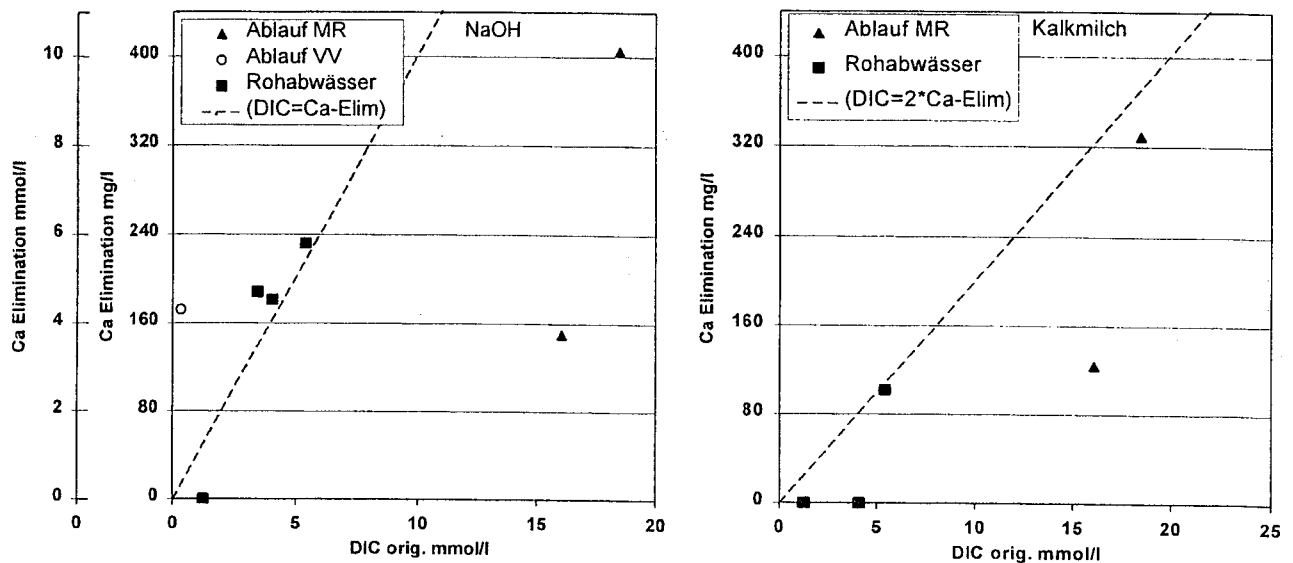


Abb. 7.-6: Auftragung eliminierte Ca-Konzentration gegen DIC der Originalproben für die Fällung mit Natronlauge (links) und Kalkmilch (rechts)

Als Regelgröße für die Reagenzzugabe einer Fällungsstufe kommen Parameter in Frage, die messtechnisch gut zugänglich sind – vorzugsweise online – und die mit der erzielbaren Fällung korrelieren. Diese Bedingungen erfüllt mit üblicher Messtechnik nur der pH-Wert. Unter der Voraussetzung konstanter Qualität des Zulaufstroms kann eine konstante Reagenzzugabe in Betracht gezogen werden.

7.5 Ausfällung durch CO_2 -Strippung

Die an einigen Systemorten ohnehin vorhandene Neigung zur Kalkabscheidung lässt sich gezielt zur Elimination auch ohne Chemikalienzugabe nutzen. So lässt sich bereits durch Belüftung des Ablaufs einer Anaerobstufe Calcium ausfällen. Dies konnte anhand von Rohabwässern von Altpapierverarbeitern gezeigt werden, die nach einer anaeroben Reinigung im PTS-Versuchsreaktor mit Lufteintrag nachbehandelt wurden.

Der pH im Methanreaktor war auf 7,0 geregelt. Im offenen Ablauf des Reaktors wurde ein pH von 7,35 bestimmt. Da im Methanreaktor das Wasser mit CO_2 gesättigt ist, führt der niedrigere atmosphärische Partialdruck zu spontanem Ausgasen und zu einem entsprechenden pH-Anstieg. Ohne zusätzliche Belüftung erfolgte ein weiterer pH-Anstieg danach nur langsam. So

stieg der pH nach einer Verweilzeit von 4 h nur noch auf 7,4-7,5 an. Eine signifikante Calcium-Elimination wurden hierbei nicht bestimmt.

Durch Belüftung des Methanreaktor-Ablaufs hingegen wurde der pH innerhalb von 4 Stunden auf durchschnittlich 8,15 angehoben. Während die mittlere Ca^{2+} -Konzentration im Ablauf der Anaerobstufe 380 mg/l betrug, wurde nach Belüftung und Sedimentation eine durchschnittliche Restkonzentration an gelöstem Calcium von 190 mg/l bestimmt.

7.6 Ausfällung bei niedrigem DIC durch Zugabe von Carbonat

Durch Zusatz von Soda (Natriumcarbonat) kann auch in carbonatarmen Wässern gelöstes Calcium als Calciumcarbonat ausgefällt werden.

Zwei Rohabwässer von altpapierverarbeitenden Betrieben mit Calcium-Konzentrationen von 1.100 mg/l bzw. 1.700 mg/l wurden für den Laborversuch eingesetzt. Mit Natronlauge ließ sich Calcium in diesen Wässern nicht in relevantem Ausmaß ausfällen. Über die Menge an Soda (1,0 bis 3,2 g/l) wurde der pH-Wert auf 7,18 (1,0 g Soda/l) bis 8,40 (3,2 g Soda/l) eingestellt. An ein intensives Rühren schloss sich eine zweistündige Reaktionszeit an. Anschließend wurde der Restgehalt an Ca^{2+} im Überstand bestimmt. **Tab. 7.-4** fasst die Ergebnisse zusammen.

Gemäß der Stöchiometrie würden 2,9 g/l (4,5 g/l) Natriumcarbonat benötigt, um 1.100 mg/l (1.700 mg/l) gelöstes Calcium zu fällen. Da jedoch bereits mit geringeren Zugaben Calcium-Frachten in dieser Größenordnung gefällt wurden, ist davon auszugehen, dass ein gewisser Gehalt an DIC (Hydrogencarbonat) in den Wasserproben vorlag. Dieser führt bereits durch die pH-Anhebung nach Sodazugabe zu einer Calcium-Fällung. Folglich lässt sich die Fällung durch Anhebung des pH-Wertes mit Natronlauge unterstützen.

Tab. 7.-4: Übersicht der Laborversuche zur Calcium-Fällung mit Soda

Ca^{2+} -Konzentration vorher (mg/l)	Zugabe Na_2CO_3 (g/l)	Erreichter pH-Wert	Ca^{2+} -Konzentration nachher (mg/l)	Abscheidegrad (%)
1.100	1,0	7,18	870	21
1.100	1,5	7,16	705	36
1.100	2,0	7,21	550	50
1.100	2,5	7,35	340	69
1.700	2,7	7,80	240	86
1.700	3,0	8,30	150	91
1.700	3,2	8,40	120	

7.7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse sind wie folgt zu bewerten:

- In den untersuchten Wässern ließ sich Calcium mit Natronlauge und mit Kalkmilch in sehr unterschiedlichem Ausmaß eliminieren. In jedem Fall gut fällbar ist Calcium im Ablauf einer Anaerob-Stufe.
- Ist keine Ausfällung möglich, steigt durch Kalkmilch-Zugabe die Calcium-Konzentration an.
- Voraussetzung für eine Fällung ist ein ausreichender Gehalt an DIC (Hydrogencarbonat/Carbonat).
- Ist der DIC limitierend für die Fällbarkeit, ist eine Fällung mit Natronlauge effektiver, da der Carbonatbedarf bei der Reaktion mit Natriumhydroxid geringer ist. Zusätzlich kann Carbonat in Form von Natriumcarbonat zudosiert werden.
- Die Verbräuche für den gleichen Fällungseffekt waren in den Versuchen mit Natronlauge geringer als mit Kalkmilch. Aufgrund der geringeren Kosten einer aus Branntkalk oder Kalkhydrat angesetzten Kalkmilch gegenüber Natronlauge berechnen sich dennoch beim Kalkmilch-Verfahren geringfügig niedrigere spezifische Kosten für das Fällungsreagenz.

Beim Einsatz einer Fällungsstufe ist ferner zu beachten:

- Soll eine Calcium-Elimination dazu dienen, den Wasserkreislauf global zu entlasten, ist ein Einsatz nur da sinnvoll, wo große Frachten eliminiert werden können.
- Sollen biologische Reinigungsstufen durch eine Fällungsstufe entlastet werden, ist an die Einbindung in einen Rezirkulationsstrom zu denken. Die Ergebnisse zeigen, dass sich Calcium aus Rohabwasser nicht in jedem Fall mit Natronlauge oder Kalkmilch eliminieren lässt.
- Es muss damit gerechnet werden, dass der Ablauf einer Fällungsstufe noch ein gewisses Kalkabscheide-Potential aufweist und nachfolgende Rohrleitungen/Aggregate gegebenenfalls geschützt werden müssen. Dies lässt sich z. B. durch eine Absäuerung bewirken.
- Es ist davon auszugehen, dass der gebildete Fällschlamm – ähnlich wie PCC als Füllstoff – aufgrund der aktiven Kristalloberflächen leicht wieder aufzulösen ist. Eine Rückführung des Fällschlammes in die Produktion kann den Effekt einer Calcium-Systementlastung somit anteilig wieder aufheben.

8. Laborversuche zur Wirkung von Permanentmagneten

Zur Vermeidung von Kalkablagerungen werden als Alternative zu chemischen Verfahren zunehmend auch physikalische Methoden angeboten. Die Wirkprinzipien der auf dem Markt erhältlichen Wasserbehandlungsgeräte basieren auf Elektro- oder Permanentmagnetismus, Elektrostatik oder elektrischen Wechselfeldern. Die vielfältigen Geräteausführungen unterscheiden sich in Bauform, Feldart und Feldorientierung sowie in der erforderlichen Mess- und Regeltechnik. Die Geräte arbeiten mit pulsierendem Feld oder starrem Feld, wobei das Kraftfeld in unterschiedlicher Richtung zur Strömung ausgerichtet sein kann. Anlagen zur physikalischen Wasserbehandlung werden zur Behandlung von Frisch-, Trink- und Brauchwasser eingesetzt. Die Installation erfolgt überwiegend in privaten Haushalten, aber auch in technischen Wasserkreisläufen. In der Papierindustrie werden Magnetgeräte bereits in mehreren Fabriken zur Frisch- und Prozesswasserbehandlung eingesetzt mit dem Ziel, Kalkablagerungen an wasserberührten Maschinenteilen und an Hochdruck-Spritzdüsen zu verhindern. Berichtet wird, dass sich nach mehrmonatiger Magnetbehandlung ursprünglich vorhandene Ablagerungen ablösten und mit einer Hochdruckwäsche einfach beseitigt werden konnten⁴⁾.

Die Erfahrungen in der Papierindustrie mit magnetischen bzw. elektromagnetischen Systemen zur Wasserbehandlung sind allerdings nicht einheitlich. Während aus einzelnen Papierfabriken durchaus positive Rückmeldungen vorliegen, wurden in anderen Papierfabriken installierte Magnete entfernt, weil die Wasserbehandlung keine Wirkung in Bezug auf verminderte Kalkausfällungen zeigte.

In einer umfangreichen Versuchsreihe wurde der Einsatz von Permanentmagneten an den Hochdruckspritzrohren der Siebpartie einer Papiermaschine simuliert⁵⁾. Die Spritzrohre wurden in einem Versuchsstand mit biologisch gereinigtem Abwasser des altpapierverarbeitenden Werkes betrieben. Die Wirkung der Dauermagneten wurde visuell und über Wägungen der Düsen nachgewiesen. Jeweils fünf Düsen wurden mit magnetbehandeltem und mit unbehandeltem Biowasser beaufschlagt. Nach fast dreiwöchiger Versuchsdauer waren drei der mit unbehandeltem Wasser betriebenen Hohlkegeldüsen durch Kalkablagerungen verstopft, die restlichen zwei zeigten ein stark gestörtes Sprühbild. Im Gegensatz dazu hatte sich das Sprühbild der mit magnetbehandeltem Wasser beaufschlagten Düsen während der Versuchsdauer nicht verändert.

Dieses positive Ergebnis veranlasste die betreffende Papierfabrik zur Installation von Permanentmagneten in acht Spritzrohren der Langsiebpartie ihrer Papiermaschine. Bei diesem Test unter „Feldbedingungen“ fiel das Ergebnis nicht mehr so günstig aus. Bei lediglich zwei der acht Spritzdüsen wurden keine Kalkablagerungen beobachtet. Dieses Beispiel zeigt, wie

schwierig derzeit noch eine objektive, vergleichende Beurteilung der Wirksamkeit von Magnetsystemen ist. Die Anbieter solcher Systeme haben dies erkannt und bieten ihre Systeme den Papierfabriken „zur Probe“ an. Sofern sich herausstellt, dass die Magnetbehandlung keine Verminderung von Kalkablagerungen mit sich bringt, werden die Magnete wieder zurückgenommen. Nach Aussagen eines Anbieters sei dies die beste Lösung, da strömungstechnologische Gegebenheiten, die den Abtransport von nichthaftenden Kristallkeimen stark beeinflussen, in Laborversuchen nur unzureichend zu simulieren sind.

Um Verunsicherungen von Kunden und potentiellen Anwendern abzubauen, wurde in der Vergangenheit immer wieder versucht, die Wirkung von Magnetsystemen unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen zu prüfen. Die Stiftung Warentest kam in einem 1985 erschienenen Testbericht zu dem Ergebnis: „Kalkkiller ohne Wirkung“. Im Test waren acht Wasserbehandlungsgeräte zum Einbau in häusliche Trinkwasserleitungen. Keines dieser Geräte genügte den Testkriterien.

Im Jahr 1998 wurden an der DVGW-Prüfstelle Wasser des Technologiezentrums Wasser (TZW) in Karlsruhe 14 physikalische Wasserbehandlungsgeräte einem vergleichenden Test unterzogen. Den Testkriterien (siehe Abschnitt 8.2) genügten drei Geräte. Bei den restlichen geprüften Geräten wurde festgestellt, dass diese den Ansatz einer Kalkschicht an Wärmeübergangsflächen zumindest teilweise reduzieren. Allerdings wiesen die Prüfer darauf hin, dass die Testergebnisse bei einer bestimmten Wasserbeschaffenheit und bei einer genau definierten Verfahrensanordnung erzielt wurden. Eine Übertragbarkeit auf Wasser mit anderer chemischer Zusammensetzung sei problematisch.

Anfang dieses Jahres veröffentlichte die Stiftung Warentest die Ergebnisse einer zweiten umfangreichen Versuchsreihe mit 13 Gerätesystemen, darunter drei Geräte mit Permanentmagnet und zehn Geräte mit Anschluss an das Stromnetz. Auch in diesem Test fiel das Qualitätsurteil schlecht aus. Nur drei Geräte wurden mit befriedigend bewertet. Zehn Geräte erhielten die Note mangelhaft, darunter auch die drei Permanentmagnetsysteme. Unter dem Titel „Ein Schlag ins Wasser“ wurde in der Zeitschrift test von einem Einbau solcher Gerätesysteme in häusliche Wasserleitungen abgeraten. Dem Anwender wird die Vereinbarung langer Garanzzeiten und einer kostenlosen Überprüfung der Gerätewirksamkeit vor Ablauf der Garantiefrist empfohlen.

8.1 Zielsetzung

Ziel der Versuche war es, bei kontinuierlichem Durchsatz von Testwasser durch einen gerührten und beheizten Versuchsreaktor den Einfluss des Magnetfeldes eines Permanentmagneten auf die Kalkbildung zu untersuchen und zu prüfen, ob durch die Magnetbehandlung Kalkablagerungen auf Wärmeübergangsflächen und Behälterwandungen verhindert oder verringert werden können. Mit Hilfe röntgendiffraktometrischer Analysen sollten Erkenntnisse über die kristalline Zusammensetzung der Kalkablagerungen gewonnen werden. Als Nebenaspekt sollte der Einfluss der Strömungsverhältnisse im Versuchsreaktor auf die Kalkfällung und auf die Ablagerungstendenz der gefällten Kalkpartikel untersucht werden.

8.2 Bisheriger Kenntnisstand zur Wirkung von Permanentmagneten

Grundsätzlich gilt, dass die Kalkfällung durch eine Magnetbehandlung nicht verringert oder verhindert wird. Der Kalk fällt vielmehr in amorpher, abschlämmbarer Form an und kann mit dem Wasserstrom aus Rohren und Anlagenteilen ausgespült werden. Sebold et al.⁶⁾ verfassten einen Überblick über die bisherigen Erkenntnisse und Ergebnisse, die im Zusammenhang mit der Magnetbehandlung veröffentlicht wurden. Danach wird als theoretische Begründung von Magnetfeldeinflüssen auf die Kalkabscheidung häufig der Einfluss des Magnetfeldes auf die chemische Struktur des Wassers angeführt. Die Veränderungen der Wasserstruktur werden in zahlreichen Veröffentlichungen durch die Differenzen der Messwerte von Dichte, Viskosität, Leitfähigkeit, Oberflächenspannung und durch Unterschiede im IR-Spektrum von magnetbehandeltem und unbehandeltem Wasser erklärt. Die Veröffentlichungen stammen vorwiegend aus osteuropäischen Ländern. Die Aussagen bezüglich der Effektivität der Magnetbehandlungen fallen sehr unterschiedlich aus. Positiven Ergebnissen stehen ebenso viele negative Erfahrungen gegenüber. In vielen Berichten fehlt eine genaue Versuchsbeschreibung bzw. erfolgt keine Diskussion der Ergebnisse.

Eine weitere Modellvorstellung zur Wirkung von Magnetfeldern geht davon aus, dass das Magnetfeld zur Modifikation der Kalkabscheidungen führt⁷⁾. Der sich bildende Kalk fällt in Form von Mikrokristallen an, die keine festhaftenden Ablagerungen bilden. Widersprüchlich sind die Aussagen, ob bei der Fällung als kristalline Phase bevorzugt Calcit oder Aragonit gebildet werden. **Tab. 8.-1** enthält eine Zusammenfassung der wichtigsten bisher veröffentlichten Berichte über Magneteinflüsse auf die Kristallisation von CaCO_3 . Die Primärliteraturstellen sind der Veröffentlichung von Sebold et al.⁶⁾ zu entnehmen.

Tab. 8.-1: Übersicht zu Veröffentlichungen über Magnetfeldeinflüsse auf die Kristallisation von CaCO_3

Autor	Jahr	Beobachtung	Versuchsbedingungen				Erklärung	Literatur
			Feld	T (°C)	Durchführung	Messgröße		
Beruto et al.	1993	Calcit-Bevorzugung	0,14 V/m (el. Feld)	80	Niederfrequenz Durchfluss	Röntgenbeugung	Einfluss auf Oberflächenenergie von Clustern, die Kristallisationskeime bilden	[10]
Stimpson	1993	Einfluss auf Abscheidungs-geschwindigkeit leichte Abwischbarkeit des Belages	--	90	Durchfluss	Zeit bis Druckaufbau	LORENTZ-Kraft hat Einfluss auf Diffusionsverhalten und Stoßprozesse	[11]
Higashitani et al.	1992	Unterdrückung der Keimbildung, Beschleunigung des Wachstums; Aragonit-Bevorzugung	0,6 T	30	Durchfluss	Röntgenbeugung	keine Erklärung	[12]
Lohmeyer	1992	Zunahme der Kristallgröße	> 0,02 T	105	Durchfluss	Kristallform, -zahl	keine Erklärung	[13]
Dalas et al.	1992	Rückgang der Kristallisation	> 18 T	25	Batch	pH-Wert	Dehydratationsschritt wird beeinflusst	[14]
Herzog et al.	1989	Aragonit-Bevorzugung	0	25	Batch	Röntgenbeugung	Calcitwachstum wird durch $\text{Fe}^{2+/3+}$ behindert	[15]
Donaldson und Grimes	1988	Modifikation, Kristallgröße	--	--	Durchfluss	--	--	[16]
Pandolfo et al.	1987	Aragonit-Bevorzugung	0,36 T	80	Durchfluss mit Eisen	Röntgenbeugung	Bildung bestimmter Kristallisationskeime	[17]
Chynoweth	1987	Aragonit-Bevorzugung keine Kalkablagerungen	--	--	--	--	Allgemeine Diskussion von experimentellen Resultaten dritter	[18]
Busch et al.	1986	Verminderung der Abscheidung an der Wand	1,2 – 1,5 T	--	Durchfluss	pH-Wert	Lorentz-Kraft verursacht Korrosion, Bulk-Fällung	[19]
Donaldson	1986	Partikelgröße, Morphologie, Löslichkeit, Niederschlagsgeschwindigkeit	--	--	--	--	Es werden keine Experimente im einzelnen beschrieben, sondern nur allgemein diskutiert.	[20]
Kronenberg	1985	Zahl der Kristalle im B-Feld größer, Kristallform ändert, Abnahme der Kristallisation	0,5 T ca. 200 Hz	--	Durchfluss bis zu 8 Ringmagnete	Kristallanzahl, Kristallform	Freisetzung von Heteronuklei aufgrund Resonanzeffekte	[21] [22] [23]
Duffy	1977	Hemmung des Wachstums	diverse	--	diverse	Kalkmenge	Magnetfeld verursacht Korrosion	[24]

Ein weiterer möglicher Mechanismus, der die Bildung von Kristallkeimen bzw. Mikrokristallen im Magnetfeld als Erklärung für das Nichtauftreten von Inkrustationen heranzieht, wird von Pröstler⁸⁾ diskutiert. Danach ist eine durch die Feldkräfte erzwungene Protonenübertragungsreaktion zwischen Hydrogencarbonat-Ionen und Wasser der entscheidende Schritt bei der Bildung von Mikrokristallen. Bei neutralen pH-Werten liegt die im Wasser dissoziierte Kohlensäure zu mehr als 90 % als Hydrogencarbonat-Ion (HCO_3^-) vor, während die Konzentration der zur Bildung von Calciumcarbonat (CaCO_3) notwendigen Carbonationen (CO_3^{2-}) weit unter 1 % liegt. Durch die im Wasser wirkenden Feldkräfte wird ein Teil des Hydrogencarbonats in Carbonat umgewandelt ($\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$), wodurch sich die Konzentration der Carbonat-Ionen wesentlich erhöht und die spontane Bildung einer Vielzahl von Kristallkeimen ermöglicht wird, auf denen weitere kristallbildende Teilchen aufwachsen. Der Mangel an Kristallkeimen, wie er im unbehandelten Wasser auftritt, führt dazu, dass die

Oberflächen von Rohrleitungen und Anlagenteilen die Funktion der Kristallkeime übernehmen, auf denen sich dann großflächige, harte Verkrustungen bilden.

In einem weiteren Modell wird die Kristallbildung durch die im Kraftfeld wirkenden Lorentzkräfte beeinflusst, die das Diffusionsverhalten der Ionen verändern und so in den Kristallisationsprozess eingreifen⁹⁾. In einer Dissertationsarbeit wurde aufgezeigt, dass die Anwesenheit von Eisen-Ionen die Kristallbildung, die auftretenden Kristallmodifikationen und die Geschwindigkeit der Agglomeration von Primärkristallen beeinflusst¹⁰⁾. Es wird darauf hingewiesen, dass eine erhöhte Eisenkonzentrationen im Wasser auf Korrosionsvorgänge zurückgeführt werden kann, die direkt oder indirekt auch durch das Wasserbehandlungsgerät verursacht sein können.

Die Wirksamkeit von Wasserbehandlungsgeräten wird unter anderem von der DVGW-Prüfstelle Wasser (DVGW: Deutscher Verein der Gas- und Wasserfaches e.V.) des Technologiezentrums Wasser (TZW) in Karlsruhe untersucht. Die Prüfstelle hat im Arbeitsblatt W 512 „Verfahren zur Beurteilung der Wirksamkeit von Wasserbehandlungsanlagen zur Verminderung der Steinbildung“ eine Methode festgelegt, mit der chemische und physikalische Verfahren hinsichtlich ihrer Wirksamkeit bei der Verringerung von Kalkablagerungen überprüft werden können. Die beschriebene Versuchsanlage besteht aus vier Wasserboilern aus Edelstahl. In jeweils zwei dieser Wasserboiler wird behandeltes Testwasser und unbehandeltes Testwasser gefüllt und über Heizwendel auf 80 °C erhitzt. In bestimmten Intervallen wird heißes Testwasser aus den Boilern abgezogen und durch eine entsprechende Menge frisches Testwasser ersetzt. Die Versuchsdauer beträgt 21 Tage. Nach Ablauf des Versuchs wird die Menge der Kalkablagerungen an den Boilerinnenwänden und an den Heizwendeln ermittelt. Die Mengen der Kalkablagerungen aus den Boilern für behandeltes und unbehandeltes Testwasser werden verglichen und ein Wirksamkeitsfaktor f_w bestimmt.

$$\text{Wirksamkeitsfaktor } f_w = \frac{M(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)_{\text{unbehandelt}} - M(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)_{\text{behandelt}}}{M(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)_{\text{unbehandelt}}}$$

Dabei sind M die jeweiligen Stoffmengen in g oder Mol.

Einem Wasserbehandlungsverfahren wird eine Eignung zur Verringerung von Kalkablagerungen zuerkannt, wenn der Wirksamkeitsfaktor $\geq 0,8$ beträgt. Dieser Wert ist mit einem Vertrauensbereich von 95 % einzuhalten.

8.3 Methodik

8.3.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Für die im Rahmen des vorliegenden Projektes durchgeführten Versuche wurde von der Firma SKWsystem GmbH & Co KG, 32257 Bünde, ein Permanentmagnet-Modul zur Verfügung gestellt. SKW bietet Permanentmagnete unter dem Handelsnamen SKW-Systeme für die verschiedensten Anwendungsbereiche an. Nach Angaben der Firma werden deren Produkte bereits erfolgreich zur Vermeidung von Kalkablagerungen in Kalt- und Warmwasserkreisläufen, bei Wärmeaustauschern, Wasserdüsen, Vakuumpumpen, bei der Rauchgaswäsche und in der Abwasserbehandlung erfolgreich eingesetzt. Angeboten werden Module für einen Wasserdurchsatz von 1 bis 1.000 m³/h. Sonderanfertigungen für noch höhere Durchflüsse sind möglich. Nähere Einzelheiten zu den angebotenen Magnetmodulen bezüglich ihrer Bauweise und Feldstärke werden von der Firma nicht gemacht.

Zur Durchführung der Magnetversuche wurde die in **Abb. 8.-1** dargestellte Anlage verwendet. Sie bestand aus zwei zylindrischen Durchflussreaktoren aus Edelstahl mit einem Volumen von jeweils 8 l, die im Aufstromverfahren betrieben wurden. Die Reaktoren waren mit Heizwendeln aus Edelstahlrohr ausgerüstet, die an der Abdeckung des Reaktors befestigt waren und in das Testwasser eintauchten. Die Beheizung der Wendel erfolgte über einen extern regelbaren Ölthermostaten. Um die Wärmeverluste zu minimieren, waren die Außenwände der Reaktoren mit wärmeisolierendem Material verkleidet. Durch die Reaktorabdeckung waren Rührelemente geführt, die in vertikaler Richtung zentrisch zu den Heizwendeln positioniert waren. Der für einen Durchfluss von maximal 0,7 m³/h ausgelegte SKW-Permanentmagnet war in die Zulaufleitung eines der beiden Reaktoren installiert. Beide Reaktoren wurden aus einem gemeinsamen Vorratsbehälter gespeist.

Zur Variation der Strömungsverhältnisse im Reaktor kamen die in **Abb. 8.-2** schematisch dargestellten Rührwerke zum Einsatz. Rührwerk A bestand aus einem Flügelrührer, der mit 150 Upm betrieben wurde und hauptsächlich den Bodenbereich des Reaktors durchmischte. Rührwerk B war ein Blattrührer, der mit 300 Upm eingesetzt wurde. Durch die Positionierung des Rührblatts in Höhe der Heizwendel wurde mit Rührwerk B die Rührintensität vor allem im Bereich der Wärmeübergangsflächen gesteigert.

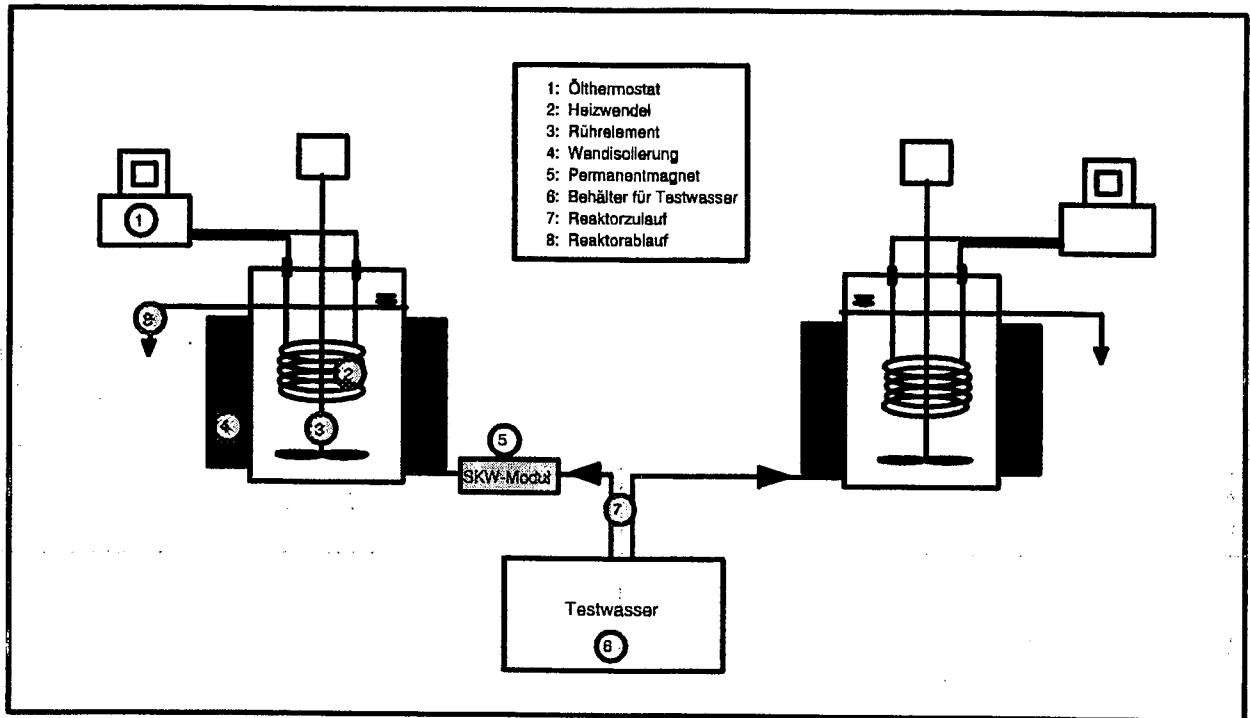


Abb. 8.1: Versuchsanlage zur Untersuchung der Wirkung einer Magnetfeldbehandlung von Wässern mit hohem Kalkbildungspotential

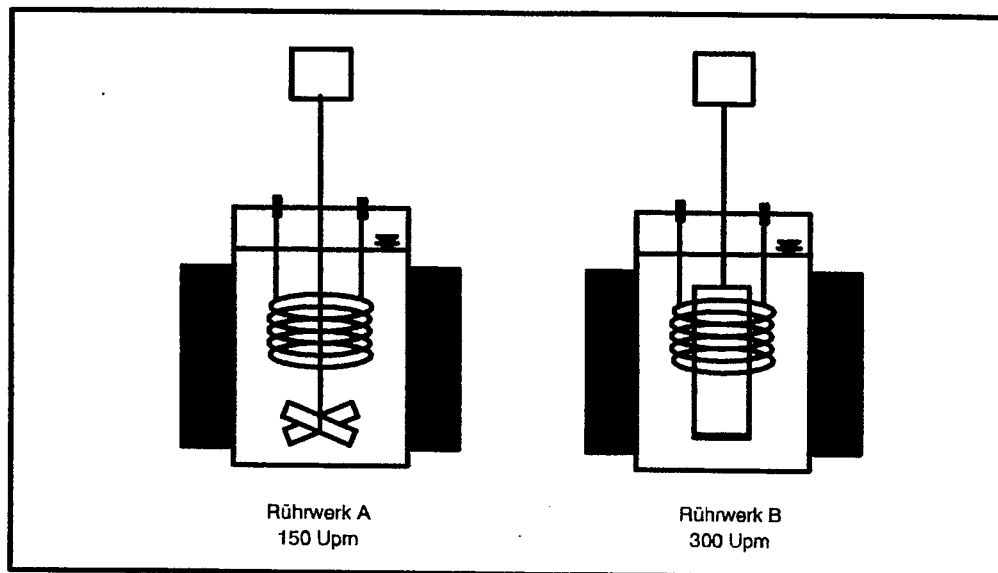


Abb. 8.-2: In den Versuchen eingesetzte Rührwerke

Während der Versuche wurde in einer Versuchsanlage Testwasser, das Calcium- und Hydrogencarbonat-Ionen enthielt, zunächst durch ein Magnetfeld geleitet und anschließend in dem geschlossenen und beheizten Reaktor bei kontinuierlichem Durchfluss unter Rühren auf 55 °C bzw. 80 °C erwärmt. Durch die Erwärmung wird die Fällung von CaCO_3 ausgelöst bzw. beschleunigt. Die Dauer der Erwärmung wurde dabei vom Durchsatzvolumen bestimmt bzw. entsprach der hydraulischen Verweilzeit des Testwassers im Reaktor. Zum Vergleich wurde ein identisch zusammengesetztes Testwasser ohne Magnetbehandlung in einem zweiten,

baugleichen Durchflussreaktor unter gleichen Versuchsbedingungen (hydraulische Verweilzeit, Temperatur, Umwälzung, Versuchsdauer) erwärmt (Referenzversuch). Im Zulauf und Ablauf der Reaktoren wurde die Gesamthärte des Testwassers bestimmt und aus der Differenz der Werte der Gesamthärte die entsprechenden Mengen an gefälltem CaCO_3 berechnet.

Die Versuche wurden über 6 bis 12 Tage kontinuierlich betrieben. Nach Versuchsende wurden die Reaktoren entleert und die Kalkablagerungen, die sich an den Reaktorwänden, auf den Rührwerken und auf den Heizwendeln gebildet hatten, quantifiziert. Zur Beurteilung der Wirksamkeit der Magnetbehandlung bezüglich der Verminderung von Kalkablagerungen in der Versuchsanlage wurden die Mengen der Kalkablagerungen aus beiden Reaktoren verglichen und entsprechend dem Arbeitsblatt W 512 des DVGW ein Wirksamkeitsfaktor f_w ermittelt.

Durch den Einsatz unterschiedlicher Rührwerke wurden die Strömungsverhältnisse im Versuchsreaktor variiert und der Einfluss dieser Maßnahme auf die Ablagerungstendenz der gefällten Kalkpartikel geprüft.

8.3.2 Versuche mit modifiziertem Leitungswasser

In einer ersten Versuchsreihe wurde Leitungswasser als Testwasser eingesetzt, das durch Zugabe von Calciumchlorid (CaCl_2) auf eine Gesamthärte von ca. 60 °dH eingestellt worden war. Um das Kalkbildungspotential des Testwassers zu erhöhen, wurde zusätzlich eine der Calciumkonzentration entsprechende Menge Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) im Testwasser gelöst. Dieses modifizierte Leitungswasser wurde kontinuierlich aus dem gemeinsamen Vorratsbehälter sowohl in den Reaktor, dem das Magnetmodul vorgeschaltet war, als auch in den Referenzreaktor mit einem Durchsatzvolumen von 650 ml/h eingespeist und für die Dauer von 12,3 h (dies entsprach der hydraulischen Verweilzeit des Testwassers in den Reaktoren) auf 80 °C erhitzt. Die Versuche wurden mit unterschiedlicher Rührintensität durchgeführt, wobei bei Versuch Ia Rührwerk A, bei Versuch Ib Rührwerk B verwendet wurde. Die Versuchsdauer betrug 150 h (Versuch Ia), bzw 185 h (Versuch Ib).

8.3.3 Versuche mit modifiziertem Kreislaufwasser

In einer zweiten Versuchsreihe wurde als Testwasser das Kreislaufwasser eines altpapierverarbeitenden Betriebes mit vollständig geschlossenem Wasserkreislauf verwendet. Das Kreislaufwasser wurde als Testwasser gewählt, um den zusätzlichen Einfluss der für das Kreislaufwasser von Papierfabriken typischen Inhaltsstoffe (Faserstoffe, Feinstoffe, gelöste organische

Inhaltsstoffe, anorganische Anionen und Kationen) auf die Magnetwirkung und Kalkfällung zu erfassen.

Das Kreislaufwasser, dessen Gesamthärte im Bereich von 280 °dH bis 340 °dH lag, wurde durch Verdünnung mit Leitungswasser auf eine Gesamthärte von 75 °dH eingestellt und mit Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) angereichert. Die CSB-Werte der verdünnten Kreislaufwässer bewegten sich zwischen 2.100 mg/l und 2.800 mg/l, der Feststoffgehalt, gemessen als abfiltrierbare Stoffe, lag bei ca. 100 mg/l.

Mit diesem Testwasser wurden ebenfalls zwei Versuche (IIa; IIb) bei unterschiedlichen Strömungsverhältnissen durchgeführt, wobei Rührwerk A und Rührwerk B verwendet wurden. Als Versuchstemperatur wurden 55 °C gewählt, da diese Temperatur in einem Bereich liegt, der in Kreislaufwässern von altpapierverarbeitenden Betrieben mit eng bzw. vollständig geschlossenen Wasserkreisläufen erwartet werden kann. Da die Kalkfällung bei 55 °C langsamer verläuft als bei 80 °C (Versuchsreihe 1), wurde die Verweilzeit des Testwassers im Reaktor auf 14,5 h angehoben bzw. der Durchsatz auf 550 ml/h reduziert und die gesamte Versuchsdauer auf 304 h (Versuch IIa) bzw. 258 h (Versuch IIb) ausgedehnt.

8.3.4 Kontrollmessungen und Bewertungsgrößen

Während der Versuche wurde sowohl im Zulauf als auch im Ablauf der Durchflussreaktoren die Gesamthärte durch Titration mit EDTA bestimmt. Daneben wurden der pH-Wert und die Leitfähigkeit im Zulauf und im Ablauf der Reaktoren gemessen.

Aus der Gesamthärte G (°dH) im Zulauf des Reaktors, dem Durchsatzvolumen Q (l/h) des Testwassers und der Versuchsdauer t_v (h) wurde die Kalkfracht berechnet, die im Verlauf des Versuchs den Reaktoren zugeführt wurde (1 °dH entsprechen 17,86 mg CaCO_3):

$$\text{Kalkfracht (g)} = \frac{[G_{\text{Zulauf}} (\text{°dH}) \times 17,86] (\text{mg/l}) \times Q (\text{l/h}) \times t_v (\text{h})}{1000}$$

Aus der Differenz der Gesamthärte G (°dH) im Zulauf des Reaktors und der Gesamthärte G (°dH) im Ablauf des Reaktors wurde die Kalkfällungsrate berechnet:

$$\text{Kalkfällungsrate (\%)} = \frac{G_{\text{Zulauf}} (\text{°dH}) - G_{\text{Ablauf}} (\text{°dH})}{G_{\text{Zulauf}} (\text{°dH})} \times 100$$

Nach Beendigung eines jeden Versuchs wurden die Reaktoren entleert und die Kalkablagerungen an den Heizwendeln und Anlagenteilen (Reaktorwandung, Rührwerk) getrennt in verdünnter Essigsäure gelöst. In den Lösungen wurde mittels Atomabsorptionsspektrometrie die

Ca- und Mg-Konzentrationen bestimmt und daraus die Menge der Ablagerungen (CaCO_3 , MgCO_3) auf den Anlagenteilen (Reaktorwand, Rührwerk) und den Wärmeübergangsflächen (Heizwendel) ermittelt. Da der Magnesiumgehalt in den Ablagerungen im Vergleich zum Calciumgehalt $< 1\%$ war, wurde bei den Berechnungen die Bildung von MgCO_3 nicht berücksichtigt.

Die Summe der gesamten Kalkablagerungen (Anlagenteile + Heizwendel) bezogen auf die Kalkfracht wurde als Kalkablagerungsrate definiert. Die Differenz von Kalkfällungsrate und Kalkablagerungsrate ist der Kalkmenge gleichzusetzen, die in suspendierter Form mit dem Ablauf ausgeschwemmt wird.

Zur Berechnung des Wirksamkeitsfaktors f_w gemäß dem DVGW-Arbeitsblatt W512 wurde jeweils die Summe der Kalkablagerungen (Anlagenteile + Heizwendel), die im Magnetversuch bzw. im Referenzversuch ermittelt wurde, eingesetzt:

$$\text{Wirksamkeitsfaktor } f_w = \frac{\sum M(\text{CaCO}_3)_{\text{Referenzversuch}} - \sum M(\text{CaCO}_3)_{\text{Magnetversuch}}}{\sum M(\text{CaCO}_3)_{\text{Referenzversuch}}}$$

8.4 Ergebnisse und Bewertung

8.4.1 Versuche mit modifiziertem Leitungswasser

Bei den Versuchen wurde das modifizierte Leitungswasser mit einer Gesamthärte von 60°dH bzw. 63°dH etwa 12 Stunden auf 80°C erhitzt. Dabei wurden Kalkfällungsraten von 34% bzw. 39% ermittelt, d.h. 34% bzw. 39% der im Testwasser enthaltenen Kalkfracht wurden bei dem Erwärmungsprozeß gefällt. Sowohl beim magnetbehandelten Testwasser als auch beim unbehandelten Testwasser (Referenzversuch) verblieb der größte Teil des im Versuchsverlauf gefällten Kalks (gekennzeichnet als Kalkablagerungsrate) in Form von Verkrustungen an den Reaktorwänden und auf den Heizwendeln, während ein wesentlich geringerer Anteil des gefällten Kalks im Testwasser suspendiert blieb und aus dem Reaktor ausgeschwemmt wurde. Der Anteil des suspendierten Kalks wurde rechnerisch aus der Differenz von Kalkfällungsrate und Kalkablagerungsrate ermittelt. In **Tab. 8.2** und **Tab. 8.-2** sind die Werte der Kalkfällungsrate und die der Kalkablagerungen für die Versuche Ia und Ib zusammengefasst.

**Tab. 8.-2: Kalkfällung und Kalkablagerungen bei Versuch Ia
(modifiziertes Leitungswasser)**

Parameter	Einheit	SKW-System	Referenz-System
Kalkfracht	g	106,2	106,2
Resthärte	%	65,4	60,3
Kalkfällungsrate	%	34,6	39,7
Ablagerungen, bezogen auf Kalkfracht:			
Reaktorwand + Rührelement	%	17,6	22,5
Heizwendel	%	10,2	10,3
Summe der Ablagerungen (Kalk-Ablagerungsrate)	%	27,8	32,8
Im Ablauf suspendierter Kalk	%	6,8	6,9
Wirksamkeitsfaktor, f_w		0,15	

**Tab. 8.-3: Kalkfällung und Kalkablagerungen bei Versuch Ib
(modifiziertes Leitungswasser)**

Parameter	Einheit	SKW-System	Referenz-System
Kalkfracht	g	135,3	135,3
Resthärte	%	66,0	66,1
Kalkfällungsrate	%	34,0	33,9
Ablagerungen, bezogen auf Kalkfracht:			
Reaktorwand + Rührelement	%	19,3	25,9
Heizwendel	%	4,2	4,8
Summe der Ablagerungen (Kalk-Ablagerungsrate)	%	23,5	30,7
Im Ablauf suspendierter Kalk	%	10,5	3,2
Wirksamkeitsfaktor, f_w		0,24	

In **Abb. 8.-3** sind die in den Magnetversuchen ermittelten Kalkablagerungen, die sich an den Reaktorwänden und auf den Wärmeübergangsflächen (Heizwendel) gebildet hatten, sowie die rechnerisch ermittelte Menge des suspendiert gebliebenen Kalks den entsprechenden Werten der Referenzversuche gegenübergestellt. Eine Verringerung der Kalkablagerung im Vergleich zu den Referenzversuchen zeigt sich nur bei den Ablagerungen an den Reaktorwänden, während bei den Ablagerungen auf den Heizwendeln zwischen Magnetversuch und Referenzversuch keine Unterschiede auftreten.

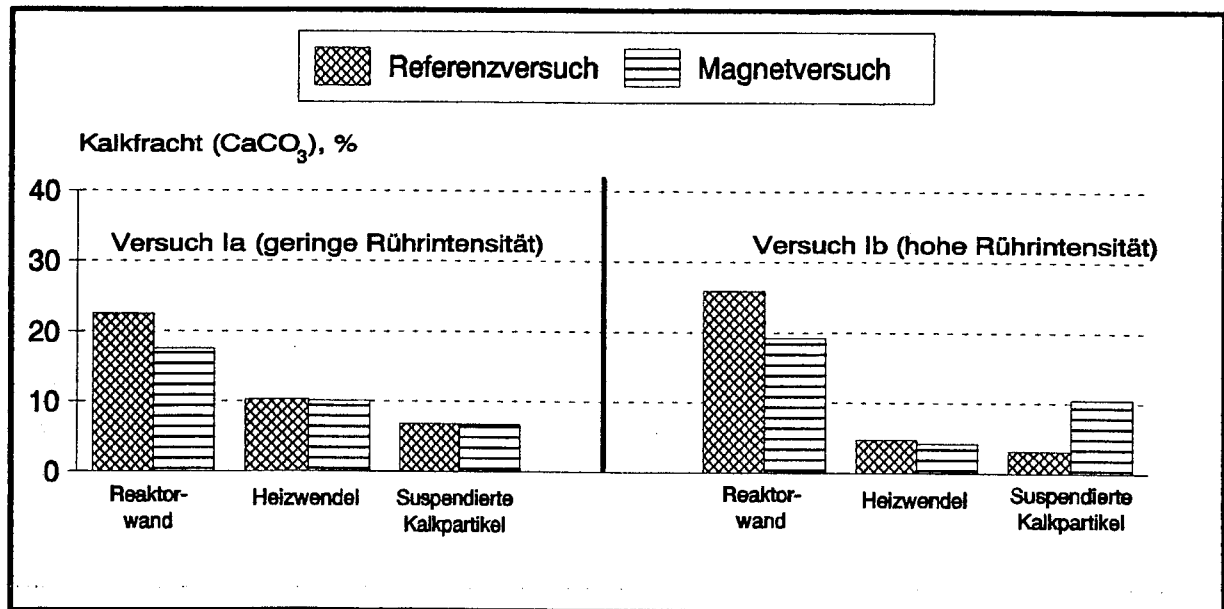


Abb. 8.-3: Prozentualer Anteil von abgelagertem Kalk (Reaktorwand, Heizwendel) und suspendiertem Kalk bezogen auf die Kalkfracht (modifiziertes Leitungswasser)

Betrachtet man die Kalkablagerungen mit Blick auf die Änderung der Strömungsverhältnisse, so ist zu erkennen, dass die Erhöhung der Rührintensität, unabhängig von der Magnetbehandlung, zu einer Reduzierung der Kalkablagerungen auf den Heizwendeln von etwa 10 % auf 4,5 % der Kalkfracht führte, wobei sich jedoch gleichzeitig die Mengen der Kalkablagerungen an den Reaktorwänden erhöhten.

Beim magnetbehandelten Testwasser führte die Steigerung der Rührintensität zu einem höheren Anteil suspendierter Kalkpartikel. Insgesamt konnten die Kalkablagerungen durch die Magnetbehandlung nicht signifikant verringert werden. Die gemäß dem Arbeitsblatt W 512 errechneten Wirksamkeitsfaktoren f_w betrugen 0,15 (Versuch Ia) und 0,24 (Versuch Ib), was bedeutet, dass die Kalkablagerungen im Vergleich zum Referenzversuch durch die Magnetbehandlung nur um 15 % bzw. 24 % reduziert wurden. Nach DVGW gilt ein Verfahren zur Verminderung der Kalkablagerungen jedoch nur dann als geeignet, wenn der Wirksamkeitsfaktor f_w nicht unter 0,8 fällt bzw. die Verringerung der Kalkablagerungen im Vergleich zu einem Referenzversuch mindestens 80 % beträgt.

Die im Referenzversuch und im Magnetversuch erhaltenen Kalkablagerungen wurden mittels Röntgendiffraktometrie auf ihre kristallinen Bestandteile analysiert. Hauptbestandteile waren in beiden Fällen Aragonit und Calcit. Die im Magnetversuch entstandenen Kalkablagerungen wiesen jedoch einen im Vergleich zum Referenzversuch um etwa 30 % höheren Calcitanteil auf. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Ablagerungen sind in **Bild 1** und **Bild 2** des Anhangs dargestellt.

Die tägliche Kontrolle der pH-Werte und der Leitfähigkeit zeigte, dass sich infolge der Kalkfällung im Reaktorablauf höhere pH-Werte und niedrigere Leitfähigkeitswerte als im Reaktorzulauf einstellten. Die Durchschnittswerte der pH-Messungen und Leitfähigkeitsmessungen sind in **Tab. 8.-4** und **Tab. 8.-5** zusammengestellt.

**Tab. 8.-4: Mittelwerte der Kontrollparameter bei Versuch Ia
(modifiziertes Leitungswasser)**

Parameter	Einheit	Zulauf	Ablauf SKW-System	Ablauf Referenz-System
Gesamthärte	°dH	60	39,2	36,2
pH-Wert		7,1	7,9	7,9
Leitfähigkeit	mS/cm	2,81	2,73	2,69

**Tab. 8.-5: Mittelwerte der Kontrollparameter bei Versuch Ib
(modifiziertes Leitungswasser)**

Parameter	Einheit	Zulauf	Ablauf SKW-System	Ablauf Referenz-System
Gesamthärte	°dH	63	41,8	41,8
pH-Wert		7,1	7,8	7,9
Leitfähigkeit	mS/cm	3,16	2,83	2,83

8.4.2 Versuche mit modifiziertem Kreislaufwasser

Bei den Versuchen IIa und IIb wurde verdünntes Kreislaufwasser mit einer Gesamthärte von 72 °dH bzw. 81 °dH 14,5 h auf 55°C erwärmt. Die dabei ermittelten Kalkfällungsraten betrugen 24,5 % bzw. 29,8 %.

Die Quantifizierung der Kalkablagerungen, die sich im Reaktor des unbehandelten Kreislaufwassers bzw. des magnetbehandelten Kreislaufwassers gebildet hatten, zeigte, dass die Magnetbehandlung unter den gegebenen Versuchsbedingungen zu keiner Verringerung der Kalkablagerungen führte (**Tab. 8.-6, Tab. 8.-7**). Dieses Ergebnis gilt sowohl für Versuch IIa (geringe Rührintensität) als auch für Versuch IIb (hohe Rührintensität). Wie aus **Abb. 8.-4** ersichtlich ist, fiel beim magnetbehandelten Kreislaufwasser die Menge der Kalkablagerungen, die sich an den Reaktorwänden und auf den Heizwendeln gebildet hatte, sogar etwas höher aus als beim unbehandelten Kreislaufwasser.

**Tab. 8.-6: Kalkfällung und Kalkablagerungen bei Versuch IIa
(Verdünntes Kreislaufwasser)**

Parameter	Einheit	SKW-System	Referenz-System
Kalkfracht	g	215	215
Resthärte	%	73,1	78,5
Kalkfällungsrate	%	26,8	21,5
Ablagerungen, bezogen auf Kalkfracht:			
Reaktorwand + Rührelement	%	16,2	14,0
Heizwendel	%	5,2	4,3
Summe der Ablagerungen (Kalk-Ablagerungsrate)	%	21,4	18,3
Im Ablauf suspendierter Kalk	%	5,4	6,2
Wirksamkeitsfaktor, f_w		0	

**Tab. 8.-7: Kalkfällung und Kalkablagerungen bei Versuch IIb
(Verdünntes Kreislaufwasser)**

Parameter	Einheit	SKW-System	Referenz-System
Kalkfracht	g	205,3	205,3
Resthärte	%	70,2	72,2
Kalkfällungsrate	%	29,8	27,8
Ablagerungen, bezogen auf Kalkfracht:			
Reaktorwand + Rührelement	%	27,1	24,0
Heizwendel	%	2,5	2,2
Summe der Ablagerungen (Kalk-Ablagerungsrate)	%	29,6	26,2
Im Ablauf suspendierter Kalk	%	0,2	1,6
Wirksamkeitsfaktor, f_w		0	

Die Erhöhung der Rührintensität (Versuch II b) führte zu einer Verringerung der Kalkablagerungen auf den Wärmeübergangsflächen (Heizwendeln) von etwa 5 % auf 2,5 % der Kalkfracht, während gleichzeitig die Menge der Ablagerungen an den Reaktorwänden sowohl beim magnetbehandelten Wasser als auch beim Referenzversuch deutlich zunahm.

Die Berechnung des Wirksamkeitsfaktors f_w gemäß dem DVGW-Arbeitsblatt W 512 von ergibt bei beiden Versuchen den Wert 0, was bedeutet, dass die Magnetfeldbehandlung des verdünnten Kreislaufwassers keinen Einfluss auf das Ablagerungspotential des gefällten Kalkes hatte.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit modifiziertem Leitungswasser wiesen die Kalkablagerungen aus dem Fabrikationswasser keine Unterschiede in den kristallinen Bestandteilen auf. Als

einzigste kristalline Phase war bei der röntgendiffraktometrischen Untersuchung Calcit nachweisbar. Auch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (**Bild 3** und **Bild 4** des Anhangs) lassen keine Unterschiede in den Kristallmodifikationen erkennen.

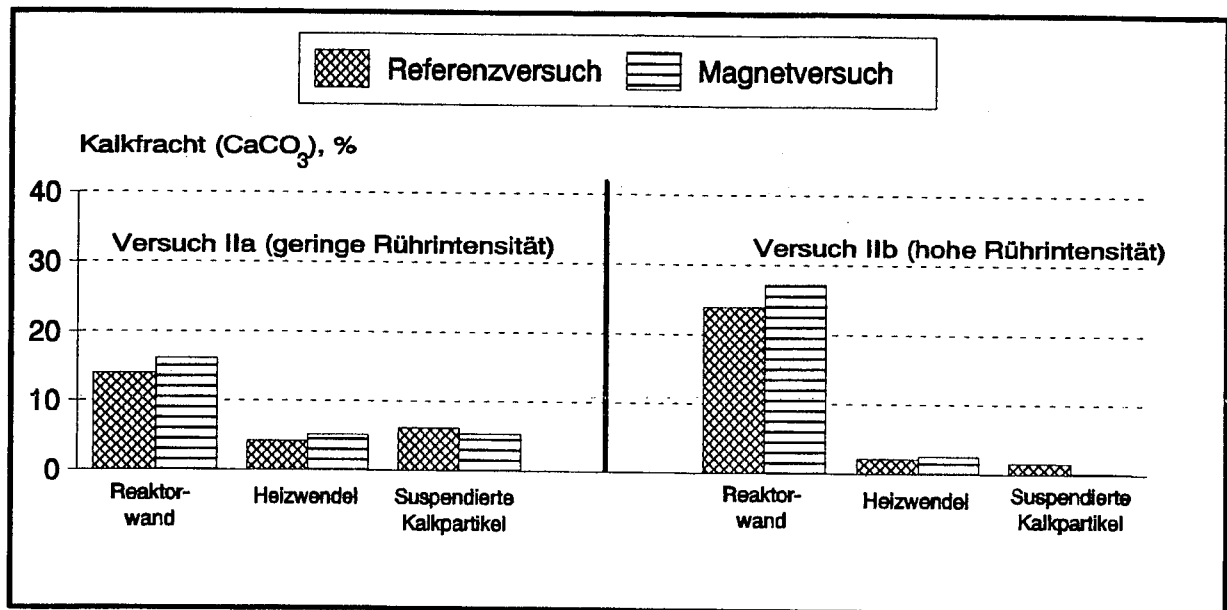


Abb. 8.-4: Prozentualer Anteil von abgelagertem Kalk (Reaktorwand, Heizwendel) und suspendiertem Kalk bezogen auf die Kalkfracht (modifiziertes Kreislaufwasser)

Die Durchschnittswerte der pH-Messungen und Leitfähigkeitsmessungen, die im Verlauf der Versuche mit verdünntem Kreislaufwasser durchgeführt wurden, sind in **Tab. 8.-8** und **Tab. 8.-9** aufgeführt. Auch beim verdünnten Kreislaufwasser stellten sich im Vergleich zum Reaktorzulauf im Reaktorablauf infolge der Kalkfällung höhere pH-Werte und niedrigere Leitfähigkeitswerte ein. Unterschiede zwischen den Messwerten der Magnetversuche und der Referenzversuche wurden dabei nicht festgestellt.

Tab. 8.-8: Mittelwerte der Kontrollparameter bei Versuch IIa (modifiziertes Kreislaufwasser)

Parameter	Einheit	Zulauf	Ablauf SKW-System	Ablauf Referenz-System
Gesamthärte	°dH	72	52,6	56,5
pH-Wert		7,5	7,8	7,8
Leitfähigkeit	mS/cm	3,05	2,97	2,96

**Tab. 8.-9: Mittelwerte der Kontrollparameter bei Versuch IIb
(modifiziertes Kreislaufwasser)**

Parameter	Einheit	Zulauf	Ablauf SKW-System	Ablauf Referenz-System
Gesamthärte	°dH	81,0	56,9	58,5
pH-Wert		7,3	7,8	7,7
Leitfähigkeit	mS/cm	4,10	3,55	3,64

8.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Laborversuche mit Kreislaufwasser einer altpapierverarbeitenden Papierfabrik lassen Zweifel an der Eignung von Permanentmagneten zur Vermeidung von Kalkablagerungen aufkommen. In keinem der durchgeführten Versuche konnte eine Wirkung nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu wurde bei Leitungswasser eine verminderte Kalkablagerung ermittelt, die allerdings noch nicht den Anforderungen entspricht, die üblicherweise an Wasserbehandlungsanlagen zur Verminderung von Kalkablagerungen gestellt werden. Somit reihen sich die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Versuche in eine lange Liste von Labortests verschiedener Institutionen ein, die keine eindeutigen Aussagen zur Wirksamkeit physikalischer Wasserbehandlungsverfahren zulassen.

Möglicherweise ist den Argumenten der Hersteller von Magnetsystemen mehr Beachtung zu schenken, die bezweifeln, dass sich die für einen Abtransport von Kristallkeimen erforderlichen Strömungsverhältnisse in Laborversuchen hinreichend simulieren lassen. Dies wiederum würde bedeuten, dass eine Funktionsprüfung nur in Versuchen vor Ort sinnvoll ist. Aufgrund der im Vergleich mit anderen Enthärtungsverfahren relativ günstigen Investitionskosten (der Preis für einen Permanentmagnet der Firma SKWsystem, geeignet für einen Durchsatz von 2.800 m³/d, liegt bei knapp 100.000 DM) und minimalen Betriebskosten könnte in Zukunft die Zahl der Papierfabriken steigen, die Tests in ihren Fabrikationswasserkreisläufen durchführen wollen. Angesichts der in diesem Vorhaben erzielten Erkenntnisse ist jedoch dringend zu raten, mit den Lieferanten solcher Systeme eine Rückgabe der Magnete im Falle ungenügender Wirksamkeit zu vereinbaren.

9. Laborversuche zur Wirkung von Verkrustungsinhibitoren

9.1 Zielsetzung

Kreislaufwässer der Papierindustrie, insbesondere die von altpapierverarbeitenden Betrieben, unterscheiden sich in ihrer stofflichen Zusammensetzung erheblich von Kesselspeisewasser oder Kühlwasser, zu deren Konditionierung üblicherweise Inhibitoren eingesetzt werden. Die Konzentration an Feststoffen sowie an anorganischen und organischen Inhaltsstoffen ist bei Kreislaufwässern wesentlich höher und es besteht die Möglichkeit, dass durch Wechselwirkungen zwischen den Wasserinhaltsstoffen und den Inhibitoren die Wirksamkeit der Inhibitoren beeinträchtigt wird. So kann z.B. die Adsorption von Inhibitoren an Trübstoffe die Wirksamkeit stark reduzieren. Ziel der Untersuchungen war es deshalb, die Wirksamkeit von Inhibitoren in Kreislaufwässern mittels statischer und dynamischer Testmethoden zu prüfen und festzustellen, inwieweit der Einsatz von Inhibitoren unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten sinnvoll ist.

9.2 Wirkungsweise von Inhibitoren

Verkrustungsinhibitoren werden als Additive zur Vermeidung von Ablagerungen bzw. „Steinbildung“ in offenen Kühlsystemen und Gaswaschanlagen sowie zur Konditionierung von Kesselspeise- und Prozesswässern eingesetzt. Sie haben die Eigenschaft, die Bildung ablagungsfähiger Partikelagglomerate zu unterbinden. Die Bildung von Kalkablagerungen in wasserführenden Anlagen wird bereits mit unterstöchiometrischen Einsatzmengen vermieden.

Die Wirkung von Verkrustungsinhibitoren kann auf drei unterschiedliche Mechanismen zurückgeführt werden:

- Einer Inhibierung des Kristallwachstums
- Einer Modifikation der Kristallstruktur
- Einer Dispergierung von Kristallen.

Eine Einteilung der Produkte nach den genannten Wirkungsmechanismen ist streng genommen nicht möglich, da bei den meisten Substanzen, die als Verkrustungsinhibitoren eingesetzt werden, ein Ineinandergreifen der genannten Mechanismen stattfindet¹¹⁾.

Das Kristallwachstum entwickelt sich durch Diffusion und Anlagerung der in Lösung befindlichen kristallbildenden Ionen an die Oberfläche bereits vorhandener Kristalle bzw. Kristallkeime und deren Inkorporation an den aktiven Wachstumsstellen der Kristalle. Produkte, die eingesetzt werden, um das Kristallwachstum zu inhibieren, enthalten anionische funktionelle Gruppen, die aufgrund ihrer Molekülgeometrie und ihrer elektrischen Ladung in der Lage

sind, das Anion im Kristallgitter des Steinbildners zu ersetzen. Durch diese Chemisorption des Inhibitors an den Wachstumsstellen der submikroskopischen Kristallkeime wird das Wachstum der Kristalle gestört oder vollständig verhindert und die im Wachstum gehemmten Kristallkeime können mit dem Prozessstrom ausgetragen werden. Der Eingriff in den Wachstumsprozess der Kristalle ist dabei in den meisten Fällen gleichzeitig mit einer Veränderung der Morphologie und der Oberflächeneigenschaften der Kristalle verbunden, was zusätzlich die Adsorptionsneigung und die Bildung ablagerungsfähiger Agglomerate reduziert.

Zur Inhibierung des Kristallwachstums von Calciumcarbonat wurden früher sehr häufig kondensierte anorganische Phosphate verwendet. In der Regel handelte es sich dabei um kettenförmige Polyphosphate oder ringförmige Metaphosphate, wie z.B. die Natriumsalze der Trimetaphosphate, Tetrametaphosphate oder Hexametaphosphate. Anorganische Phosphate haben allerdings den Nachteil, dass sie bei höheren Temperaturen hydrolysieren und dadurch an Effektivität einbüßen.

In der Praxis finden deshalb heute vor allem Organophosphonate Anwendung. Am häufigsten werden dabei Aminotrimethylenphosphonate (ATMP), Aminomethylenphosphonate (AMP), 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) eingesetzt. Daneben kommen Aminopolycarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren zum Einsatz, wobei im Unterschied zu den Organophosphonaten die Wirkung dieser Substanzen überwiegend auf eine Komplexbildung zurückgeführt wird und weniger auf die Inhibierung des Kristallwachstums.

Als Verkrustungsinhibitoren mit dispergierenden Eigenschaften werden synthetische anionische Polymerverbindungen eingesetzt, wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder Polyacrylamide. Diese Substanzen adsorbieren ebenfalls an der Oberfläche wachsender Kristalle, wodurch sich die anionische Ladungsdichte der Partikel erhöht und gleichzeitig die sterische Beschaffenheit der Partikeloberfläche verändert wird. Durch den Einbau funktioneller Gruppen, wie Sulfonate, Phosphonate, Amide oder Ester, können gezielt Ladungsdichte und Ladungscharakter der Polymerverbindungen beeinflusst werden. Die Agglomeration von Calciumcarbonatkristallen wird durch elektrostatische Abstoßung und sterische Behinderung vermieden bzw. erschwert.

In der Papierindustrie werden zur Behandlung von Prozesswässern hauptsächlich Inhibitoren auf Basis organischer Phosphonate, bzw. Phosphonsäuren angewandt. Sie dienen vor allem der Konditionierung von Frischwasser, seltener werden sie in Kreislaufwässern eingesetzt. Inhibitoren könnten auch zur Konditionierung biologisch gereinigter Kreislaufwässer, die in die Produktion zurückgeführt werden sollen, eingesetzt werden. Dabei muss allerdings

berücksichtigt werden, dass viele der angebotenen Produkte biologisch nicht abbaubar sind, was zur Folge hätte, dass sich die Substanzen im Kreislaufwasser anreichern und möglicherweise die Wirksamkeit anderer chemischer Hilfsstoffe beeinträchtigen.

Eng verwandt mit den als Verkrustungsinhibitoren eingesetzten Substanzen sind in ihrer Wirkung die Chelatbildner. Die Vermeidung von Kalkablagerungen beruht bei deren Verwendung jedoch auf einem anderen Reaktionsmechanismus. Diese Substanzen bilden mit gelöst vorliegenden Calcium-Ionen sogenannte Chelate, die die Calcium-Ionen so in Lösung halten, dass sie nicht mehr für eine Calciumcarbonat-Kristallisation zur Verfügung stehen. Im deutschen Sprachraum hat sich für diese Reaktion der Chelatbildung der Begriff Komplexbildung eingebürgert. Die Chelatbildner werden deshalb auch als Komplexbildner bezeichnet.

Wegen ihrer guten thermischen Beständigkeit haben sich zur Vermeidung von Kalkausfällungen einige Aminopolycarbonsäuren, wie z.B. Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) als besonders wirksam erwiesen. Wegen ihrer hohen Persistenz gegenüber einem biologischen Abbau und wegen ihrer eutrophierenden Wirkung auf den Vorfluter ist der Einsatz dieser Komplexbildner in industriellen Prozesswässern zumindest in Deutschland stark rückläufig. Dies gilt auch für die deutsche Papierindustrie. Aus diesem Grund wurde die Anwendung der genannten Substanzen als Verkrustungsinhibitor in diesem Forschungsprojekt nicht untersucht.

9.3 Methodik

Von den Produktherstellern wird für vergleichende Untersuchungen der Wirksamkeit von Kalkinhibitoren ein statischer Flaschentest angewandt. Dieses Testverfahren hat den Vorteil, dass eine größere Anzahl von Proben gleichzeitig unter definierten Bedingungen untersucht werden kann und bietet somit die Möglichkeit, die Wirksamkeit mehrerer Produkte bei unterschiedlichen Dosierungen unmittelbar in einem Screening zu vergleichen.

Nach dieser Methode werden Glasflaschen mit Testwasser, dessen Gesamthärte zuvor analysiert wurde, gefüllt und mit Kalkinhibitor versetzt. Die Flaschen werden verschlossen und für eine bestimmte Reaktionszeit bei konstanter Temperatur gelagert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird von den einzelnen Standproben die Gesamthärte erneut bestimmt. Die am Versuchsende gemessene Gesamthärte der Probe ergibt, bezogen auf den Anfangswert der Gesamthärte, die so genannte Resthärte. Die Resthärte ist der prozentuale Anteil der Gesamthärte, der durch die Wirkung des Inhibitors in Lösung verbleibt bzw. stabilisiert wird. Eine Resthärte von 100 % bedeutet also, dass durch Einfluss des Inhibitors die Kalkfällung vollständig verhindert wurde.

$$\text{Resthärte (\%)} = \frac{\text{Gesamthärte } G_{\text{Testende}} (\text{°dH})}{\text{Gesamthärte } G_{\text{Testanfang}} (\text{°dH})} * 100$$

Im Anschluss an die Screening-Tests wurde mit einigen der verwendeten Kalkinhibitoren ein dynamisches Testverfahren durchgeführt. Im Unterschied zum statischen Test können beim dynamischen Test zusätzliche Faktoren, die in der Praxis die Kalkinhibierung erschweren, einbezogen werden, wie z.B. Strömungsverhältnisse und Überhitzung an Wärmeübergangsflächen. Beim kontinuierlichen Reaktortest wurde das mit Kalkinhibitor versetzte Kreislaufwasser (Testwasser) in einem durchmischten Versuchsreaktor im Durchlauf erwärmt. Die Dauer der Erwärmung war durch die hydraulische Verweilzeit des Testwassers im Reaktor bestimmt. Die Versuchsdauer erstreckte sich jeweils über etwa 300 Stunden. Im Zulauf und Ablauf des Reaktors wurde täglich die Gesamthärte bestimmt und daraus die Resthärte ermittelt. Nach Beendigung des Versuchs wurden die Kalkablagerungen an den Reaktorwänden und den Heizwendeln (Wärmeübertragungsflächen) getrennt erfasst und quantifiziert. In gleicher Weise wurde in einem Referenzversuch verfahren, in dem Kreislaufwasser identischer Zusammensetzung aber ohne Zusatz von Kalkinhibitor eingesetzt wurde. Zur Beurteilung der Effizienz der einzelnen Inhibitoren wurden sowohl die Durchschnittswerte der ermittelten Resthärten, als auch die gemäß dem DVGW-Arbeitsblatt W 512 ermittelten Wirksamkeitsfaktoren f_w herangezogen.

9.3.1 Ausgewählte Inhibitoren

Im Rahmen dieser Versuche wurden insgesamt acht verschiedene Handelsprodukte von drei verschiedenen Anbietern untersucht. Als Testmedium wurde das Kreislaufwasser eines altpapierverarbeitenden Betriebs mit vollständig geschlossenem Wasserkreislauf eingesetzt. Die Gesamthärte des Kreislaufwassers lag in einem Bereich von 250 °dH und 340 °dH. Durch Verdünnung mit Leitungswasser wurden unterschiedliche Härtegrad-Bereiche eingestellt. Der chemische Charakter der Kalkinhibitoren und deren biologische Abbaubarkeit ist **Tab. 9.1** zu entnehmen. Die Angaben wurden den mitgelieferten Sicherheitsdatenblättern entnommen. Genauere Angaben über Aufbau und Zusammensetzung der Produkte wurden von den Herstellern nicht gemacht.

Tab. 9.-1: Ausgewählte Inhibitoren

Inhibitor-Code	Chemische Zusammensetzung	Biologische Abbaubarkeit
A	Phosphoncarbonsäure-Derivat	• Abiotischer Abbau durch chemische und/oder photolytische Prozesse • Elimination durch Adsorption an Belebtschlamm
B	Gemisch von Polycarbonsäuren und Phosphonsäuren	• Abiotischer Abbau durch chemische und/oder photolytische Prozesse • Elimination durch Adsorption an Belebtschlamm
C (Versuchsprodukt)	Polyasparaginsäure	• Biologisch gut abbaubar
D	Gemisch organischer Säuren	• Abiotischer Abbau durch chemische und/oder photolytische Prozesse • Elimination durch Adsorption an Belebtschlamm
E	Phosphonate	• Biolog. Abbaubarkeit nach OECD Screening Test: 41 % (schwer abbaubar) • Abiotischer Abbau durch chemische und/oder photolytische Prozesse • Elimination durch Adsorption an Belebtschlamm
F	Polymer + Phosphonate	• Persistenz und Abbaubarkeit: keine nachteiligen Effekte zu erwarten • Mobilität und Bioakkumulationspotential: keine nachteiligen Effekte zu erwarten
G	Gemisch von Acrylaten	Kein Datenblatt verfügbar
H	Natriumsalz der Polyasparaginsäure	• Biolog. gut abbaubar: Modif. OECD Screening Test: 58 % Sturm-Test: 68 %

9.3.2 Versuchsaufbau und Durchführung

9.3.2.1 Statischer Flaschentest

Die acht Handelsprodukte wurden in zwei Testreihen untersucht. Als Testwasser wurde Kreislaufwasser eingesetzt, dessen Gesamthärte durch Verdünnung mit Leitungswasser auf 80 °dH eingestellt worden war. Der CSB-Wert des verdünnten Kreislaufwassers betrug 2.700 mg/l. Im Testwasser wurden 12 mmol/l Natriumhydrogencarbonat gelöst, um das Kalkbildungspotential zu erhöhen. Der pH-Wert des Kreislaufwassers stellte sich dabei auf 7,5 ein. Jeweils 500 ml des Testwassers wurden in Glasflaschen gefüllt und mit dem zu un-

tersuchenden Inhibitor in Konzentrationen von 5 ppm bis 60 ppm versetzt. Als Blindwert wurde eine Flaschenprobe mit Testwasser ohne Inhibitor angesetzt. In die Probeflaschen wurde als „Keim“ für die Kristallbildung ein Glasstab gestellt. Die Flaschen wurden verschlossen und 24 Stunden im Trockenschrank bei 55 °C gelagert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Proben filtriert und die Gesamthärte im Filtrat durch Titration mit EDTA bestimmt. Aus dem Anfangswert der Gesamthärte und der Gesamthärte nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Resthärte errechnet. In einem Diagramm wurden die Werte der Resthärte (Ordinatenwert) gegen die Inhibitorkonzentration (Abszissenwert) aufgetragen. Die erhaltene Kurve beschreibt den Verlauf der Resthärte in Abhängigkeit von der Inhibitor-konzentration.

Mit einem ausgewählten Handelsprodukt (Inhibitor A) wurden die gleichen Untersuchungen sowohl mit einem Kreislaufwasser mit einer Gesamthärte von 155 °dH (CSB: 6.500 mg/l), als auch in einem Kreislaufwasser mit einer Gesamthärte von 280 °dH (CSB: 11.700 mg/l) durchgeführt, wobei die Natriumhydrogencarbonatkonzentration auf 20 mmol/l bzw. 30 mmol/l angehoben wurde.

9.3.2.2 Dynamischer Reaktortest

Der dynamische Reaktortest wurde mit sechs der zur Verfügung stehenden Kalkinhibitoren durchgeführt. Zum Einsatz kamen die Inhibitoren A, D, E, F, G, H. Für die Versuche wurden drei der unter 1.4 beschriebenen Durchflussreaktoren in Betrieb genommen, wodurch es möglich war bei jedem Versuchsdurchgang zwei verschiedene Inhibitoren zu testen. In **Abb. 9.-1** ist die Anordnung der Versuchsanlage, wie sie für die Untersuchungen der Kalkinhibitoren benutzt wurde, dargestellt. Zur Durchmischung der Reaktoren wurde bei diesen Versuchen ausschließlich das in Abschnitt 8.3.1 beschriebene Rührwerk A (hohe Rührintensität) eingesetzt.

Das für die Versuche verwendete Kreislaufwasser wurde durch Zusatz von Leitungswasser auf eine Gesamthärte von etwa 75 °dH eingestellt und mit 10 mmol/l Natriumhydrogencarbonat versetzt. Der zu untersuchende Kalkinhibitor wurde in einer Konzentration von 30 ppm zugegeben. Die pH-Werte der Kreislaufwassermischungen lagen zwischen 7,1 und 7,3, die CSB-Werte des verdünnten Kreislaufwassers bewegten sich zwischen 2.100 mg/l und 2.800 mg/l. Das Kreislaufwasser wurde mit einem Durchsatzvolumen von 550 ml /h in den Versuchsreaktor eingeleitet und im Durchlauf für die Dauer von 14,5 h auf 55 °C erwärmt. Die Oberflächentemperatur der öldurchflossenen Heizwendel lag bei 70 °C.

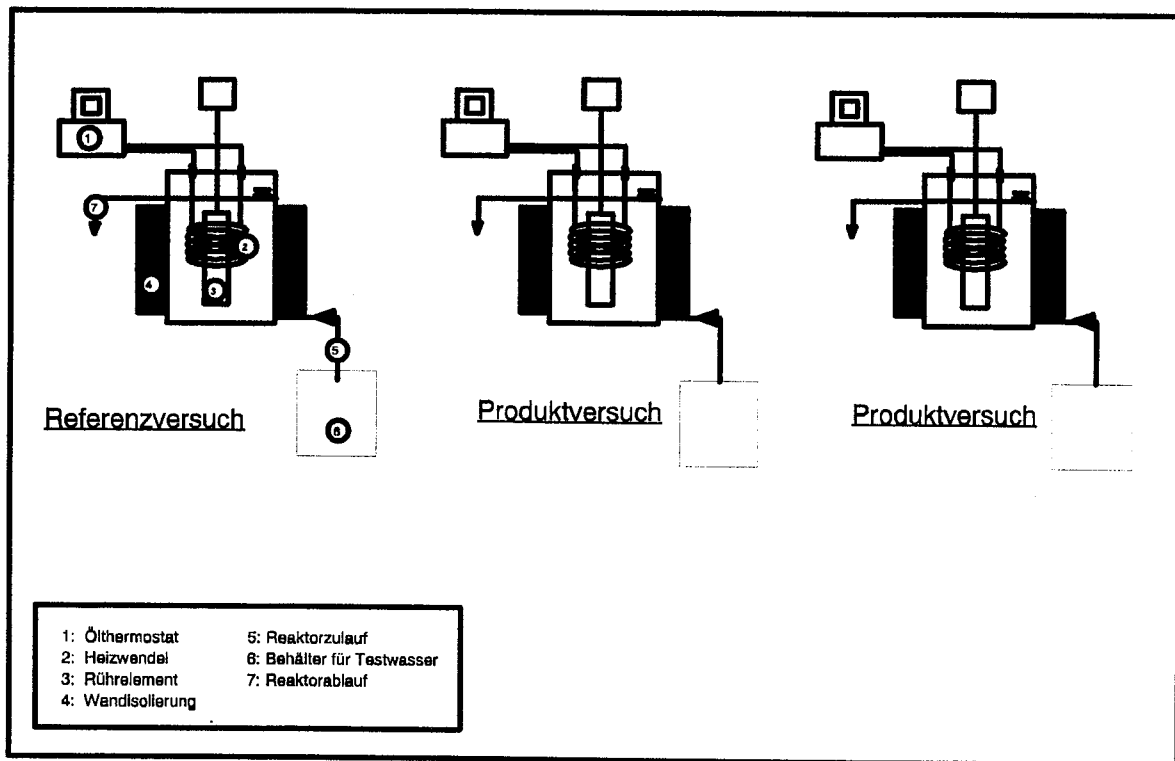


Abb. 9.-1: Versuchsaufbau zur Prüfung von Kalkinhibitoren in Kreislaufwässern im dynamischen Reaktortest

Als Referenz wurde eine identische Kreislaufwassermischung ohne Inhibitorzusatz unter gleichen Versuchsbedingungen (Temperatur, hydraulische Verweilzeit) in einem baugleichen Versuchsreaktor im Durchlauf erwärmt. Die Versuche wurden jeweils über eine Dauer von etwa 300 Stunden durchgeführt. Während dieser Zeit wurde täglich die Gesamthärte in den Zu- und Abläufen der Reaktoren ermittelt und die Resthärte bestimmt.

Nach Abschluss des Versuchs wurden die Reaktoren entleert. Von den Kalkablagerungen an den Reaktorwänden und Heizwendeln wurden fotografische Aufnahmen gemacht, um die Wirkung der Inhibitoren auch optisch belegen zu können. Anschließend wurden die Kalkablagerungen von den Reaktorwänden und Heizwendeln getrennt mit verdünnter Essigsäure gelöst. In den Lösungen wurde mittels Atomabsorptionsspektrometrie die Ca- und Mg-Konzentration bestimmt und die Menge der Kalkablagerungen quantifiziert. Aus den Werten der Kalkablagerungen des Inhibitorversuchs und den Werten der Kalkablagerungen des Referenzversuchs wurde der Wirksamkeitsfaktor f_w gemäß dem DVGW-Arbeitsblatt W 512 für den jeweiligen Inhibitor berechnet.

$$\text{Wirksamkeitsfaktor, } f_w = \frac{M(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)_{\text{Referenz}} - M(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)_{\text{Magnet}}}{M(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)_{\text{Referenz}}}$$

Die Inhibitoren D und F wurden in weiteren Versuchen in einer Kreislaufwassermischung getestet, die eine Gesamthärte von 150 °dH aufwies und mit 20 mmol/l Natriumhydrogencar-

bonat versetzt war. Beide Inhibitoren wurden jeweils in einer Konzentration von 30 ppm zudosiert.

9.4 Ergebnisse und Bewertung

9.4.1 Statischer Flaschentest

Die Ergebnisse der statischen Tests, bei denen Kreislaufwässer mit unterschiedlicher Gesamthärte (80 °dH, 155 °dH und 280 °dH) eingesetzt wurden, zeigen, dass geeignete Kalkinhibitoren auch bei komplex belasteten Wässern mit hohem Kalkbildungspotential erfolgreich zur Vermeidung von Kalkablagerungen eingesetzt werden können.

In den ersten Testserien wurde verdünntes Kreislaufwasser mit einer Gesamthärte von 80 °dH eingesetzt. In **Abb. 9.-2** ist für die Inhibitoren A, C, E und F die Abhängigkeit der Resthärte von der Inhibitorkonzentration dargestellt. In der Referenzprobe wurde nach Ablauf der Reaktionszeit eine Resthärte von 73 % ermittelt. Durch den Zusatz der Inhibitoren A, E bzw. F erhöhte sich die Resthärte mit zunehmender Inhibitorkonzentration, wobei die maximale Wirksamkeit mit Resthärten zwischen 96 % und 98 % bei einer Konzentration von 30 ppm erreicht wurde. Bei diesen drei Produkten handelt es sich um Inhibitoren auf Phosphonsäure- bzw. Phosphonatbasis. Im Vergleich dazu stieg bei Einsatz von Inhibitor C, einem Polyasparaginsäurepräparat, die Resthärte nur auf 82 % bis 86 %. Bei diesem Produkt war keine signifikante Änderung der Resthärte in Abhängigkeit von der Zugabe-Konzentration erkennbar.

Abb. 9.-3 zeigt die Abhängigkeit der Resthärte von der Inhibitorkonzentration für die Inhibitoren B, D, G und H. Die Resthärte der Referenzprobe dieser Testserie betrug 75 %. Mit den Inhibitoren B (Gemisch aus Polycarbonsäuren und Phosphonsäuren), D (Gemisch organischer Säuren) und H (Natrium-polyaspartat) wurde eine maximale Resthärte von 90 % bzw. 93 % bei Konzentrationen von 20 ppm, bzw. 30 ppm erreicht. Mit Produkt G (Gemisch von Acrylaten) betrug die maximale Resthärte 88 %.

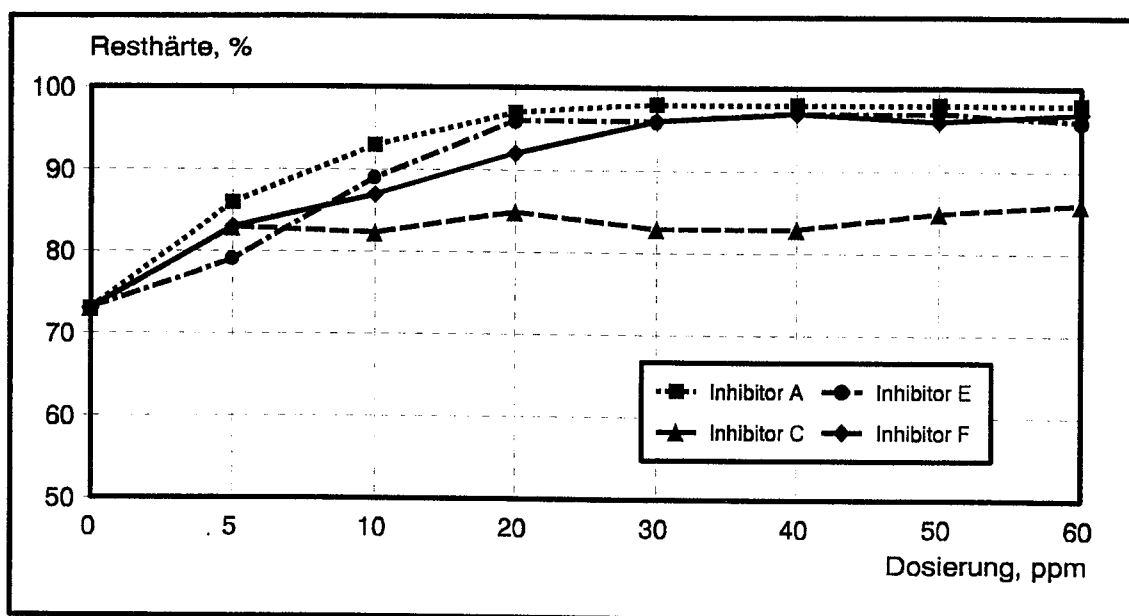


Abb. 9.-2: Resthärte im Kreislaufwasser in Abhängigkeit von der Konzentration des Kalkinhibitors (statischer Test)

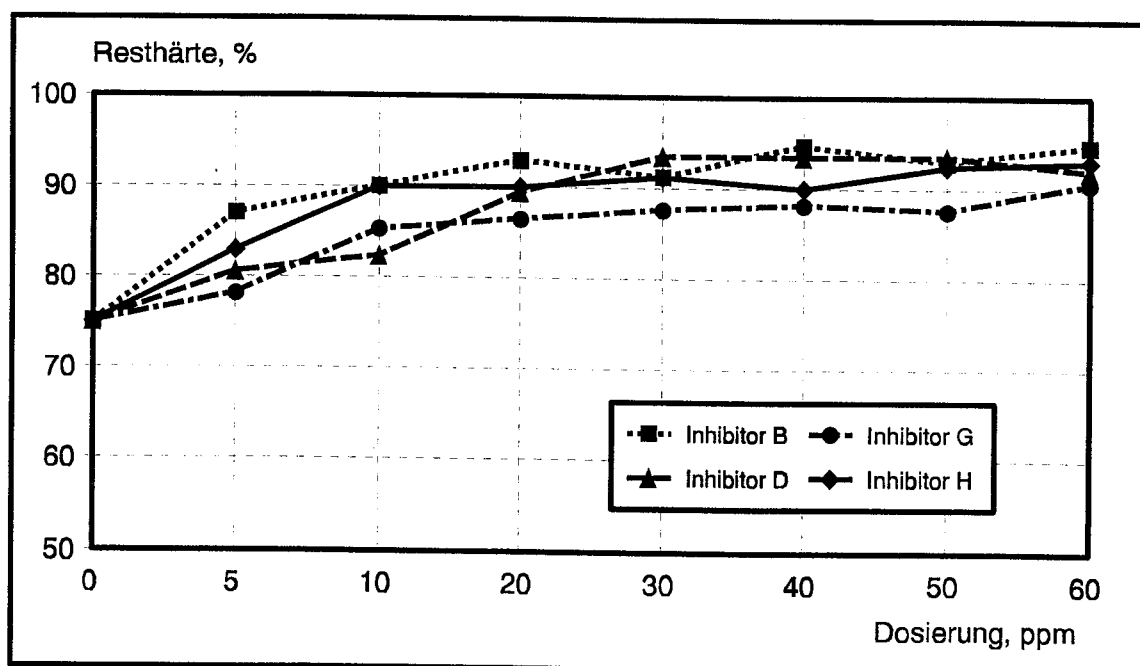


Abb. 9.-3: Resthärte im Kreislaufwasser in Abhängigkeit von der Konzentration des Kalkinhibitors (statischer Test)

Ein Vergleich der maximalen Resthärten aller untersuchten Produkte in **Abb. 9.-4** zeigt, dass im statischen Test mit sechs der acht untersuchten Produkte Resthärten von mindestens 90 % erzielt werden konnten, wobei drei Inhibitoren auf Phosphonsäure- bzw. Phosphonatbasis (A, E, F) mit Resthärten von > 95% am besten abschnitten.

Für die statischen Tests mit Kreislaufwasser höherer Gesamthärte (155 °dH und 280 °dH) wurde Inhibitor A eingesetzt. In **Abb. 9.-5** ist der Verlauf der Resthärte in Abhängigkeit von der Inhibitorkonzentration für Kreislaufwasser von 80 °dH, 155 °dH und 280 °dH gegenübergestellt. Im Vergleich zur Resthärte von 98 %, die mit Kreislaufwasser von 80 °dH bei einer Inhibitorkonzentration von 30 ppm erzielt wurde, verringerte sich die Resthärte beim Einsatz von Kreislaufwasser mit 155 °dH und 280 °dH % auf 92% bzw. 93 %. Die Referenzwerte der unbehandelten Kreislaufwässer von 150 °dH und 280 °dH lagen mit 76 % bzw. 77 % Resthärte etwas über dem Referenzwert von 73 % des unbehandelten Kreislaufwassers von 80 °dH.

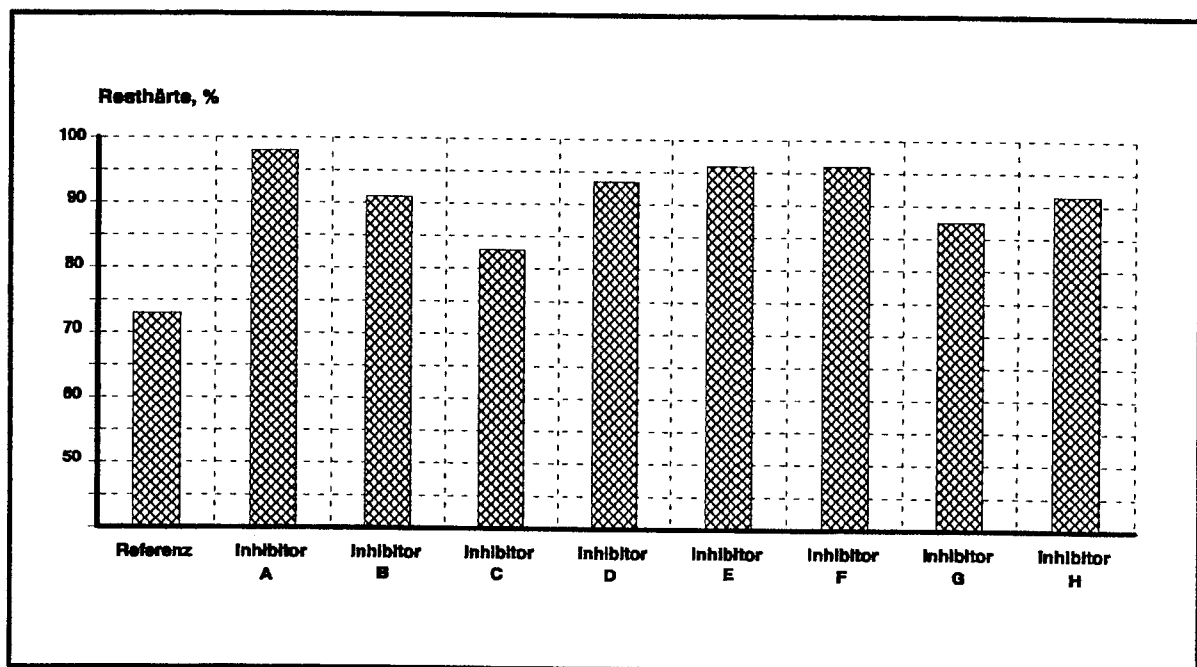


Abb. 9.-4: Vergleich der Resthärte bei Einsatz verschiedener Kalkinhibitoren (statischer Test)

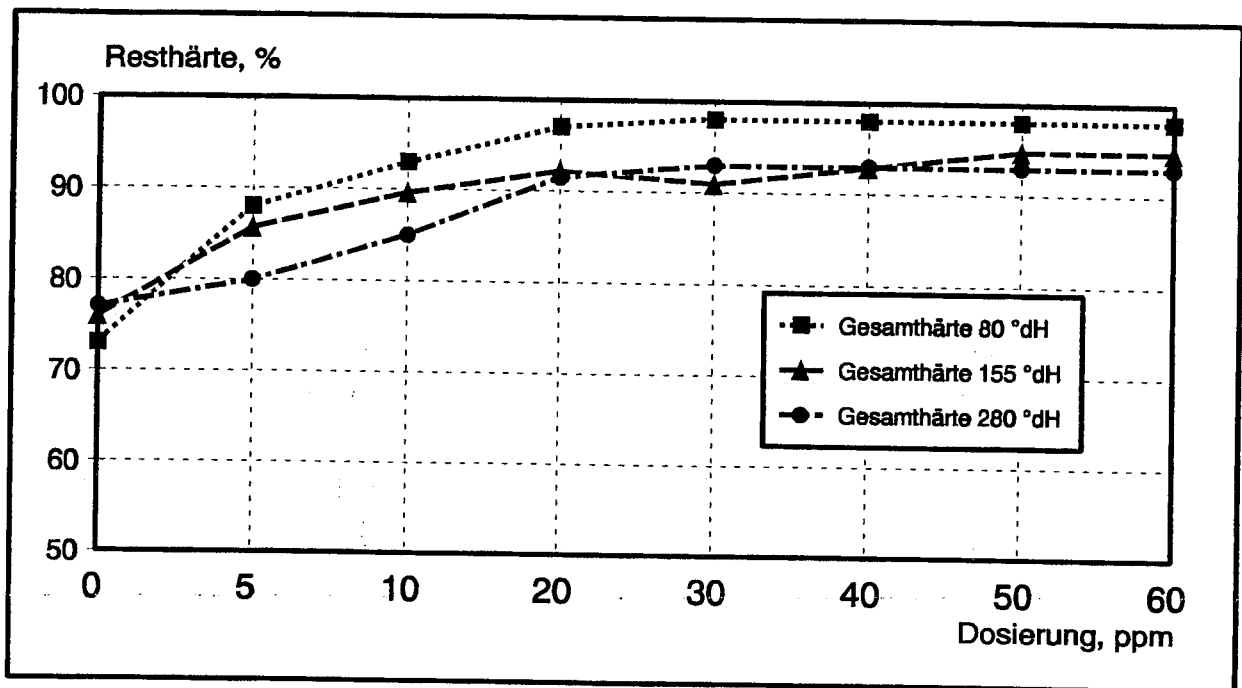


Abb. 9.5: Abhängigkeit der Resthärte bei Einsatz von Inhibitor A von der Gesamthärte des Testwassers (statischer Test)

9.4.2 Dynamischer Reaktortest

Im dynamischen Reaktortest wurden die Inhibitoren A, D, E, F, G und H untersucht. Für die Untersuchungen wurde Kreislaufwasser mit einer Gesamthärte zwischen 70 °dH und 80 °dH eingesetzt. Das entspricht einer Calciumbelastung von 497 mg/l bis 568 mg/l (1 °dH = 7,1 mg Ca/l). Magnesium, das bei Bestimmung der Gesamthärte durch Titration mit EDTA miterfasst wird, wurde bei der Umrechnung nicht berücksichtigt, da die Magnesiumkonzentration im Vergleich zur Calciumkonzentration sehr gering war (Ca:Mg = 100:1). Die Calciumfrachten der Versuchsreaktoren, die sich aus der Calciumbelastung des Kreislaufwassers, dem Durchsatzvolumen, und der Versuchsdauer (302 h bis 309 h) ergeben, lagen im Bereich zwischen 80 g Ca und 104 g Ca, was einer theoretischen Calciumcarbonatfracht von 200 g bis 260 g entspricht. Die Werte der Calciumcarbonatfrachten der Versuchsreaktoren dienen als Bezugswerte für die Berechnung der prozentualen Anteile der Kalkablagerungen im Reaktor. Die Versuchsparameter und die ermittelten Kalkablagerungen für die Versuche mit Kreislaufwasser von 70 °dH bis 80 °dH sind in den Tab. 9.-2, 9.-3 und 9.-4 zusammengefasst.

**Tab. 9.-2: Versuchsparameter und Kalkfällung in Kreislaufwasser (80 °dH)
bei Einsatz der Verkrustungsinhibitoren A und E**

Parameter	Einheit	Referenz- versuch	Inhibitor A	Inhibitor E
Versuchsdauer	h	309	309	309
Durchsatz	ml/h	570	575	570
Gesamthärte im Reaktorzulauf	°dH	81	83	82
Gesamthärte im Reaktorablauf	°dH	59	81	80
Resthärte	%	73	98	98
Kalkfracht	g	255	263	258
Ablagerungen, bezogen auf Kalkfracht:				
Reaktorwand + Rührelement	%	20,4	0,6	1,0
Heizwendel	%	2,2	0,02	0,03
Summe der Ablagerungen	%	22,6	0,62	1,03
Wirksamkeitsfaktor, f_w			0,97	0,96

**Tab. 9.-3: Versuchsparameter und Kalkfällung in Kreislaufwasser (70 °dH)
bei Einsatz der Verkrustungsinhibitoren D und F**

Parameter	Einheit	Referenz- versuch	Inhibitor D	Inhibitor F
Versuchsdauer	h	302	302	302
Durchsatz	ml/h	550	510	520
Gesamthärte im Reaktorzulauf	°dH	70	71	71
Gesamthärte im Reaktorablauf	°dH	49	69	67
Resthärte	%	70	97	94
Kalkfracht	g	208	195	199
Ablagerungen, bezogen auf Kalkfracht:				
Reaktorwand + Rührelement	%	24,2	1,46	1,64
Heizwendel	%	3,6	0,04	0,09
Summe der Ablagerungen	%	27,8	1,5	1,75
Wirksamkeitsfaktor, f_w			0,95	0,94

Tab. 9.4: Versuchsparameter und Kalkfällung in Kreislaufwasser (75 °dH) bei Einsatz der Verkrustungsinhibitoren G und H

Parameter	Einheit	Referenz- versuch	Inhibitor G	Inhibitor H
Versuchsdauer	h	306	306	306
Durchsatz	ml/h	570	580	580
Gesamthärte im Reaktorzulauf	°dH	73	74	74
Gesamthärte im Reaktorablauf	°dH	57	66	62
Resthärte	%	78	89	84
Kalkfracht	g	227	235	235
Ablagerungen, bezogen auf Kalkfracht:				
Reaktorwand + Rührelement	%	19,5	13,3	13,7
Heizwendel	%	2,8	0,4	1,1
Summe der Ablagerungen	%	22,3	13,7	14,8
Wirksamkeitsfaktor, f_w			0,42	0,37

Der Einsatz von Verkrustungsinhibitoren führte zu einer sehr deutlichen Verringerung der Kalkablagerungen. Durch den Zusatz der Inhibitoren A, D, E bzw. F, also Produkte auf Phosphonsäure- bzw. Phosphonatbasis, konnte die Gesamtmenge der Kalkablagerungen im Versuchsreaktor im Vergleich zum Referenzversuch von 24,2 % der Calciumcarbonatfracht auf Werte zwischen 0,62 % und 1,73 % der Calciumcarbonatfracht reduziert werden. (**Abb. 9.-6**) Das entspricht einer Verringerung der Kalkablagerungen um 93 % bis 97 %. Dagegen konnten mit dem Einsatz der Inhibitoren G (Gemisch von Acrylaten) und H (Polyasparaginsäure) die Kalkablagerungen im Versuchsreaktor nur um 42 % bzw. 37 % verringert werden.

In **Abb. 9.7** ist die Gesamtmenge der Ablagerungen aufgeschlüsselt in Kalkablagerungen an der Reaktorwand und Kalkablagerungen an der Wärmeübergangsfläche. Die deutliche Verringerung der Kalkablagerungen durch die Inhibitoren A, D, E und F war vor allem bei den Heizwendeln auch visuell zu erkennen. Nach mehr als 300 h Versuchsdauer war die Menge der Kalkablagerungen so gering, dass der blanke Edelstahl der Heizwendel sichtbar blieb. Dieses Ergebnis ist in den **Photos** im Anhang dokumentiert und mit dem Photo der Heizwendel aus einem Referenzversuch verglichen. In den **Abb. 9.-6** und **9.-7** ist als Referenzwert jeweils der Mittelwert aus den entsprechenden Referenzversuchen angegeben.

Während der Versuche war zu beobachten, dass sich beim Einsatz der Inhibitoren E, G und H Mikroflocken im Kreislaufwasser bildeten, was dazu führte, dass sich an den Reaktorwänden eine Mischung aus Kalk und geflockten Feststoffen ablagerte.

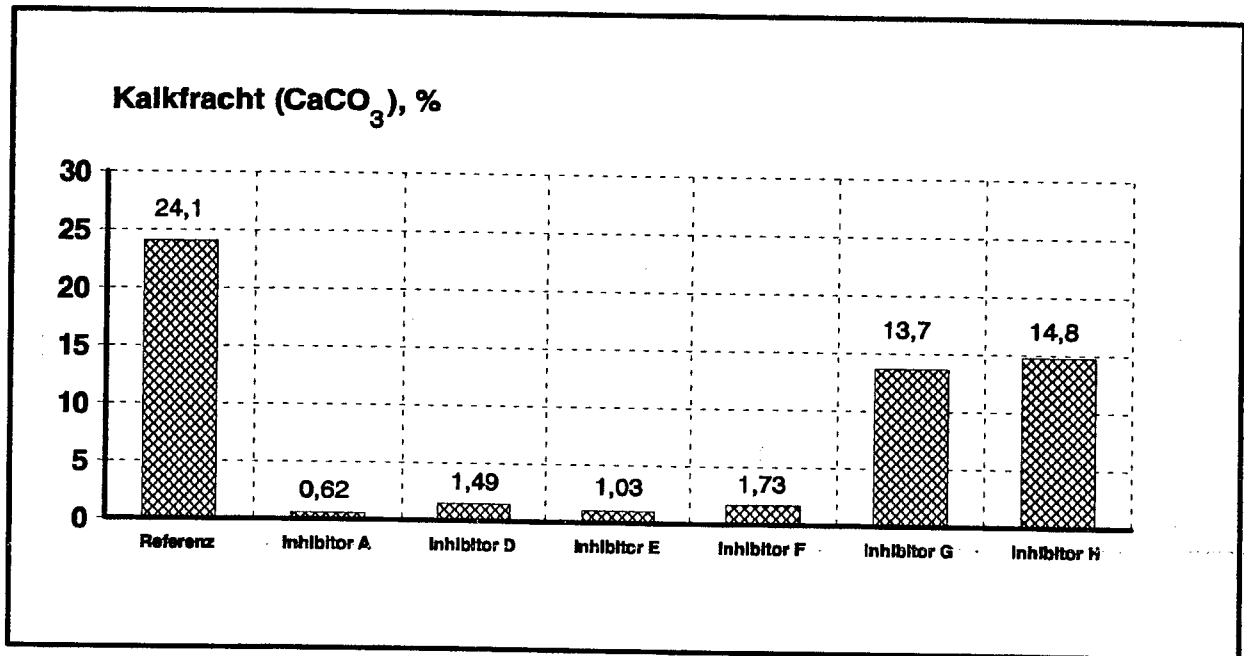


Abb. 9.-6: Kalkablagerungen (gesamt) im Versuchsreaktor, bezogen auf die theoretische Kalkfracht, bei Einsatz verschiedener Kalkinhibitoren (kontinuierlicher Test)

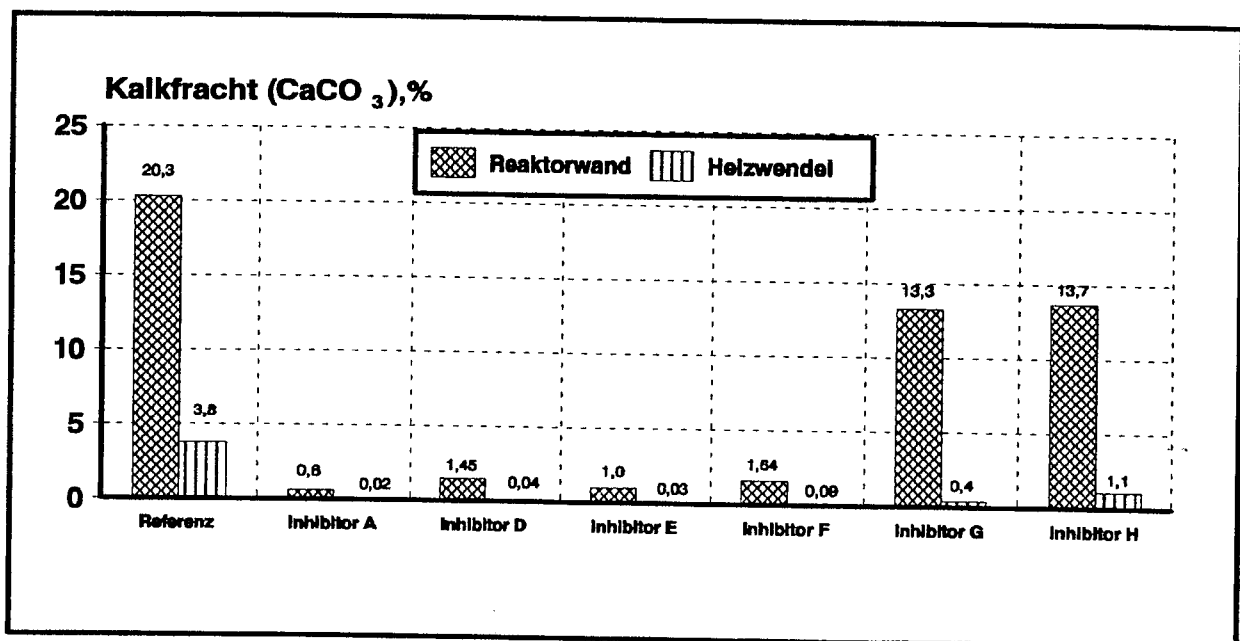


Abb. 9.-7: Prozentualer Anteil der Kalkablagerungen auf Reaktorwand und Heizwendel, bezogen auf die Kalkfracht

Die Wirksamkeitsfaktoren f_w , die gemäß dem DVGW-Arbeitsblatt W 512 für die einzelnen Inhibitoren ermittelt wurden, bewegten sich zwischen 0,93 und 0,97. Lediglich für die Produkte G und H errechneten sich Wirksamkeitsfaktoren von 0,42 bzw. 0,37. Zum Vergleich ist in Abb. 9.-8 der Wirksamkeitsfaktor, der bei der Magnetbehandlung von Leitungswasser ermittelt wurde, mit dargestellt. Nach den Beurteilungsrichtlinien des DVGW sind die Kalkinhi-

bitoren A, D, E und F im Unterschied zur Magnetbehandlung als „sehr gut geeignet“ einzustufen.

Die während der dynamischen Reaktorversuche ermittelten Werte für die Resthärte stimmen mit den Resthärten, die im statischen Test für die entsprechenden Produkte festgestellt wurden, nahezu überein, obwohl die Reaktionszeit im Reaktorversuch mit etwa 14 h wesentlich kürzer war, als die Reaktionszeit beim statischen Flaschentest (24 h). Die Werte für die Resthärte der untersuchten Inhibitoren im kontinuierlichen Test und im statischen Test sind in **Abb. 9.9** gegenübergestellt.

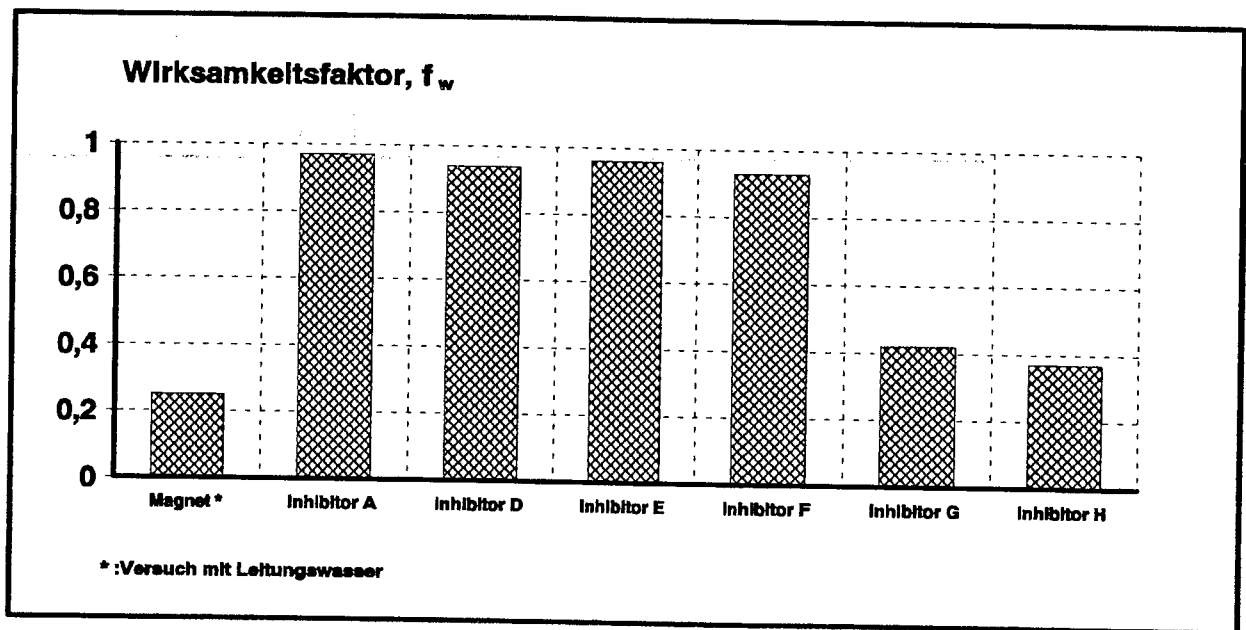


Abb. 9.-8: Vergleich der Wirksamkeitsfaktoren f_w verschiedener Kalkinhibitoren

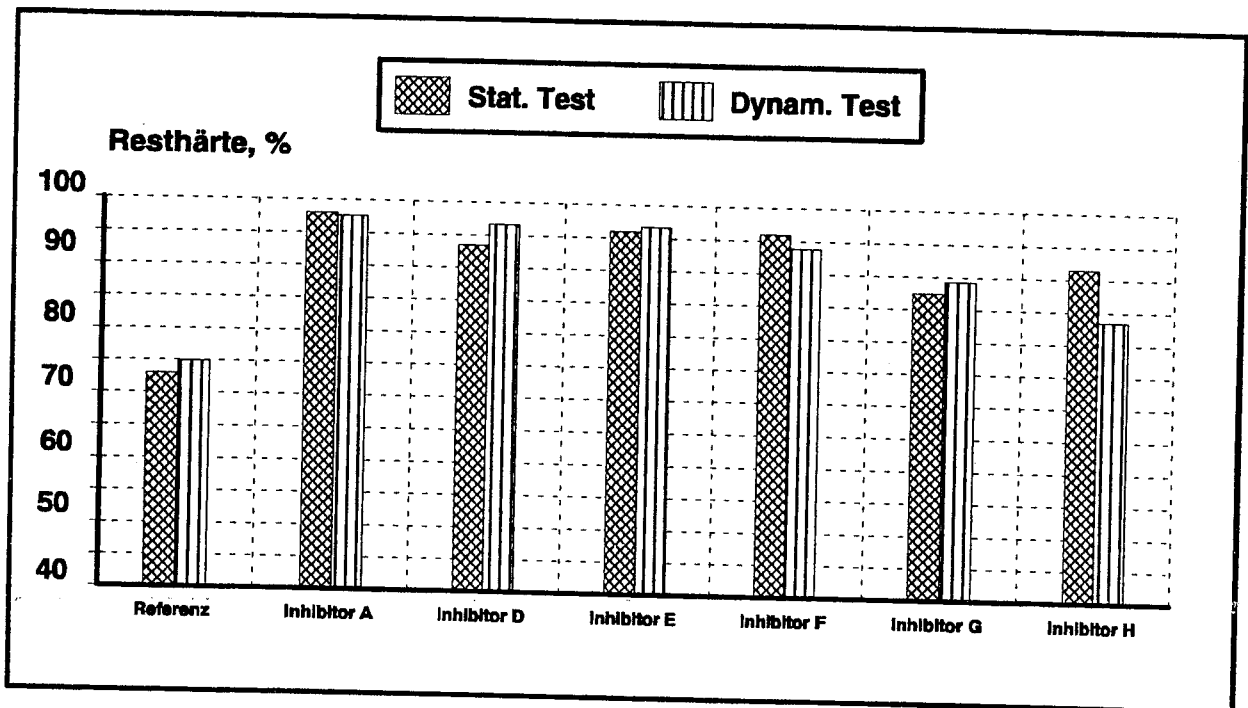


Abb. 9.9: Vergleich der Resthärten beim Einsatz von Kalkinhibitoren im statischen Flaschentest und im dynamischen Reaktortest

Für die Versuche mit Kreislaufwasser höherer Gesamthärte (155 °dH) wurden die Inhibitoren D und F eingesetzt. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus den Versuchen mit Kreislaufwasser mit einem Härtebereich von 70 °dH bis 80 °dH verringerten sich die Werte für die Wirksamkeitsfaktoren auf 0,87 bzw. 0,8 bzw. die der Resthärte auf 93,7 % bzw. 91,7 % (Abb. 9.-10 und 9.-11).

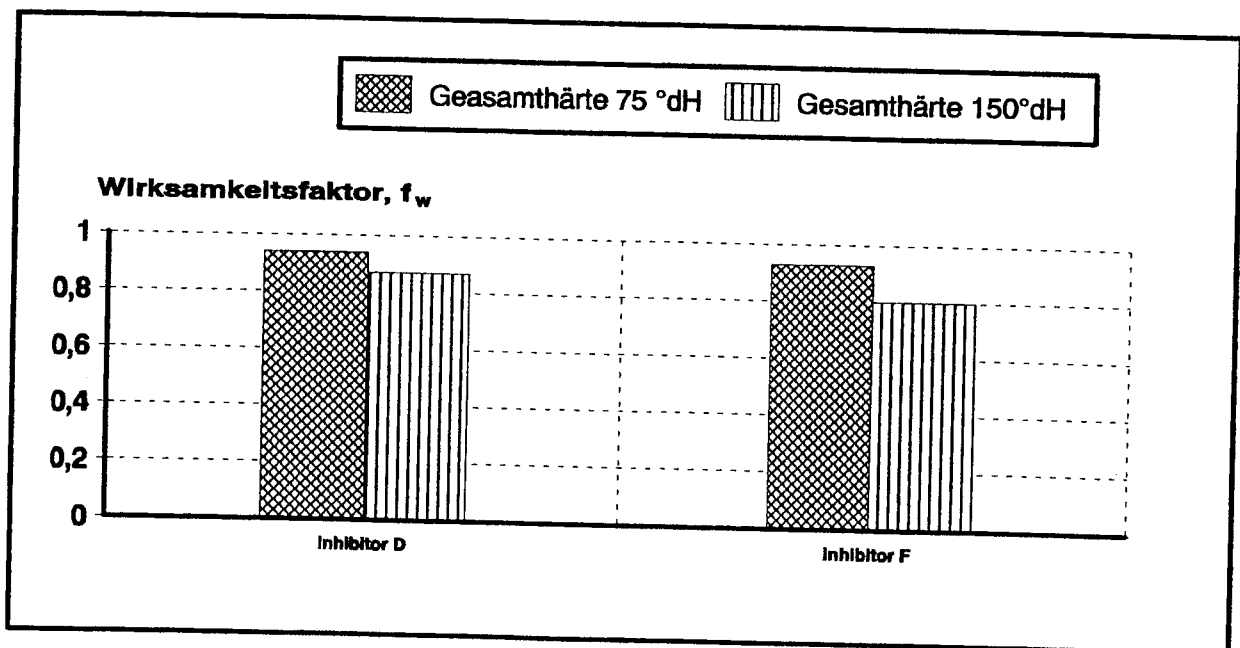


Abb. 9.-10: Abhängigkeit des Wirksamkeitsfaktors f_w von der Gesamthärte des Kreislaufwassers

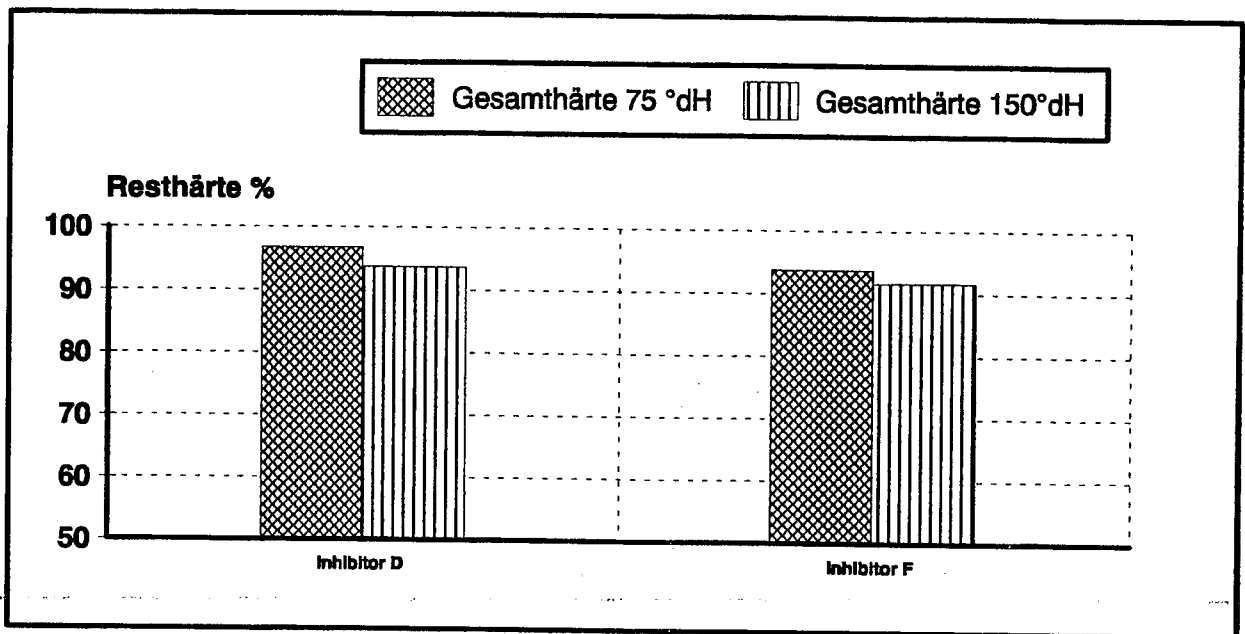


Abb. 9.-11: Abhängigkeit der Resthärte von der Gesamthärte des Kreislaufwassers

Die **Bilder 5 bis 7** im Anhang belegen die Eignung von Inhibitoren zur Vermeidung von Kalkablagerungen. Im Gegensatz zu den ohne Inhibitorzusatz durchgeführten Referenzversuchen sind bei den mit Inhibitoren versehenen Kreislaufwässern keine bzw. nur sehr geringe Kalkablagerungen an den Heizwendeln der Versuchsreaktoren zu erkennen. Dies trifft auch für Kreislaufwässer mit der maximal eingestellten Gesamthärte von 155 °dH zu (**Bild 8 – 10**). Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Kalkausfällungen an den Reaktorwänden zeigen die amorphe Kristallstruktur der Verkrustungen (**Bild 11 und 12**).

9.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die in Laborversuchen erzielten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass der Einsatz von Inhibitoren zur Behandlung von Kreislaufwasser bzw. Kreislaufwasserteilströmen die Kalkablagerungen an wasserführenden Anlagenteilen erheblich vermindern kann. Die dazu benötigten Inhibitormengen liegen in einem Bereich von 20 bis 30 g pro m³ Kreislaufwasser. Von den Anbietern werden Inhibitorkosten von 5 bis 10 DM/kg genannt. Demnach würden sich spezifische Kosten zwischen 0,10 DM und 0,30 DM pro m³ Kreislaufwasser ergeben. Sofern eine Papierfabrik in Erwägung ziehen würde, ihr als Biowasser in die Produktion zurückgeführte gereinigte Abwasser mit Inhibitoren zu behandeln, würden bei einer Biowassermenge von 2000 m³/d jährliche Chemikalienkosten in Höhe von 70.000 DM bis 210.000 DM anfallen. Die Investitionskosten beschränken sich auf Lager- und Dosiervorrichtungen.

Bei der Interpretation der Ergebnissen ist zu berücksichtigen, dass das in den Laborversuchen als Testwasser eingesetzte Kreislaufwasser durch die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat nicht der realen Zusammensetzung eines Kreislaufwassers entsprach. Mit dieser

Maßnahme sollte das Kalkbildungspotential erhöht werden (Übersättigung), um den Kristallisationsprozess im Hinblick auf die Versuchsdauer zu beschleunigen. Es ist deshalb zu erwarten, dass bei Einsatz der Inhibitoren in realem Kreislaufwasser die Ergebnisse, vor allem auch im Hinblick auf die Dosierung, eher noch günstiger ausfallen.

Großen Einfluss auf die Wirksamkeit von Verkrustungsinhibitoren haben neben den Wasserinhaltsstoffen auch die Temperatur und die Strömungsverhältnisse im Wasserkreislauf. Es ist deshalb unverzichtbar, nach der Durchführung von Laborversuchen die Dosierung der geeignet erscheinenden Inhibitoren „vor Ort“ zu optimieren. Diese Versuche sollten über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden, um festzustellen, ob die Wirksamkeit anderer chemischer Hilfsstoffe negativ beeinflusst wird.

10. Eindampfungsverfahren zur Calcium-Elimination

10.1 Grundlagen

Die Eindampfung ist ein thermisches Trennverfahren zur Separation einzelner Stoffkomponenten unterschiedlicher Flüchtigkeit aus Gemischen, Lösungen oder Suspensionen. Der Siedepunkt hängt von der Stoffzusammensetzung und dem gewählten Eindampfdruck ab. Durch Druckverminderung während des Eindampfvorganges wird eine deutliche Siedepunktniedrigung erreicht, die den Energiebedarf verringert. Gute Energieeinsparmöglichkeiten ergeben sich auch durch mehrstufige Eindampfung: Bei mehrfacher Nutzung des einmal erzeugten Wasserdampfs kann der Dampfbedarf pro Tonne verdampften Wassers drastisch gesenkt werden. Die Dampf-Verbräuche einer ein-, zwei- oder mehrstufigen Anlage verhalten sich theoretisch wie 1:0,5; 1:0,33 usw. (**Abb. 10.-1**). Der gleiche Wiederverwendungseffekt lässt sich durch mechanische Brüdenverdichtung erreichen. Dabei wird die in den Brüden enthaltene Energie durch Kondensation zurückgewonnen und kann erneut genutzt werden.

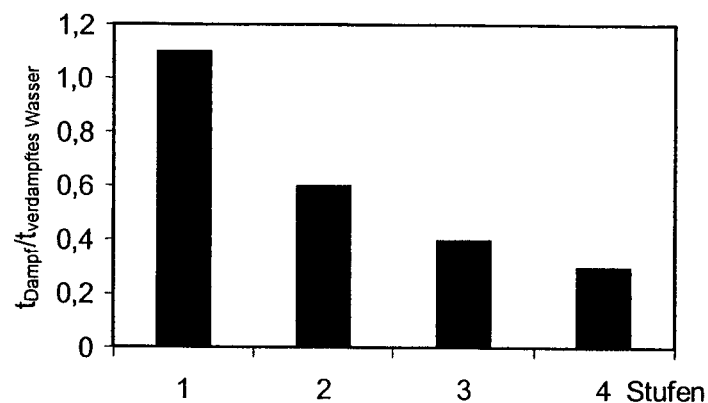


Abb. 10.-1: Abhängigkeit des Dampfbedarfs von der Anzahl der Verdampferstufen

Verdampfer sind Wärmetauscher, die nach dem Gleich- oder Gegenstromprinzip arbeiten. Verdampfer werden im Gegensatz zu Wärmetauschern senkrecht aufgestellt, um den sog. Thermosiphoneffekt auszunutzen. Dieser bewirkt eine temperaturabhängige Flüssigkeits- und Dampfströmung, wodurch das Wasser erhitzt und verdampft wird und nach oben steigt. Ein Teil des Dampfes wird abgesaugt, der andere kühlt sich ab, kondensiert wieder und fällt nach unten. Der Verdampfungs- und Kondensationskreislauf wird somit dauerhaft aufrechterhalten. Nach diesem Prinzip arbeiten der Großteil der Verdampfer.

Verdampfer lassen sich einteilen in:

- Dünnschichtverdampfer (Fallfilm-, Kletterverdampfer)
- Umlaufverdampfer
- Zwangsumlaufverdampfer
- Plattenverdampfer
- Wirbelschichtverdampfer
- IR-Strahlungsverdampfer.

Im Bereich der Papierindustrie werden bei der Zellstofferzeugung sechs- bis siebenstufige Eindampfungsanlagen in der Regel nach dem Fallstromprinzip (z.B. Ahlstrom-Verdampfer) mit integrierter Kondensatreinigung für die Schwarzlaugeneindampfung verwendet. Dieser Verdampfertyp wird ebenso wie Dünnschichtverdampferarten auch für Anwendungen im Bereich der Holzstofferzeugung und der Papierproduktion favorisiert.

10.2 Versuchsmethoden

Es wurden mehrstufige diskontinuierliche und zweistufige kontinuierliche Eindampfversuche durchgeführt. Die Untersuchung der Brüdenkondensate erfolgte nach den aktuell gültigen DIN-Verfahren. Calcium wurde nach DIN 38406 E3-3, Chlorid und Sulfat nach DIN 38405 D1-3 und DIN 38405 D5-2 untersucht.

Im Hinblick auf die Rückhaltung von Calcium bei der Eindampfung wurde ein Klarfiltrat eines Waschwassers aus der TMP-Erzeugung unter systematisch variierten Betriebsbedingungen (Eindampfdruck p_B , Temperaturgradient δT) untersucht. Die Charakterisierung dieser Probe ist in Tab. 10.-1 wiedergegeben.

Tab. 10.-1: Charakterisierung des untersuchten Teilstroms

Proben-Nr.	P5
Probe	Klarfiltrat WW aus der TMP-Erzeugung
CSB (mg/l)	3127
TOC (mg/l)	825
pH	5,6
Leitfähigkeit ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1900
Chlorid (mg/l)	53
Sulfat (mg/l)	900
Calcium (mg/l)	163
org. S. (mg/l)	147
Trockenrückstand TS (g/l)	3,3
Asche _{TS} (g/l)	1,5
Heizwert H_{uTS} (J/l)	8922
abfiltrierbare Feststoffe abf. St. (g/l)	0,06
Asche _{abf. St.} (g/l)	0,01

10.3 Versuchsergebnisse und Bewertung

Die Brüdenkondensate der unter verschiedenen Betriebsbedingungen unternommenen mehrstufigen diskontinuierlichen Eindampfversuche (Tab. 10.-2) enthalten keine bzw. nur noch minimal nachweisbare Anteile anorganischer Inhaltsstoffe (Calcium, Chlorid, Sulfat).

Tab. 10.-2: Calcium-Gehalte in den Brüdenkondensaten B1-B5 der mehrstufig diskontinuierlichen Eindampfversuche

Versuchsbedingungen	Ca ²⁺ -Konzentration (mg/l)					
	Rohprobe P5	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
p _B = 400 mbar δT = 10 K	163	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
p _B = 250 mbar δT = 10 K	163	5,4	7,1	< 5	< 5	< 5
p _B = 100 mbar δT = 10 K	163	9,5	< 5	< 5	5,0	< 5
p _B = 400 mbar δT = 20 K	163	< 5	7,1	< 5	< 5	< 5
p _B = 250 mbar δT = 20 K	163	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
p _B = 100 mbar δT = 20 K	163	7,5	< 5	< 5	< 5	< 5
p _B = 400 mbar δT = 5 K	163	< 5	< 5	7,3	< 5	21
p _B = 250 mbar δT = 5 K	163	6,4	< 5	5,2	< 5	< 5
p _B = 100 mbar δT = 5 K	163	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5

B: Brüdenkondensat

Auch bei den zweistufig-kontinuierlichen Versuchen ist die Elimination der Salzfracht größer als 99 % bzw. 96 % für Calcium, wie der Verlauf verschiedener Parameter bzw. deren Rückhaltung in den jeweiligen Stufen zeigt (Abb. 10.-2).

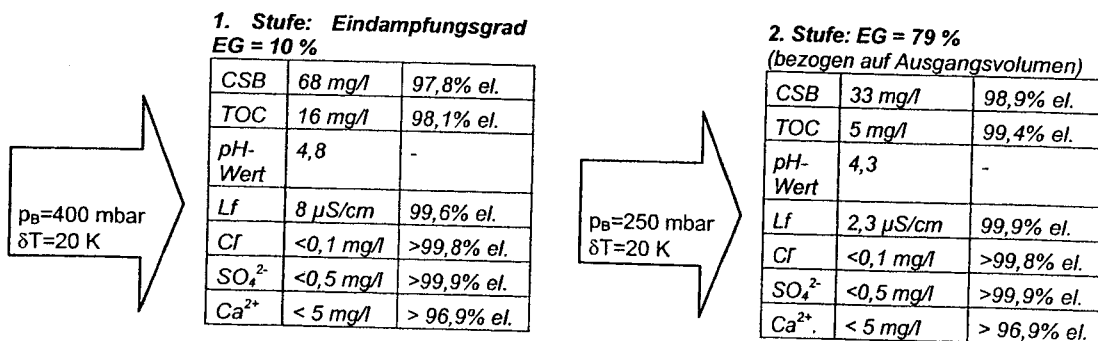


Abb. 10.-2: Rückhalteraten verschiedener Parameter bei zweistufig-kontinuierlicher Eindampfung

Eine allgemeine Beurteilung der Qualität der erhaltenen Brüdenkondensate führt zu folgenden Aussagen:

- Alle Kondensate sind klar, feststofffrei sowie farblos.

- Niederschläge wurden in keiner Brüdenfraktion gefunden.
- Die geringe Belastung der Brüden mit organischen und anorganischen Inhaltsstoffen gestattet eine Wiederverwendung im Wasserkreislaufsystem von Papierfabriken auch an empfindlichen Verbrauchern.

Erwähnenswerte Unterschiede in der Qualität der erhaltenen Brüden sind für die untersuchten Kreislaufwässer aus Papierproduktionen verschiedener Sortenbereiche nicht feststellbar.

10.4 Vermeiden und Beseitigung von Verkrustungen auf den Verdampfern

Während des Eindampfvorganges können schwerlösliche Carbonate und Sulfate an den Heizflächen Verkrustungen bilden. Die Probleme, die bei Überschreitung der Sättigungsgrenze von Salzen auftreten können, wurden im Rahmen der durchgeführten Versuche nicht erfasst. Mit den untersuchten Proben bildeten sich Ablagerungen von faserig-weicher Konsistenz, die im feuchten Zustand leicht zu entfernen sind.

Bei Wässern mit höheren Calcium-Konzentrationen sind dagegen, abhängig vom Eindampfungsgrad, Verkrustungen zu erwarten. Diese führen zu einer Verschlechterung des Eindampfergebnisses und zu einem erhöhten Energieaufwand, da solche Ablagerungen einen wesentlich geringeren Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten besitzen als Metall und so als Isolierung wirken. Für die Vermeidung solcher Probleme stehen mehrere Verfahren zur Verfügung¹²⁾:

pH-Absenkung

Nach Absäuern auf pH-Werte unter 4 liegen Carbonat-Ionen vollständig als Kohlensäure vor und gehen bei der Eindampfung größtenteils in die Gasphase über; CaCO_3 -Ausfällungen werden verhindert. Dieses Verfahren wird z. B. bei Deponiesickerwässern eingesetzt¹³⁾. Zur Absäuerung kommen Salzsäure und Schwefelsäure in Frage. Folge des Säureeinsatzes können – neben den Kosten für die Säure – eine erhöhte Korrosivität und im Falle von Schwefelsäure CaSO_4 -Ausfällungen sein.

Wischer in Dünnschichtverdampfern

In Dünnschichtverdampfer können zur besseren Verteilung der Flüssigkeit und zur Vermeidung von Ablagerungen Wischer eingebaut werden. Diese Wischer drehen sich im Verdampferrohr und tragen so die Stoffe ab, die sich an der Rohrwand anlagern.

Seedingtechnik

Mit der Seedingtechnik will man ebenso verhindern, dass sich die ausfallenden Salze an der Rohrwand anlagern. Dazu werden der Lösung Kristallisationskeime zugegeben. Die Affinität

der Salze zu den Keimen ist dabei größer als zur Rohrwand. Die Kristallisationskeime müssen die gleichen chemischen Eigenschaften besitzen wie die Substanzen, die sich an ihnen anlagern sollen.

Wirbelschichttechnik

Dem einzudampfenden Wasser werden inerte Materialien wie Drahtstücke oder Quarzsand (Wirbelgut) zugegeben, die mit dem Wasser durch die Rohre strömen. Dabei kommt es zu einem mechanischen Abtrag der gebildeten Anlagerungen an der Rohrwand. Die Materialien werden z. B. durch Siebung wieder aus dem Konzentrat zurückgewonnen.

Kunststoff-Oberflächen

Kunststoff-Wärmetauscherelemente neigen weniger zu Anlagerungen als entsprechende Metalloberflächen. Zugleich können sich harte Ablagerungen nach¹⁴⁾ durch eine gewisse Flexibilität der Elemente bis zu einem gewissen Grad wieder ablösen.

Härtestabilisatoren

(vgl. Abschnitt 9)

Welche der Lösungen geeignet sind, Verkrustungen zu vermeiden oder Reinigungszyklen zu verlängern, hängt vom Einzelfall ab (u.a. vorhandene Salzbelastung, organische Belastung, Feststoff-Gehalt, Verdampfertyp). Zu beachten ist, dass Ausfällungen statt zu Verkrustungen zu führen auch im Gegenteil abrasiv wirken und Ablagerungen verhindern können.

10.5 Kosten des Verfahrens

Eine genaue Berechnung der zu veranschlagenden Investitions- und Betriebskosten ist nur für den konkreten Einzelfall nach der Durchführung von Pilotversuchen möglich. Nachvollziehbare Zahlen können erst nach Installation und Erfahrungen im großtechnischen Betrieb angegeben werden, die im Bereich der Papierproduktion bislang nicht vorliegen. So sind die einzelnen Angaben in **Tab. 10.-3** kritisch zu betrachten, da sie praktisch alle – mit Ausnahme der Werte in Spalte I (Deponiesickerwasser) – aus Projektkostenabschätzungen entstammen und das zur Gesamtbeurteilung notwendige Datenmaterial (Zeilen 2 bis 8 in Tab. 10.-3)) in keiner der zitierten Publikationen vollständig vorhanden ist.

Tab. 10.-3: Investitions- und Betriebskosten für Eindampfanlagen im Bereich der Papiererzeugung;

kursive Werte: berechnet aus Angaben der jeweiligen Literatur

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Literatur	-	15)	16)	17)	17)	18)	14)	19)
2	IK gesamt	Mio. DM	6,48	18,14	23,40	34,45	-	3,96	1,11 – 1,82
3	spez. IK	TDM/(m ³ /h)	60	126	204	150	-	79	228 – 365
4	BK	DM/m ³	1,98	3,00	0,71	1,31	0,82	0,96 – 1,20	2,50
5	Wasser- menge	m ³ /d	2600	3460	2750	5500	6000	1200	120
6	Dampfbedarf	t _{Dampf} /t _{Abw}	0,28	0,29	-	-	0,10	0	0
7	Strombedarf	kWh/m ³	-	2	-	-	1,2	8 – 10	10
8	Anzahl Verdampfer- stufen	-	-	3	3(4)	3(4)	10	-	1
9	Randbedingungen	Pfg./kWh	-	5*	4,6	4,6	4,8	12	25
		DM/t _{Dampf}	≤ 7,10	10*	12,40	12,40	6,4	-	-
			Dampfpreis be- rechnet aus 6 und 4	7: nur Pumpen- energie	8: 4 Stufen mit Trockner	8: 4 Stufen mit Trockner		4 = in Abhängig- keit von 7	1: Deponiesi- ckerwasser; 2/3 "

- = keine Angabe; *eigene Annahmen; IK: Investitionskosten; BK: Betriebskosten ohne Kapital- und Personalkosten; Umrechnung: 1 US\$ = 1,80 DM; 1 CAN\$ = 1,30 DM; 1 Fmk = 0,32 DM; ¹⁷⁾enthält weitere Beispiele für 8250 und 11.000 m³/d

Aus einem der PTS aktuell vorliegenden Budgetangebot der Firma Hadwaco ergeben sich für einen Volumenstrom von 55-130 m³/h folgende Rahmendaten und Kosten:

Flächenbedarf ca. 2,5 m²/(m³/h), Strombedarf 10 kWh/m³, kein Dampfbedarf, Investitionskosten 55-60 TDM/(m³/h), Betriebskosten 0,60 DM/m³ (bei einem Strompreis von 4,3 Pf/kWh).

Der erzielbare Eindampfungsgrad hängt stark von der Zusammensetzung des Wasserstroms ab. Das Konzentrat kann durch eine Nacheindickung auf einen Trockengehalt von > 45 % eingedickt werden. Beachtliche Kosten können dann – je nach Zusammensetzung und entsprechendem Verwertungsweg – durch die Verwertung/Entsorgung des Konzentrats entstehen.

10.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Laborversuche zur Vakuum eindampfung (mehrstufig-diskontinuierlich und -kontinuierlich) zeigen, dass Kreislaufwasser- und Abwasserteilströme durch Verfahren der Eindampfung effektiv von Calcium-Ionen und anderen Inhaltsstoffen befreit werden können. Probleme oder Störungen im Eindampfbetrieb durch Ablagerungen oder Krustenbildung können durch verschiedene

Maßnahmen (pH-Einstellung, Wischer, Seedingtechnik, Wirbelschichttechnik, Härtestabilisatoren) vermieden oder gemindert werden. Ein wirtschaftlicher Betrieb von Eindampfverfahren ist nur dann abzusehen, wenn der Bedarf an Heizenergie durch Einbindung überschüssiger Wärmeenergie gedeckt werden kann und sich eine günstige Verwertungsmöglichkeit für die anfallenden Konzentrate eröffnet.

11. Elektrodialyse zur Reduzierung der Calciumbelastung (Literaturauswertung)

11.1 Grundlagen

11.1.1 Verfahrens-Prinzip

T. Graham beschäftigte sich um 1830 mit den Phänomenen der Diffusion und Transfusion von Gasen und kolloidalen Lösungen. Er beobachtete, dass kolloidale Teilchen bestimmte Membranen, die Diaphragmen genannt wurden, nicht passieren können. Im Gegensatz dazu können echt gelöste Teilchen diese Membranen durchwandern. Pergamentpapier und Zellglas beispielsweise zeigen diese Eigenschaften. Graham nannte den Vorgang Dialyse; er gestattet zum Beispiel die vollständige Trennung von gelösten und kolloidal gelösten Stoffen.

Man kann diesen Prozess beschleunigen, indem man zusätzlich ein elektrisches Feld anlegt, wie in **Abb. 11.- 1** gezeigt. Diesen Prozess nennt man Elektrodialyse.

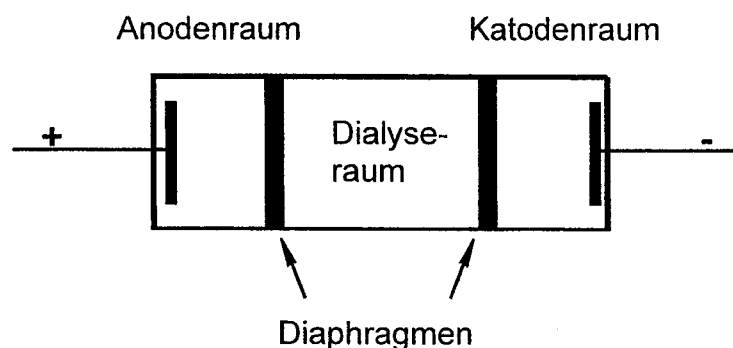


Abb. 11.-1: Elektrodialysator

Die im Dialyseraum vorhandenen Kationen wandern im elektrischen Feld beschleunigt in den Kathodenraum, die Anionen in den Anodenraum. Im Dialyseraum verbleiben das Lösungsmittel und ggf. kolloidal und nicht gelöste Teilchen.

Der Trenneffekt kann weiter verstärkt werden, wenn die Diaphragmen durch semipermeable Membranen ersetzt werden, die positiv und negativ geladene Gruppen gebunden enthalten, also Ionen austauschend wirken. Im elektrischen Feld können Kationen die negativ aufgeladenen Kationenaustauscher-Membranen leicht passieren, die positiv geladenen Anionenaustauscher-Membranen hingegen schlecht. Für die Anionen gelten umgekehrte Verhältnisse (**Abb. 11.-2**).

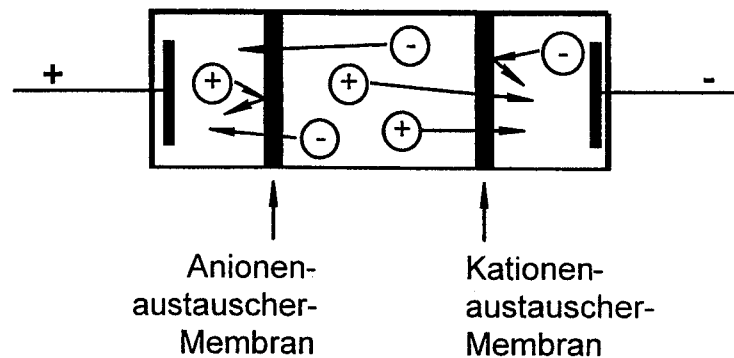


Abb. 11.-2: Grundprinzip der modernen Elektrodialyse

Es kommt bei der gezeigten Anordnung der Elektroden und Membranen zu einer Verarmung von Ionen im mittleren Raum, also zu einer Elimination von gelösten Stoffen. In den Anoden- und Kathodenkammern werden die dort befindlichen Ionen elektrochemisch umgesetzt.

Vertauscht man im gezeigten Beispiel die Membrantypen, dann konzentrieren sich die Ionen in der mittleren Kammer, in den äußeren Kammern hingegen wird der Elektrolyt verdünnt. Bei kaskadenförmiger Anordnung und entsprechend begrenzter Durchströmung können ansehnliche Eliminationsraten erzielt werden.

Neuerdings verwendet man auch bipolare Membranen. Sie bestehen aus 3 Schichten: kationenselektive (=Kationen austauschende) Schicht, wasserhaltige neutrale Schicht, anionenselektive (=Anionen austauschende) Schicht. Beim Anlegen des äußeren elektrischen Felds wandern die H^+ -Ionen, die infolge der Eigendissoziation des Wassers stets vorhanden sind, durch die kationenselektive Membran in Richtung Kathode, die OH^- -Ionen durch die anionenselektive Membran in Richtung Anode.

11.1.2 Elektrochemische Grundlagen

In Laborversuchen wurde gezeigt, dass mit steigenden Stromdichten höhere Aufkonzentrationen und Transportzahlen (Stoffumsätze) erzielt werden, da die Ionen-Migration in Richtung Konzentratkammer der Stromdichte direkt proportional ist²⁰⁾. Bei steigender Stromdichte nimmt aber auch unerwünschter Co-Ionentransport zu, so dass die Strom-Ausbeute sinkt. Bei genügender Stromdichte erzielt man Aufkonzentrierungen, die erheblich über der Festladungskonzentration (= Konzentration der fest gebundenen geladenen Gruppen in der Membran) liegen können.

Unterschreitet allerdings die Elektrolyt-Konzentration in der Diluatkammer die Eigendissoziation des Wassers (10^{-7} mol/l), dann tritt Wasserspaltung an der Membran auf, wobei H^+ - und OH^- -Ionen erzeugt und in entgegengesetzte Richtungen abtransportiert werden. Dies kann zu pH-Wert-Verschiebungen und Ausfällungen führen, die unerwünscht sind. Die Grenzstromdichte muss mangels zuverlässiger Modelle experimentell ermittelt werden.

11.2 Anwendungsmöglichkeiten

11.2.1 Abwasserbehandlung

Bereits vor mehr als 30 Jahren wurden Pilotanlagen zur Reinigung von kommunalem Abwasser betrieben²¹⁾. Offenbar waren die Erfolge aber nur mäßig, da man das Verfahren nicht in der kommunalen Abwasserreinigung findet.

In einem neueren Übersichtsartikel von Jaakko Pöyry-Mitarbeitern²²⁾ wird angesprochen, dass Elektrodialyse auch zur Entfärbung von Bleichereiabwässern aus dem Kraftprozess eingesetzt werden kann; genauere Angaben werden nicht gemacht.

J. Landfors²³⁾, Mitarbeiter von Eka Nobel AB, Sundsvall, hält ein Patent, das die Entsalzung von Teilströmen und Gesamtabwasser aus der Bleiche von Sulfatzellstoff beansprucht. Das Verfahren beruht darauf, dass die Abwässer zunächst durch Eindampfung aufkonzentriert werden, dann organische Stoffe darin durch Ansäuern mit Schwefelsäure ausgefällt und abgetrennt werden und die verbleibende Lösung entsalzt wird. Die ausgefällten Stoffe, die nur wenig Salz enthalten, können in den Chemikalienrückgewinnungsprozess eingespeist werden. Die Entsalzung erfolgt in einem Elektrodialysekammer-Stapel, der abwechselnd mit kationen- und anionensensitiven Membranen bestückt ist. Die Stromdichte liegt bei 500 A/m^2 .

11.2.2 Chemische Industrie

In der chemischen Industrie stellt die Chloralkali-Elektrolyse das bedeutendste Einsatzgebiet dar. Sie basiert auf der Summen-Reaktionsgleichung



In früheren Jahren waren die beiden Reaktionskammern durch ein mikroporöses Diaphragma getrennt. In der Anodenkammer entsteht aus Chlorid Chlor, in der Kathodenkammer Natronlauge. Dabei ist die Natronlauge durch Natriumchlorid, das nicht umgesetzt wurde, verunreinigt. Heute trennt man die Reaktionskammern durch eine kationenselektive Membran. In der Anodenkammer befindet sich die Natriumchloridlösung, in der Kathodenkammer Wasser. Durch die kationensensitive Membran können nur die Natriumionen in die Kathodenkammer

wandern, wo sie nach Entladung zu Natronlauge reagieren. Da die Chloridionen nicht die Membran passieren können, ist die Natronlauge NaCl-frei. Die Membran muss beständig gegen Natronlauge sein.

Die PEM-Elektrolyse (Polymer-Elektrolyt-Membran) und ihre Umkehrung, die Brennstoffzelle, verwenden zur Trennung der Elektrodenräume ebenfalls kationensensitive Membranen, durch die nur die Protonen wandern können. In beiden Anwendungen werden poröse Elektroden eingesetzt. Kritisch ist bei diesen Anwendungen die Beständigkeit der Membran gegenüber oxidierendem Angriff an der Sauerstoff bildenden bzw. aufnehmenden Elektrode.

Zur Entsalzung, Salzgemischtrennung und Salzspaltung wird die Elektrodialyse vielfach in der chemischen und biochemischen Produktion eingesetzt. Beispielsweise lassen sich im Dreikammersystem Lösungen von nichtionogenen Stoffen entsalzen, Natriumsulfat und Natriumchlorid in Lösung voneinander trennen oder - mit bipolaren Membranen - eine Natriumsulfatlösung in Natronlauge und Schwefelsäure spalten²⁴⁾.

Praktische Anwendungsmöglichkeiten findet man weiter in der Säuren- und Laugenwäsche. Beispielsweise kann Dimethylisopropylamin aus dem Waschwasser einer Säurewäsche zurückgewonnen werden. Das Amin wird als Katalysator bei der Herstellung von Gusskernen für die Leichtmetallgießerei eingesetzt und muss aus der Abluft entfernt werden.

Ebenfalls rückgewonnen werden kann Natronlauge in der Rauchgaswäsche einer Müllverbrennung, in der es zur Abtrennung von SO₂ eingesetzt wird. Damit wird eine vollständige Kreislaufführung des NaOH möglich. Beide Verfahren wurden bereits im Technikumsmaßstab erprobt.

In der chemischen Produktion von Glykolsäure wird die Elektrodialyse zur Entsalzung eingesetzt. Die Substanz wird in hochreiner Form in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie benötigt²⁵⁾.

11.2.3 Zellstoff- und Papierindustrie

Die Chancen der Elektrodialyse zur Abtrennung und Rückgewinnung von Chemikalien wurden schon vor mehr als 30 Jahren erkannt. Bereits 1965 berichten Dubey et al.²⁶⁾, dass durch Elektrodialyse die eingesetzte Natrium-, Magnesium-, Calcium- oder Ammonium-Base aus dem Sulfitaufschluss vollständig zurückgewonnen werden kann. Dies wurde von Collins et al.²⁷⁾ für das Natriumsulfitverfahren bestätigt.

1977 publizierten russische Autoren²⁸⁾ über den Einsatz der Elektrodialyse zur Chemikalienrückgewinnung im Sulfatverfahren. Paleologou et al.²⁹⁾ wandten bipolare Membranen an, um Natriumsulfat, das als unerwünschtes Nebenprodukt der Chlordioxid-Synthese anfällt, in Natronlauge und Schwefelsäure zu spalten. Dadurch kann das NaOH-Defizit ausgeglichen werden, das durch den Wechsel von Chlor auf Chlordioxid in der Bleiche entstanden ist (NaOH fällt bei der Chloralkali-Elektrolyse zusammen mit Chlor an, nicht aber in der Chlordioxid-Synthese).

Die gleiche Forschergruppe arbeitete auch daran, NaOH aus Sulfatablauge zurückzugewinnen, um den Sodakessel und die Kaustifizierung im Kraftprozess zu entlasten³⁰⁾. Für dieses Verfahren und für die Spaltung des Natriumchlorats wurden erste Kostenabschätzungen vorgenommen (siehe Abschnitt 11.4). Ebenfalls kann Sulfid mittels Elektrodialyse zurückgewonnen werden³¹⁾.

Zur Ausschleusung von Chlorid aus den Abfällen der Bleicherei möchte auch Strömqvist³²⁾ die Elektrodialyse einsetzen, um damit eine vollständige Kreislaufschließung zu erreichen. Seine Kostenabschätzung ist optimistisch (siehe Abschnitt 11.4).

11.3 Reduzierung der Calciumbelastung

Eine Arbeitsgruppe am TNO, Delft, beschäftigt sich mit den Einsatzmöglichkeiten der Elektrodialyse in Papiererzeugung und Bleiche³³⁾. Es wurden Laborversuche durchgeführt, mit denen die Eignung der Elektrodialyse für folgende Zwecke untersucht werden sollte:

1. Reduzierung der Chloridkonzentration im geschlossenen Kreislauf einer Zellstoff verarbeitenden Tissemaschine zur Verringerung von chloridinduzierter Korrosion
2. Reduzierung der Salzkonzentration im Abwasser
3. Rückgewinnung von Chemikalien aus der Bleiche
4. Spaltung von NaCl in NaOH und HCl.

Die Belastungen der unbehandelten Wässer, der Konzentrate und der Diluate wurden systematisch untersucht. Die Versuchsergebnisse zu 1., 2. und 4. geben Hinweise auf eine mögliche Calciumreduzierung.

Die Aufkonzentrierung der meisten Anionen und Kationen war bei den Versuchen hoch. Die Chlorid-Reduzierung bei 1. wird mit 90 % angegeben, bei 2. wurde Chlorid um 65 %, Sulfat um 35 % und die Leitfähigkeit um 55 % reduziert. Bei 3. wurden 80-90 % des NaOH zurückgewonnen; die Entsalzung bei 4. wird mit 90 % angegeben.

Die erzielten Aufkonzentrierungs- bzw. Eliminationsraten für Calcium-Ionen sind in **Tab. 11.-1** zusammengefasst.

Tab. 11.-1: Auswertung der Versuchsergebnisse aus ³³⁾ bezüglich Ca- Elimination

Versuchsreihe	Ca im Zulauf (mg/l)	Ca im Diluat (mg/l)	Ca im Konzentrat (mg/l)
1. Chloridinduzierte Korrosion	15	5	11
2. Salzelimination im Abwasser	43	23	10
3. Chemikalienrückgewinnung	n.b.	n.b.	n.b.
4a. Spaltung von NaCl mit Elektrodialyse	1,5	0,6	2,5
4b. Spaltung von NaCl			
- bipolare Membran, 3 Kammern	2,5	8	n.b.
- Membranelektrolyse, 3 Kammern	2,5	2,2	n.b.
- bipolare Membran, 2 Kammern	2,5	13	n.b.
- Membranelektrolyse, 2 Kammern	2,5	14	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

Zu beachten ist, dass die Calcium-Elimination nicht Zielsetzung der Versuche war. Die vorgelegten Calcium-Konzentrationen sind gering. Die Eliminationsraten werden zum Teil durch pH-Wert-Verschiebungen überlagert; beispielsweise stieg der pH-Wert bei der Salzelimination im Abwasser von 8 im Zulauf auf 10 im Konzentrat. Ebenso spielt sicher die Carbonat-Konzentration eine Rolle. Carbonat wurde bei allen Versuchen jeweils aufkonzentriert und verringert damit (in Abhängigkeit vom pH-Wert) die Löslichkeit des Calciums.

11.4 Kostenbetrachtung

Die Energiekosten der Rückgewinnung von Dimethylisopropylamin aus der Abluft-Wäsche werden mit DM 0,85 pro Kilogramm freien Amins angegeben²⁰⁾. Zur Wirtschaftlichkeit der Natronlauge-Rückgewinnung aus der Rauchgaswäsche einer Müllverbrennung geben die Forscher nur an, dass diese entscheidend davon abhängt, ob für die parallel anfallende mäßig konzentrierte Schwefelsäure ein Abnehmer in der näheren Umgebung gefunden werden kann²⁴⁾.

Die Entsalzung der Glykolsäure wird von den Autoren als wirtschaftlich bezeichnet, ohne dass Zahlen genannt werden²⁵⁾. Da die Glykolsäure als Rohstoff in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie benötigt wird, kann angenommen werden, dass das Verfahren nicht unbedingt als billig angesehen werden darf.

Paleologuo und Mitarbeiter³⁰⁾ schätzten Kosten für Elektrodialyse-Einheiten mit bipolaren Membranen in zwei Anwendungsfällen ab:

- Eine Sulfatzellstoff-Fabrik, die 700 t/d erzeugt, wird mit einer Elektrodialyse ausgestattet, mit der 13% der Ablauge behandelt werden können. Die Elektrodialyse erzeugt 7,7 t/d NaOH; die Standzeiten der Membran und der Elektroden werden mit 1 bzw. 2 Jahren angenommen. Die Investitionskosten werden 15,5 Millionen USD betragen, die Betriebskosten 3,4 Millionen USD pro Jahr
- Eine Sulfatzellstoff-Fabrik mit integrierter Chlordioxid-Erzeugung (30 t/d) wird mit einer BPM-Anlage (Elektrodialyse mit bipolarer Membran) ausgestattet, mit der 34 % des Natriumchlorats behandelt werden können. Die Investitionskosten werden 1,1 Millionen USD betragen, die Betriebskosten 0,7 Millionen USD pro Jahr. Als Membranstandzeit wird wie oben ein Jahr angenommen.

Strömqvist³²⁾ unterstellt bei einer Sulfatzellstoff-Fabrik mit 1.000 t/d ECF-Zellstoff Investitionskosten für Eindampfung und Verbrennung von 35 Millionen USD, wenn auf vollständig geschlossene Kreisläufe umgestellt werden soll. Er behauptet, durch Installation einer Elektrodialyse ein Drittel dieser Investitionskosten einsparen zu können, ferner 8-10 Millionen USD für eingesparte Ozon-Behandlung, 10-25 Millionen USD für eingesparte nachgeschaltete Abwasser- und Abfallbehandlung und anderes mehr. Die Betriebskosten der Erzeugung, die er mit 15 USD/t ansetzt, werden sich durch die Elektrodialyse nicht erhöhen. Exakt diese Zahlen wurden von Johansson u.a. – vermutlich ungeprüft – übernommen³⁴⁾.

Die TNO-Forscher haben aus ihren Laborversuchen³³⁾ ebenfalls Kostenschätzungen abgeleitet. Bei 10jähriger Abschreibung kalkulieren sie für eine Anlage, mit der 27,5 m³/h entsalzt werden können, Kosten von etwa 0,55 Gulden/m³ (etwa 0,49 DM/m³).

11.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Elektrodialyse ist grundsätzlich geeignet, Calcium aus Papierfabriks-Abwässern bzw. -Kreislaufwässern zu entfernen. Durch die Wahl und Anordnung der Kammern und Membranen kann das Verfahren sehr selektiv ausgelegt werden. Papierfabriks-Wässer wurden bislang jedoch nur sehr wenig untersucht. In der praktischen Ausführung sind folgende Faktoren als kritisch anzusehen:

- ungelöste Stoffe im behandelten Wasser verstopfen die Membranen und müssen durch Filtration entfernt werden. Möglicherweise kann die Belegung der Membranen durch cross-flow-Techniken verringert werden
- die Membranen müssen gegen biologischen Angriff geschützt sein
- neben der Diluatphase fällt ein Konzentrat an, das anorganische Salze in hoher Konzentration sowie organische Säuren enthält und für das eine Verwertung oder Entsorgung gefunden werden muss.

Genauere Aussagen können erst gemacht werden, wenn praktische Untersuchungen mit realen Papierfabriks-Wässern durchgeführt worden sind. Zu den Kosten des Verfahrens können auf der Basis der vorhandenen Untersuchungen keine zuverlässigen Abschätzungen gemacht werden.

12. Zusammenfassung

Die im Rahmen des Forschungsprojektes durchgeführte Bestandsaufnahme in sechs altpapierverarbeitenden Papierfabriken zeigt, dass Calciumcarbonatablagerungen und -ausfällungen bis auf eine Ausnahme in allen Werken Probleme bereiten. In Anaerob-Reaktoren und in den Belebungsbecken der Abwasserreinigungsanlagen werden zum Teil deutlich unterschiedliche Anteile an gelösten Calcium-Ionen als Calciumcarbonat gefällt. Ein wesentlicher Einflussfaktor ist neben den herrschenden pH-Werten und der angewandten Verfahrenstechnik die Konzentration an gelösten Calcium-Ionen im Zulauf der Abwasserreinigungsanlagen. Bei Konzentrationen über etwa 400 mg/l muss mit der Möglichkeit ernsthafter Störungen des Anlagenbetriebs gerechnet werden. Andererseits zeigt sich, dass die Konzentration an gelöst vorliegenden Calcium-Ionen im gereinigten Abwasser um so niedriger liegt, je höher die Konzentration in den Kreislaufwässern ist. Dies kommt einer weiteren Einengung oder Schließung der Wasserkreisläufe entgegen, bei denen biologisch gereinigtes Abwasser als Frischwasserersatz in die Produktion zurückgeführt wird. Allerdings weisen diese „Biowässer“ aufgrund ihres Hydrogencarbonatgehaltes ein höheres Kalkbildungspotential auf, was Verkalkungsprobleme an der Papiermaschine mit sich bringen kann.

Die untersuchten Möglichkeiten zur Vermeidung von Kalkablagerungen und zur Elimination gelöster Calcium-Ionen sind differenziert zu bewerten. Voraussetzung für eine effektive Fällung als Calciumcarbonat mit Kalkmilch oder Natronlauge ist eine hohe Konzentration an Hydrogencarbonat-Ionen. Eine Calciumcarbonat-Fällung in Kreislaufwässern altpapierverarbeitender Papierfabriken ist deshalb nicht in jedem Falle möglich. Grundsätzlich gut fällbar ist Calcium im Ablauf einer Anaerob-Stufe. Bei gleichem Fällungseffekt ist der Verbrauch an Natronlauge geringer als der von Kalkmilch. Aufgrund der geringeren Kosten von Kalkmilch gegenüber Natronlauge berechnen sich jedoch beim Kalkmilch-Verfahren geringfügig niedrigere spezifische Kosten für das Fällungsreagenz.

Als unwirksam erwies sich in den Laborversuchen ein Permanentmagnet zur Vermeidung von Kalkablagerungen an mit Kreislaufwässern berührten Anlagenteilen. Lediglich bei Leitungswasser konnte eine geringfügige Abnahme des Kalkaufwuchspotentials festgestellt werden. Sollten Papierfabriken die Tests derartiger Magnetsysteme in Fabrikationswasserteilströmen in Erwägung ziehen, ist dringend zu einer Vereinbarung mit den Gerätelieferanten zu raten, die die Rücknahme dieser Systeme bei nachgewiesener Unwirksamkeit vorsieht.

Durch den Einsatz von Verkrustungsinhibitoren können Kalkablagerungen sowohl in Kreislaufwässern mit hohen Wasserhärten als auch in biologisch gereinigten Abwässern deutlich vermindert werden. Die optimalen Einsatzmengen der Inhibitoren liegen zwischen 20 und 30

ppm. Am wirkungsvollsten erwiesen sich Inhibitoren auf Phosphonsäure-Basis. Weniger wirksam waren biologisch gut abbaubare Inhibitoren, von denen Salze der Asparaginsäure in die Untersuchungen einbezogen wurden.

Eine im nachhinein durchgeführte Auswertung von Laborversuchen zur Vakuumeindampfung (mehrstufig-diskontinuierlich und –kontinuierlich) zeigt, dass Kreislaufwässer und Abwasserteilströme durch Eindampfung effektiv von Calcium-Ionen befreit werden können. Störungen im Eindampfbetrieb durch Ablagerungen oder Krustenbildung auf den Verdampferoberflächen lassen sich durch verschiedene Maßnahmen vermeiden. Allerdings ist ein wirtschaftlicher Betrieb von Eindampfverfahren nur dann abzusehen, wenn der Bedarf an Heizenergie durch Einbindung überschüssiger Wärmeenergie gedeckt werden kann und sich kostengünstige Verwertungsmöglichkeiten für die anfallenden Konzentrate eröffnen.

Die durchgeführte Literaturrecherche zur Anwendbarkeit der Elektrodialyse zur Entfernung von gelösten Calcium-Ionen aus Kreislaufwässern und Abwasserteilströmen zeigt die grundsätzliche Eignung dieses Verfahrens. Bislang jedoch sind Papierfabrikswässer nur sehr wenig untersucht. Zu den Kosten des Verfahrens lassen sich auf Basis der bisherigen Untersuchungen keine zuverlässigen Abschätzungen machen.

13. Literatur

1. W. Dietz:
Betriebsstörungen durch Calciumcarbonat-Ausfällungen in Abwasserreinigungsanlagen
In: Betrieb biologischer Abwasserreinigungsanlagen – Ursachen und Vermeidung von Betriebsstörungen.
Hrsg.: I. Demel und F. Schmid: Seminar Papiertechnische Stiftung (PTS), München, 1998
2. H. Overath und D. Stetter: Konzeption zentraler Enthärtungsanlagen.
In: 55. Darmstädter Seminar Wasserversorgung: Zentrale oder dezentrale Enthärtung von Trinkwasser
Hgs.: Verein zur Förderung des Instituts WAR der TU Darmstadt, Schriftenreihe WAR 106, Darmstadt, 1998
3. K. Hancke:
Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik. 3. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994
4. N.N.:
Elektromagnetische Behandlung von Prozessmedien senkt Kosten in der Papierindustrie.
Wochenbl. f. Papierfabrikat. **126** (1998), Nr. 19, 959-960
5. D. Kleen:
Optimierung der Kreislaufschließung einer Papiermaschine durch geeignete Substitution von Frischwasser für Hochdruckspritzrohre der Siebpartie.
Diplomarbeit FH Wilhelmshaven, 1999
6. B. M. E. Sebold; M. Franzreb und S.H. Eberle:
Untersuchungen zum Einfluss starker Magnetfelder auf die Kalkabscheidung aus wässrigen Lösungen.
gwf **137** (1996), Nr. 14, 178-184
7. J. S. Baker und S. J. Judd:
Magnetic Ameloration of Scale Formation.
Wat. Res. **30** (1996), Nr. 2, 247 – 260
8. V. Pröstler:
Physikalische Wasserbehandlung – das erklärbare Phänomen?
WLB Wasser, Luft und Boden (1997), Nr. 7, 29-31
9. R. Gehr; Z. A. Zhai; J. A. Finch und S. R. Rao:
Reduction of Soluble Mineral Concentrations in CaSO_4 Saturated Water Using a Magnetic Field.
Wat. Res. **29** (1995), Nr. 3, 933-940
10. B. M. E. Sebold:
Untersuchungen zur Frage der Wirksamkeit stationärer Magnetfelder auf verschiedene Aspekte der Calciumcarbonatabscheidung unter besonderer Berücksichtigung der Anwesenheit von Eisen (II)-Ionen.
Dissertation Universität Karlsruhe, 1996
11. S. J. Severtson; P. Y. Duggirala; P. W. Carter und P. E. Reed:
Mechanism and Chemical Control of CaCO_3 Scaling in the Kraft Process.
Tappi Journal **82** (1999), Nr. 6, 167-174

12. P. Eisner; W. Haase; K. Leonhard; M. Faulstich und P. A. Wilderer:
Eindampfung in der Abfallwirtschaft – Forschungspunkte und Entwicklungen.
Müll und Abfall (1996), Nr. 8, 530 – 537
13. P. A. Wilderer; K. Leonhard und P. Eisner:
Einsatz und Möglichkeiten der Eindampfung zur Behandlung hochbelasteter Abwässer.
Abschlussbericht des BayForrest-Projekts F8, Lehrstuhl für Wassergüte und
Abfallwirtschaft, TU München, 1994
14. P. R. Koistinen:
Ein neues Verdampferkonzept zur Reinigung von Teilströmen aus der Papiererzeugung.
In: Neue Verfahren zur Kreislaufwasser- und Abwasserreinigung in der Papierindustrie.
Hrsg.: I. Demel und H.-J. Öller, PTS-Manuskript PTS-MS 21/96, Papiertechnische
Stiftung (PTS), München, 1996
15. E. A. Jantunen:
Effluent-free Newsprint Mill.
In: International Environmental Symposium EUCEPA, 27.-29.04.1993, Paris
16. R. Gartz:
Waste Heat Evaporation of Paper Mill Process Waters.
Revue A.T.I.P. **50** (1996), Nr. 3, 91-100
17. B. Gerbasi; P.R. Stuart; F. Arsenault und R. Zaloum:
Techno-economic Assessment of Several Closed Cycle Technology Alternatives for an
Existing TMP-Newsprint Mill.
Pulp & Paper Canada **94** (1993), Nr. 12, 123-128
18. K. Dahlskog; J. Södermann und D. Eklund:
Eindampfung zur internen Behandlung von Prozessabwässern in einer Papierfabrik.
Wochenbl. f. Papierfabrikat. **124** (1996), Nr. 10, 464-471
19. N.N.:
Neue Verdampfungstechnologie mit Polymerheizflächen zur Behandlung von
Deponiesickerwasser.
WLB Wasser, Luft und Boden **42**, Sonderausgabe ENVITECH-Report (1998), 16 - 17
20. F. Kuppinger; W. Neubrand; H. Rapp und G. Eigenberger:
Elektromembranverfahren Teil 1: Grundlagen und Modellbildung.
Chemie-Ingenieurtechnik **67** (1995), Nr. 4, 441-448
21. C. A. Brunner:
Pilot-Plant Experiences in Demineralization of Secondary Effluent Using Electrodialysis.
Journal of Water Pollution Control Federation **39** (1967), R1-R15
22. B. Panchapakesan:
Process Modifications, End-of-Pipe Technologies Reduce Effluent Color.
Pulp and Paper USA **65** (1991), Nr. 8, 82-84
23. J. Landfors:
Process for Purification and Recycle of Solutions.
EP 0653511 A1 vom 26.19.1994
24. F. Kuppinger; W. Neubrand; H. Rapp und G. Eigenberger:
Elektromembranverfahren Teil 2: Anwendungsbeispiele.
Chemie-Ingenieurtechnik **67** (1995), Nr. 6, 731-739

25. R. Knauf; U. Meyer und J. Semel:
Einsatz von Membrantrennverfahren in der chemischen Industrie.
Chemie Ingenieur Technik **70** (1998), Nr. 10, 1265-1270
26. G. A. Dubey; T. R. McElhinnee und A. J. Wiley:
Electrodialysis - A New Unit Operation for Recovery of Values From Spent Sulfite Liquor.
Tappi Journal **48** (1965), Nr. 2, 95-98
27. T. T. jr. Collins und P. E. Shick:
Comprehensive Literature Survey of Sodium Base Sulphite Recovery Processes VIII.
Electrodialysis, Electrolysis, Ion Exchange, Molecular Adsorption and Ion Exclusion.
Paper Trade Journal **155** (1971), Nr. 2, 41-45
28. I. A. Chritjuk; V. M. Ardasnikova et al.:
Untersuchungen über die Chemikalienrückgewinnung und die Verwertung des organischen
Teils der Sulfatablaugen.
Bumaznaja promyslenost (1977), Nr. 2, 10-20
29. M. Paleologuo; P. Y. Wong und R. M. Berry:
A Solution to Caustic/Chlorine Imbalance: Bipolar Membrane Electrodialysis.
Journal of Pulp and Paper Science **18** (1992), Nr. 4, J138-J145
30. M. Paleologuo; J. N. Cloutier; P. Ramamurthy et al.:
Membrane Technologies for Pulp and Paper Applications.
Pulp & Paper Canada **95** (1994), Nr. 10, T386-T390
31. R. Thompson; M. Paleologuo et al.:
Separation of Sulphide from Hydroxide in White Liquor by Electrodialysis.
83rd Annual Meeting. Book A. Conference 28.-29.01.1997, Montreal
32. D. Strömqvist:
New Technology Development for the Closed Cycle Bleach Plant.
Second Global Conference on Paper & the Environment, 24.-26.04.1994, Frankfurt
33. L. Joore; E. Verstraeten und A. Hooimeyer:
Salt Removal and Recovery of Paperchemicals by Use of Membrane Electro(dia)lysis.
Cost – E1 Workshop on the Effects of Salt Accumulation in Papermaking, 03.04.1998,
Galway
34. N. G. Johansson; F. M. Clark und D. E. Fletcher:
Developing Technologies Open Door to Future Closure Bleach Plant.
Pulp & Paper USA **69** (1995), Nr. 6, 71-75

14. Anhang

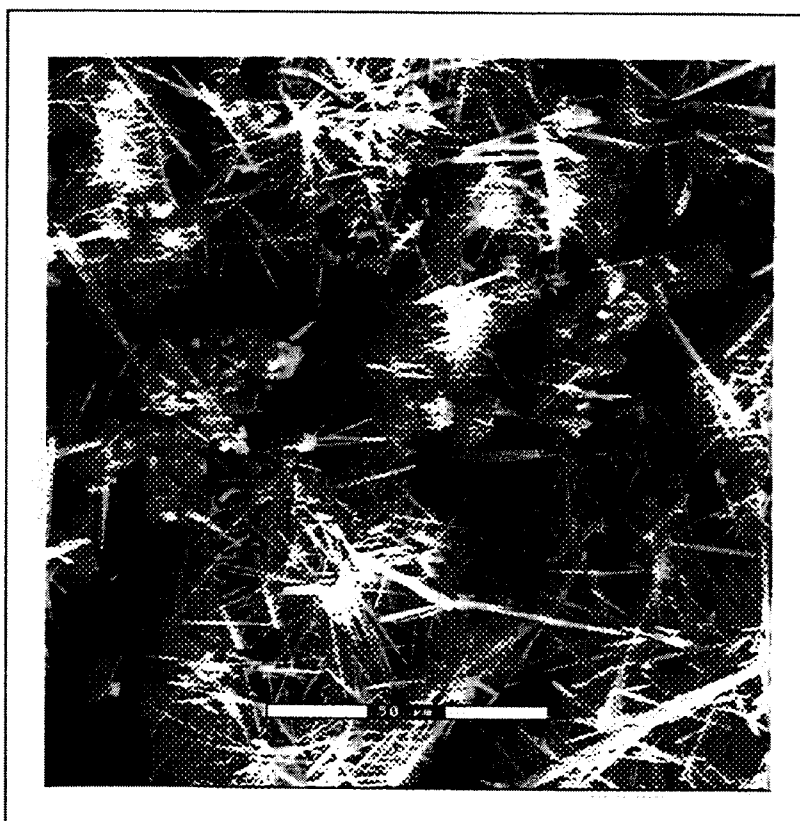


Bild 1: Elektronenmikroskopische Aufnahme der mit unbehandeltem Leitungswasser erhaltenen Kalkausfällungen (Härtegrad: 60°dH, Temperatur: 80 °C)



Bild 2: Elektronenmikroskopische Aufnahme der mit magnetbehandeltem Leitungswasser erhaltenen Kalkausfällungen (Härtegrad: 60°dH, Temperatur: 80 °C)



Bild 3: Elektronenmikroskopische Aufnahme der mit unbehandeltem Kreislaufwasser erhaltenen Kalkausfällungen (Härtegrad: 70°dH, Temperatur: 55 °C)

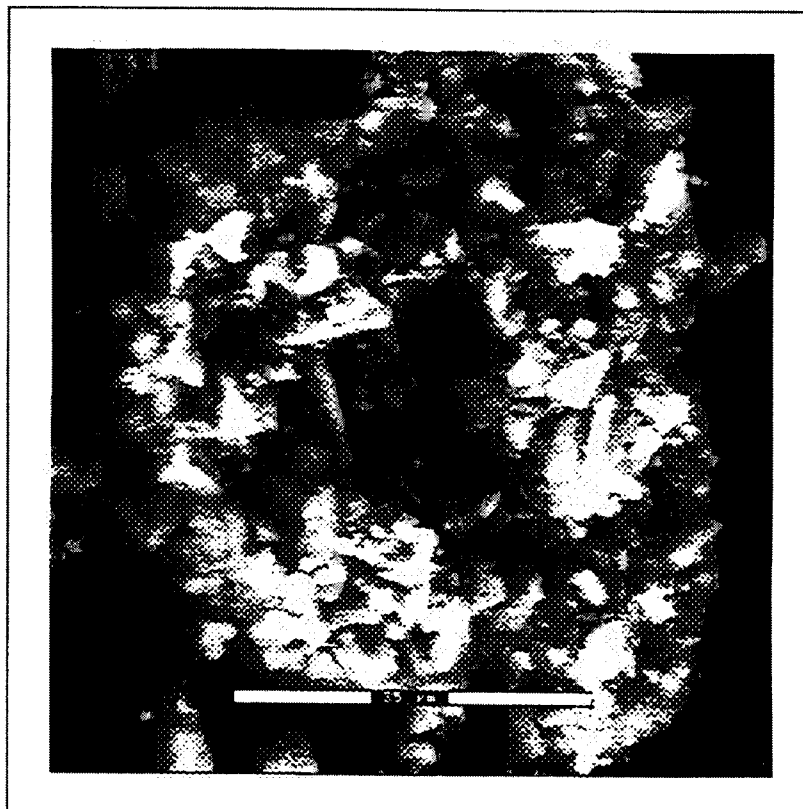


Bild 4: Elektronenmikroskopische Aufnahme der mit magnetbehandeltem Kreislaufwasser erhaltenen Kalkausfällungen (Härtegrad: 70°dH, Temperatur: 55 °C)

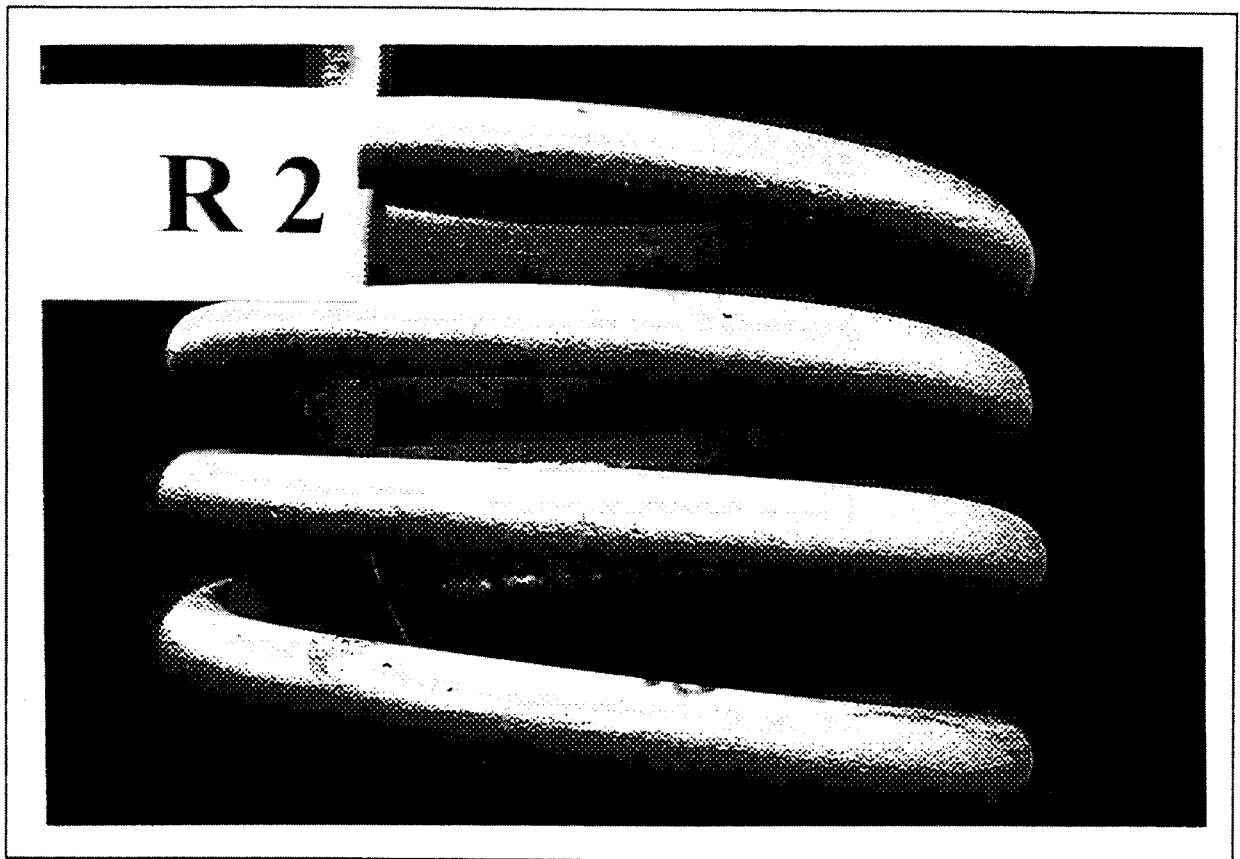


Bild 5: Kalkablagerungen an Heizwendel bei Kreislaufwasser ohne Inhibitor-Dosierung
(Gesamthärte: 70 °dH, Temperatur: 55 °C)

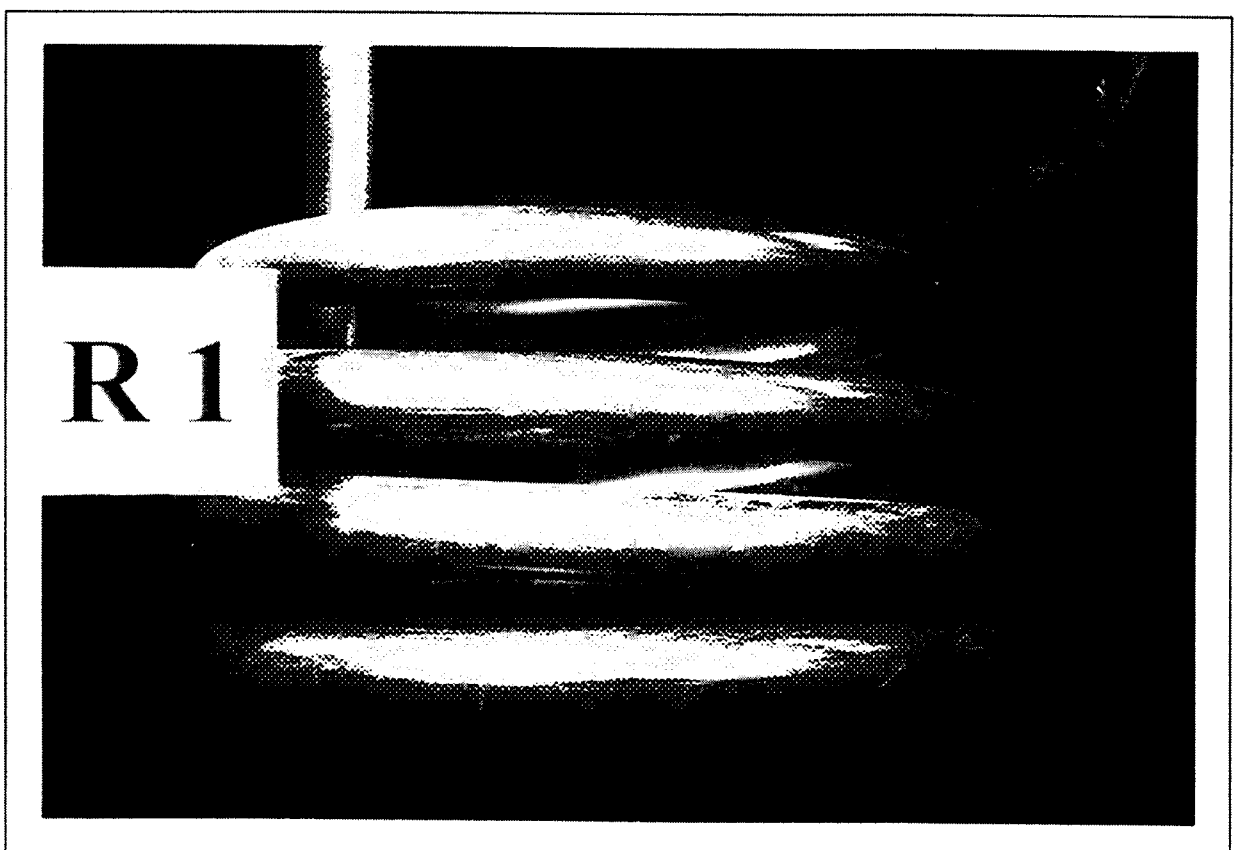


Bild 6: Kalkablagerungen an Heizwendel bei Kreislaufwasser mit 30 ppm Inhibitor D
(Gesamthärte: 70 °dH, Temperatur: 55 °C)

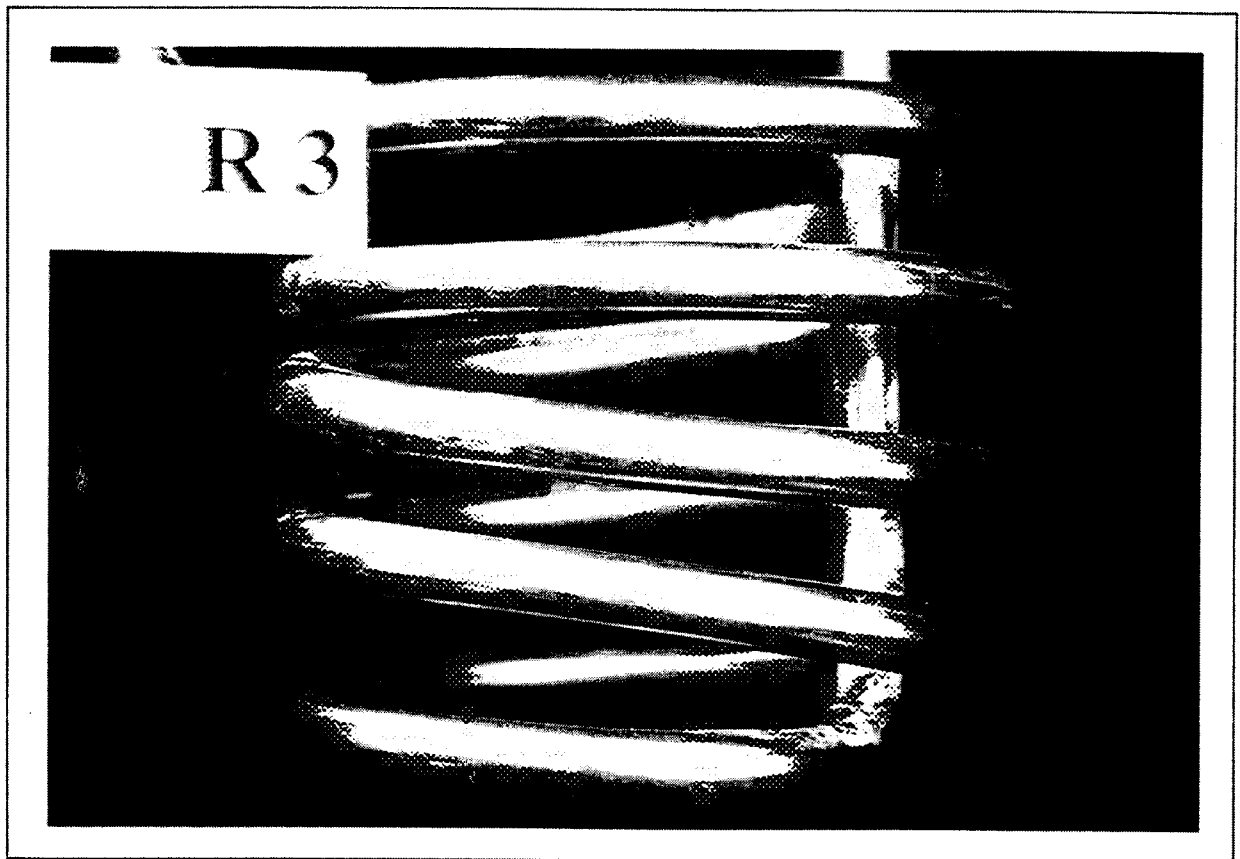


Bild 7: Kalkablagerungen an Heizwendel bei Kreislaufwasser mit 30 ppm Inhibitor F
(Gesamthärte: 70 °dH, Temperatur: 55 °C)

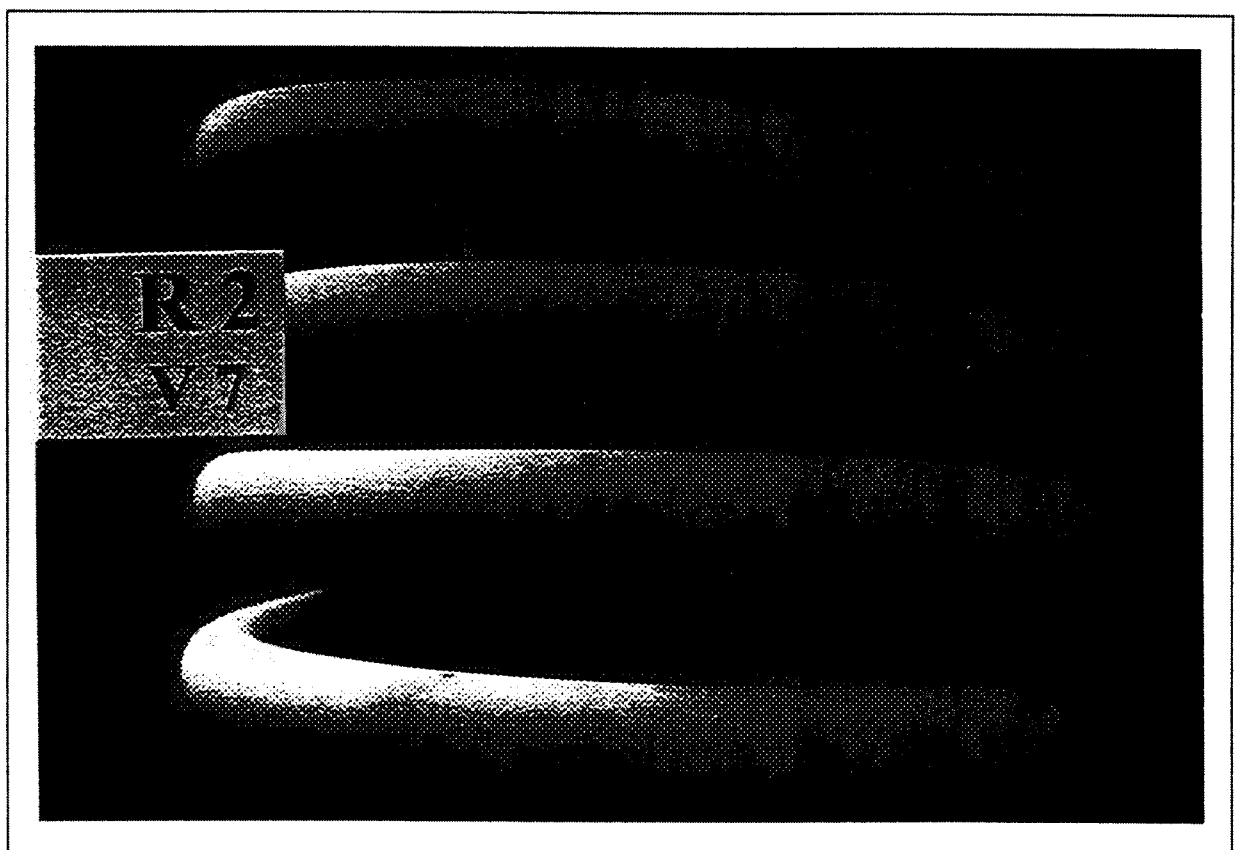


Bild 8: Kalkablagerungen an Heizwendel bei Kreislaufwasser ohne Inhibitor-Dosierung
(Gesamthärte: 155°dH, Temperatur: 55 °C)

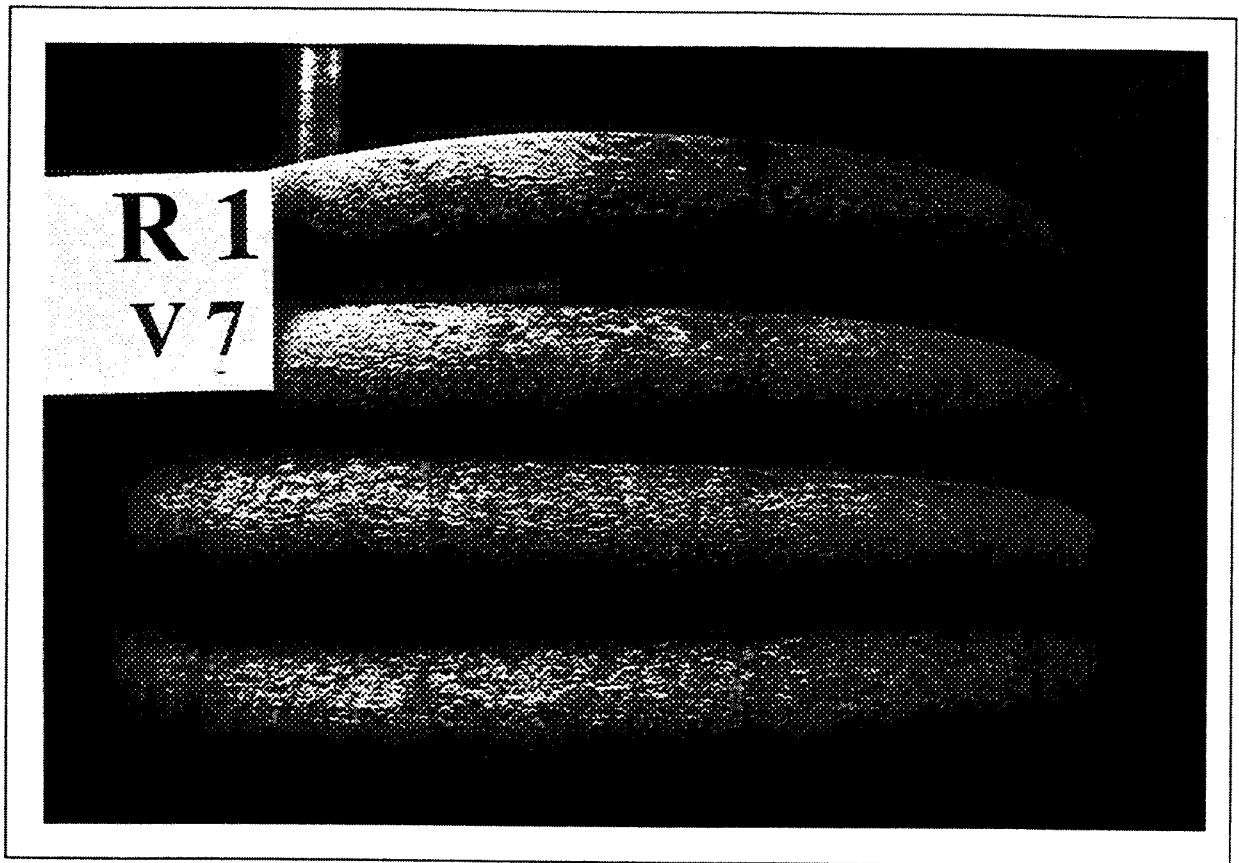


Bild 9: Kalkablagerungen an Heizwendel bei Kreislaufwasser mit 30 ppm Inhibitor D
(Gesamthärte: 155 °dH, Temperatur: 55 °C)

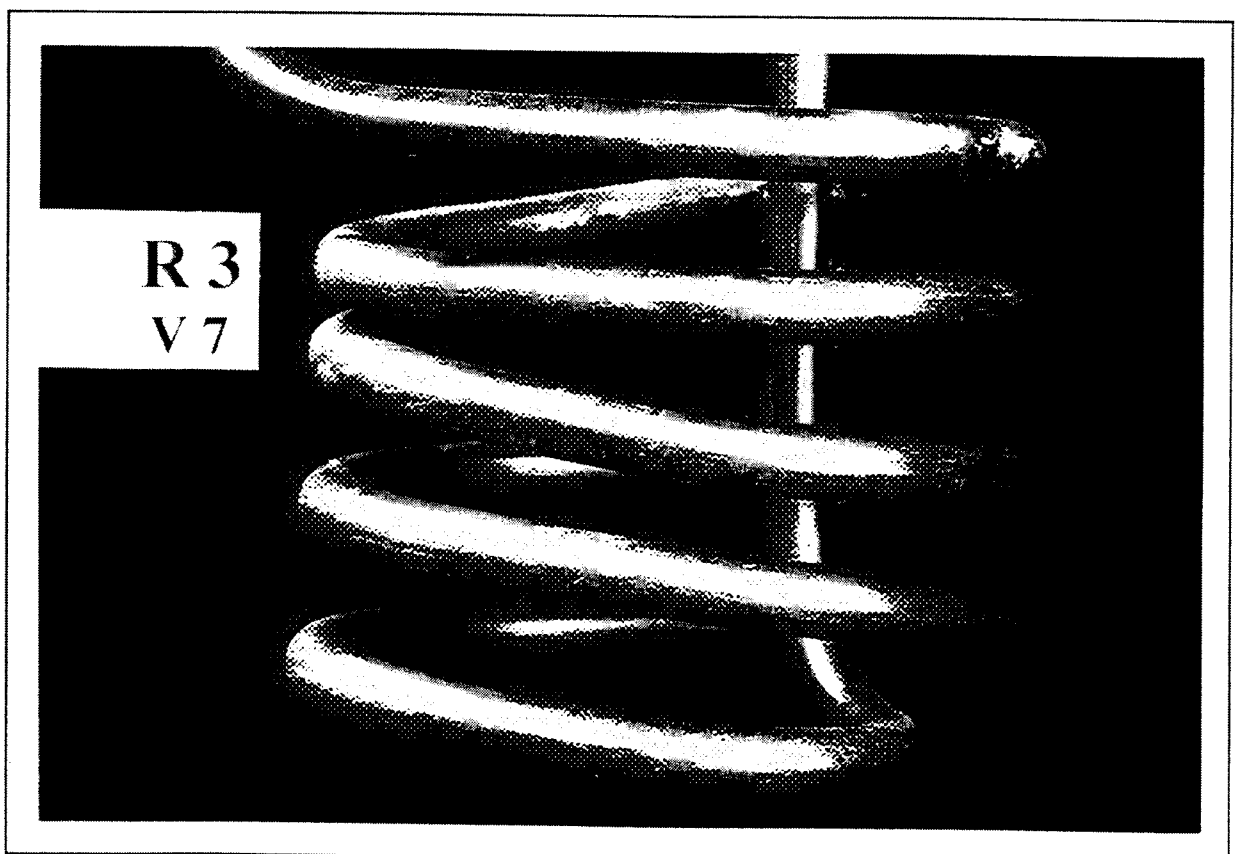


Bild 10: Kalkablagerungen an Heizwendel bei Kreislaufwasser mit 30 ppm Inhibitor F
(Gesamthärte: 155 °dH, Temperatur: 55 °C)

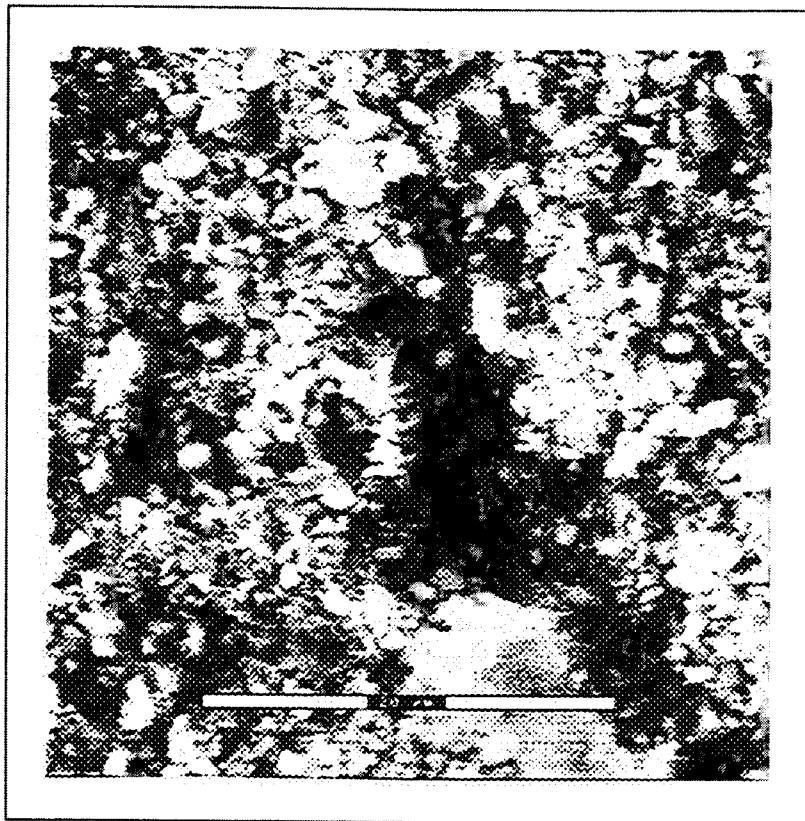


Bild 11: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Kalkfällungen bei Kreislaufwasser mit 30 ppm Inhibitor D (Härtegrad: 70°dH, Temperatur: 55 °C)



Bild 12: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Kalkfällungen bei Kreislaufwasser mit 30 ppm Inhibitor F (Härtegrad: 70°dH, Temperatur: 55 °C)