

Die Bereitung und Dosierung von Kalkmilch und Kalkwasser aus Kalkhydrat oder Branntkalk für die Trinkwasserbehandlung*

Karl Konrad

In diesem Beitrag werden die Verwendung von Kalkmilch und Kalkwasser bei der Aufbereitung von Trinkwasser und die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen beschrieben. Im wesentlichen geht der Artikel auf die Lagerung von Kalkprodukten, die Herstellung von Kalkmilch aus Kalkhydrat oder Branntkalk, die Bereitung von Kalkwasser sowie auf die Dosierung dieser Produkte ein.

1. Einleitung

Bei der Aufbereitung von Wasser zu Trinkwasser wird häufig Kalkmilch bzw. Kalkwasser eingesetzt. Haupteinsatzgebiete sind dabei die Entsäuerung sowie die Auf- und Enthärtung, weniger jedoch die Fällung und Flockung.

Saures, aggressives Wasser bereitet Probleme im Leitungsnetz und löst die verschiedensten Stoffe auf dem Weg zum Abnehmer. Eine Entsäuerung ist angebracht. Inwieweit dies erfolgen muß, ist in den jeweiligen Vorschriften der einzelnen Länder separat geregelt.

Die chemische Entsäuerung kann durch unterschiedliche Verfahren erfolgen. Bei einer Variante wird das Rohwasser über festes Entsäuerungsmaterial filtriert. Bei einer weiteren Variante wird die überschüssige Kohlensäure durch Zugabe von alkalischen Lösungen wie Natronlauge, Kalkmilch und Kalkwasser neutralisiert. Bei der Entfernung durch Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erfolgt die Umsetzung nach folgender chemischen Gleichung:



* Überarbeitetes und erweitertes Vortragsmanuskript anlässlich des Symposiums »Wasseraufbereitung in der Bundesrepublik Deutschland« in Krakau/Polen im Oktober 1996



Dipl.-Ing. Karl Konrad, geb. 1956; Maschinenbaustudium an der Fachhochschule Augsburg. Seit 1991 bei USF Wallace & Tiernan, Bereich Projektierung, Verkauf

Die Zugabe des Kalkhydrates erfolgt dabei entweder als Kalkhydrat-Suspension oder als Kalkwasser.

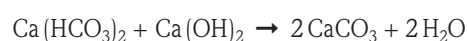
Da das suspendierte Kalkhydrat zuerst vollständig im zu behandelnden Wasser gelöst werden muß, empfiehlt sich eine niedrige Zugabekonzentration und die Nachschaltung eines geeigneten Mischsystemes. Es sollte bei der Ausführung der Kalkmilchdosierung ebenfalls ein Filter nachgeschaltet werden. Dadurch werden die unlöslichen Bestandteile des Kalkes zurückgehalten.

Bei der Dosierung von Kalkwasser kann hinsichtlich der Zugabe von Kalkhydrat auf Filter verzichtet werden.

Durch die Neutralisation der Kohlensäure durch Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erfolgt gleichzeitig eine Aufhärtung des Wassers. Dies ist insbesondere bei der Behandlung von Oberflächenwasser von Vorteil. Oberflächenwässer weisen meist geringe Carbonathärten auf, die durch Zugabe von Kalkwasser erhöht werden können. Enthält im Gegenteil das Wasser zuviel Härte, so kann mit Hilfe des Kalkes eine Reduzierung oder Enthärtung vorgenommen werden.

Calciumhydrogencarbonat ist die Ursache von Kalkausfällungen und Kesselsteinbildung bei der Warmwasserbereitung und erhöhtem Waschmittel- und Seifenverbrauch. Diese Nachteile können durch die Entcarbonisierung (Enthärtung) vermieden werden. Die Enthärtung sollte dabei nicht in Einzelhausanlagen, die die Umwelt belasten, sowie zu Hygiene- und Korrosionsproblemen führen können, vorgenommen werden, sondern zentral im Wasserwerk.

Der Enthärtung von Wasser liegt folgende chemische Gleichung zugrunde:



Das unlösliche Calciumcarbonat wird anschließend abgetrennt.

In der Praxis ist diese Enthärtungsreaktion in Verfahren, die mit Schnell- und Langsamentcarbonisierung bezeichnet werden, realisiert. Bei der Schnellentcarbonisierung läuft diese Reaktion in einem Reaktor ab. In diesem kristallisiert das Calciumcarbonat an einem sogenannten Kristallisationskern (Quarzsand) zu kleinen Kugeln, Pellets genannt, aus. Diese können ggf. einer Weiterverwertung zugeführt werden.

Bei der Langsamentcarbonisierung sind großräumige Reaktionsräume erforderlich. Mittlerweile wurden auch hier Verfahren entwickelt, die die Durchsatzzeiten sowie die Bau- und Betriebskosten wesentlich verringern. Das anfallende Calciumcarbonat wird weiter entwässert, bei Eignung weiterverwertet oder entsorgt.

Kalk wird in der Form von Branntkalk CaO mit Wasser gelöscht oder bei Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Wasser suspendiert (siehe Bild 1). Die Suspensionsbereitung und Kalklösung sind Themen der nachstehenden Kapitel.

Die Kalkprodukte müssen bei Verwendung in der Trinkwasseraufbereitung bestimmten Mindestanforderungen entsprechen. Diese sind in der Bundesrepublik Deutschland in der DIN 19611, »Weißkalk zur Wasseraufbereitung«, geregelt. Welches Ausgangsprodukt eingesetzt wird, hängt unter anderem vom Verbrauch ab. Bei einer Menge von 500 t/a rechnet sich der Einsatz von Branntkalk CaO . Bei Mengen darunter kann Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder bei geringen Mengen die auf dem Markt befindliche, gebrauchsfertige Kalkmilch eingesetzt werden. Diese bis zu einem Verbrauch bis 100 t/a.

Die pulverförmigen Kalkprodukte werden als Sackware, in sogenannten Big-Bags oder in Silowagen geliefert. Die Anlieferung gebrauchsfertiger Kalkmilch erfolgt in Kleincontainern oder im Tankwagen.

Die Löslichkeit von Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Wasser beträgt nur 1,7 g/l bei 20 °C, wobei diese bei zunehmender Temperatur nochmals abnimmt. Es werden deshalb Kalkmilchsuspensionen angesetzt. Die Konzentrationen liegen dabei bei 30–150 g/l.

Die Kornverteilung und die Korngröße beeinflussen wesentlich die Reaktionsfähigkeit der Kalkmilch. Diese sollte möglichst groß sein, um die erwähnten Prozesse optimal ablaufen zu lassen. Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dessen Kornspektrum homogen ist und aus vielen kleinen Partikeln besteht, reagiert schneller als grobe Produkte.

Neben der Qualität des Ausgangsproduktes ist auch die Qualität des Wassers, mit dem die Suspension hergestellt bzw. der Kalk gelöscht wird, von Bedeutung. Hohe Carbonathärten, hohe Ionenkonzentrationen an Sulfat- und Chloridionen können sich negativ auf die Qualität der erzeugten Kalkmilch auswirken.

2. Lagerung von Kalkprodukten

Kalkprodukte werden überwiegend in Stahlblechsilos bevorratet. Die Anlieferung des Kalkes erfolgt dabei in Silo-Straßenfahrzeugen. Das Liefervolumen kann, beim z. B. in der Bundesrepublik zulässigen Gesamtgewicht von Silofahrzeugen, bis zu 58 m^3 betragen.

Die Entladung der Fahrzeuge erfolgt durch Ausblasen in die Befülleitung des Silos. Die erforderliche Luft wird durch einen fahrzeugeigenen Kompressor erzeugt.

Entsprechend den Empfehlungen des Bundesverbandes Kalk [1, 2] sollte bei der Planung einer Siloanlage dem vorzusehenden Volumen besondere Beachtung geschenkt werden. Die Transportkosten für eine Kalklieferung sind in der Regel immer gleich hoch (derzeit ca. 450 DM pro Lieferung bei einer Entfernung von ca. 100 km), egal ob eine Tonne oder ein ganzer Silozug (max. 26 t Branntkalk bzw. max. 13 t Kalkhydrat) bezogen wird. Die Frachtkosten pro Tonne Kalk sind somit bei Bezug eines ganzen Silozuges immer am niedrigsten. Es ist deshalb bezüglich der Minimierung der Frachtkosten immer günstig, wenn das Silo eine ganze Silozugladung inkl. Reserve faßt.

Die Silovolumina sollten somit als Mindestgröße $70\text{--}100 \text{ m}^3$ bei Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $40\text{--}50 \text{ m}^3$ bei Branntkalk CaO betragen.

Es gibt jedoch Ausnahmen von diesen allgemeinen Betrachtungen:

- ▶ der Kalkdurchsatz ist so gering, daß sich Lagerzeiten im Silo von über $\frac{1}{2}$ Jahr ergeben
- ▶ die Transportentfernung zum Kalklieferanten ist gering.

In diesen Fällen sollte ein kleineres Silo gewählt werden.

Als Werkstoff bietet sich, wie bereits angedeutet, Stahl mit einer entsprechenden Außenbeschichtung an. Eine Innenbeschichtung ist in der Regel nicht notwendig. Um einen Massenfluß zu erreichen, ist eine Konusneigung von 72° zu empfehlen. Mit geeigneten Austragssystemen können auch Silos mit einem Konuswinkel von 60° vorgesehen werden.

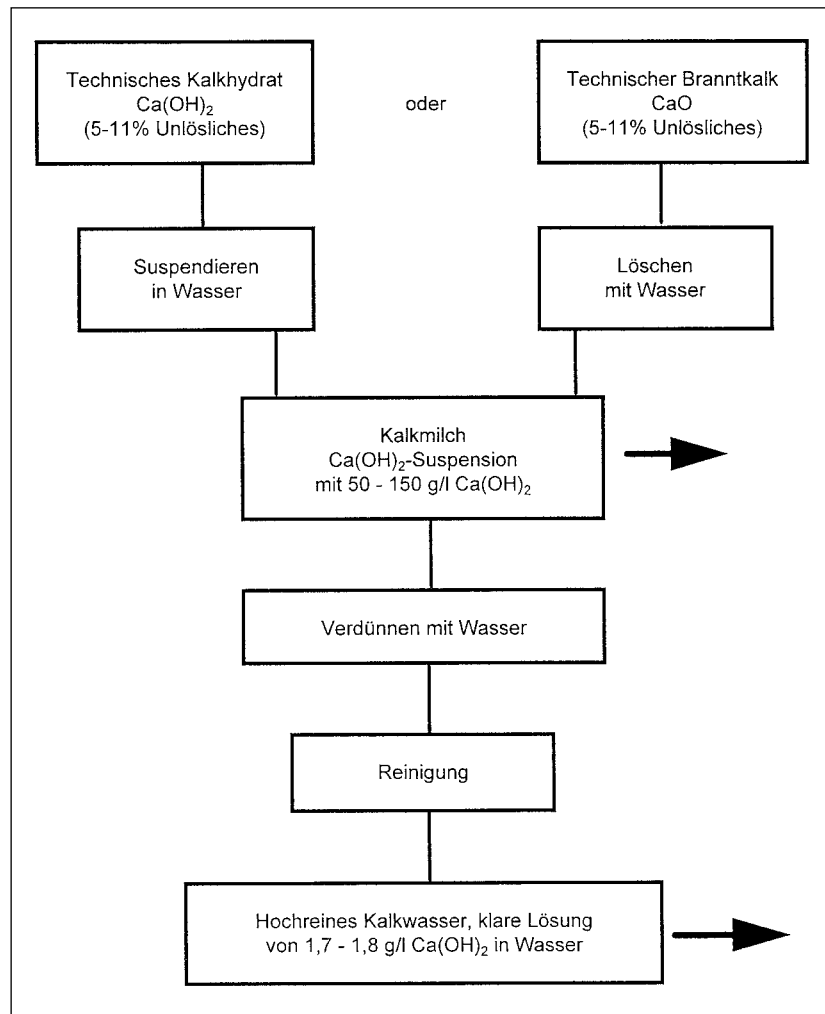


Bild 1: Schema der Kalkmilch- und Kalkwasserbereitung

Zur Silostandardausrüstung sollten gehören:

- ▶ eine Befülleitung mit Nennweite 80 und Absperr-Quetschventil
- ▶ eine Über- und Unterdruckklappe gegen Silobeschädigungen
- ▶ ein Druckschalter zur Endschwallbegrenzung
- ▶ ein leistungsfähiger Staubfilter
- ▶ eine Steigleiter und Dachrandgeländer
- ▶ eine Wartungsöffnung im Silodach
- ▶ ein Absperrschieber (mindestens Nennweite DN 250) sowie
- ▶ eine mechanische oder pneumatische Austragshilfe
- ▶ Niveausonden

In besonderen Fällen kann eine Standzargenausführung (Silozyylinder bis zum Boden gezogen) zur Anwendung kommen. Der somit entstehende Raum ermöglicht dann die gesamte Anlagentechnik aufzunehmen.

3. Bereitung von Kalkmilch

Die Bereitung von Kalkmilch vor Ort kann auf zweierlei Weise erfolgen. Kalkmilch kann aus Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu einer Suspension

(Bild 2) aufgeschlämmt oder, bei großen Mengen, durch Löschen von Branntkalk (Bild 3) hergestellt werden.

Bei beiden Varianten wird das Trockenprodukt über eine Zellenradschleuse ggf. über eine geeignete Fördereinrichtung (Schnecken-system) und einen meist volumetrisch arbeitenden Trockengutdosierer der Anlage zugeführt. Auf die Zellenradschleuse am Ausgang des Silos sollte nicht verzichtet werden, um ein »Schießen« des Produktes zu vermeiden.

Bei der Bereitung aus Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird dieses in einem Ansetzbehälter zu einer Suspension aufgeschlämmt (3–15 %). Da diese Suspension zum Absetzen der Feststoffe neigt, muß diese ständig durch Rühren in Bewegung gehalten werden. Neben der Ausrüstung mit einem Rührwerk (ca. $0,5\text{--}0,75 \text{ kW/m}^3$) sollte die Standardausrüstung eines Behälters eine Revisionsöffnung, die Niveaumessung, eine entsprechende Betriebswasserausrüstung, sowie Stützen für die Entnahme, den Überlauf, den Kalk eintrag und ein Rührwerk aufweisen.

Als Behälter kommen in erster Linie Rundbehälter mit Schräg- oder Klöpferboden und Bodenentleerventil in Frage. Die Volumina sollten zwischen $1\text{--}3 \text{ m}^3$ liegen.

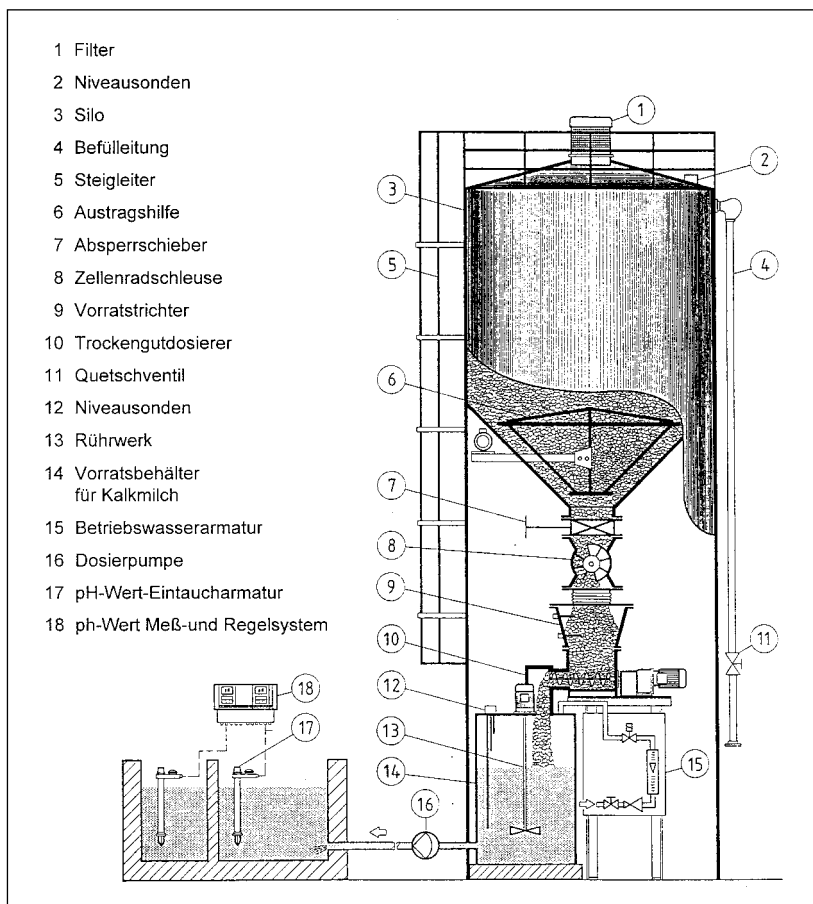
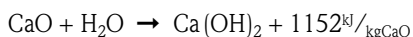


Bild 2: Kalkmilch-Bereitung aus Kalkhydrat

Während bei der Herstellung von Kalkmilch aus Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die Suspension sofort auf die Gebrauchskonzentration gebracht wird, ist es bei der Lösung von Branntkalk zunächst erforderlich, optimale Löschparameter einzuhalten. Die Ablösung des Branntkalkes erfolgt daher in speziellen Kalklöschanlagen. Zu optimalen Löschbedingungen gehören eine dem Branntkalk entsprechende Löschttemperatur, ein angepaßtes Kalk-Wasserverhältnis, eine ausreichende Verweilzeit und der Eintrag von hohen Scherkräften in die Kalkpaste.

Der Prozeß der Kalklösung verläuft nach folgender chemischen Gleichung:



Es zeigt sich, daß beim Löschen von Branntkalk eine große Menge an Energie frei wird. Diese wird für den optimalen Ablauf des Löschvorganges benötigt. Beim Löschprozeß sollten Temperaturen von mindestens 60–70 °C erzielt werden. Die optimale Löschttemperatur liegt jedoch höher bei ca. 80–90 °C. Höher sollte die Löschttemperatur jedoch nicht ansteigen, um ein Vergießen des Produktes zu vermeiden.

Die optimale Löschttemperatur kann in Löschanlagen nach dem Pastenlöschverfahren sicher und konstant erreicht werden. Diese

kompakten Anlagen zeichnen sich neben einer geringen Antriebsleistung durch den Eintrag hoher Scherkräfte aus. Diese einwirkenden Scherkräfte erzeugen ein feinteiliges Kalkhydrat bei gleichmäßiger Verteilung.

Die Reaktionsfähigkeit bzw. die Lösegeschwindigkeit ist bei Suspensionen aus der Kalklösung im allgemeinen wesentlich größer als die der Suspensionen, die aus Kalkhydrat hergestellt sind.

Weiterhin sollte dem eingesetzten Ansetz- bzw. Löschwasser große Aufmerksamkeit gewidmet werden. Der Bundesverband Kalk [1, 2] empfiehlt hierzu Carbonathärten < 12 °dH (2,136 mmol/l Summe Erdalkalien) sowie Sulfatkonzentrationen unter 400 mg/l beim Ansetzen aus Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und unter 200 mg/l beim Löschen von Branntkalk CaO.

4. **Bereitung von Kalkwasser**

Kalkwasser ist eine klare Lösung des Kalkhydrates $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Wie bereits erwähnt, können bei 20 °C nur ca. 1,7 g/l Kalkhydrat gelöst werden (Abnahme bei steigendem Temperaturverlauf). Bei der Technik der Zugabe von Kalkhydrat in Form von Kalkwasser wird der Löseprozeß, der normalerweise im zu behandelnden Wasser stattfindet, vorverlegt. Dies hat die Vorteile, Verunreinigungen des Aus-

gangsproduktes Kalk vor der Zugabe zu entfernen, ggf. auf Filter zu verzichten und bei der Enthärtung das anfallende Calciumcarbonat besser verwerten zu können.

Aufgrund der oben genannten geringen Löslichkeit von Kalkhydrat sind große Mengen an Kalkwasser erforderlich.

Die Herstellung erfolgt in Kalksättigern. Die bisherige Technik der Erzeugung von Kalkwasser in riesigen Behältern erfordert einen sehr hohen Platzbedarf. Deshalb wird Kalkwasser in zunehmendem Maße in Kompaktanlagen mit Parallelplattenabscheidern hergestellt.

Die theoretische Löslichkeit von 1,7 g/l wird jedoch in der Praxis nicht erreicht. Das Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ weist hier ein anomales Löseverhalten auf. Nach Flinspach und Werner [3] bedeutet dies, daß die Bereitung von (nahezu) gesättigtem Kalkwasser durch Zusatz einer entsprechenden Menge an festem Kalkhydrat zu Wasser nicht ohne weiteres möglich ist. Gibt man beispielsweise 1,7 g lösliches Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in 1 Liter Wasser, so gehen je nach Kalksorte nur 1,35 bis 1,45 g/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Lösung. Der an sich lösliche Rest von 0,25 bis 0,35 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verbleibt als ungelöster Bodensatz und wird bei der Abtrennung der unlöslichen Verunreinigungen zwangsläufig abgetrennt.

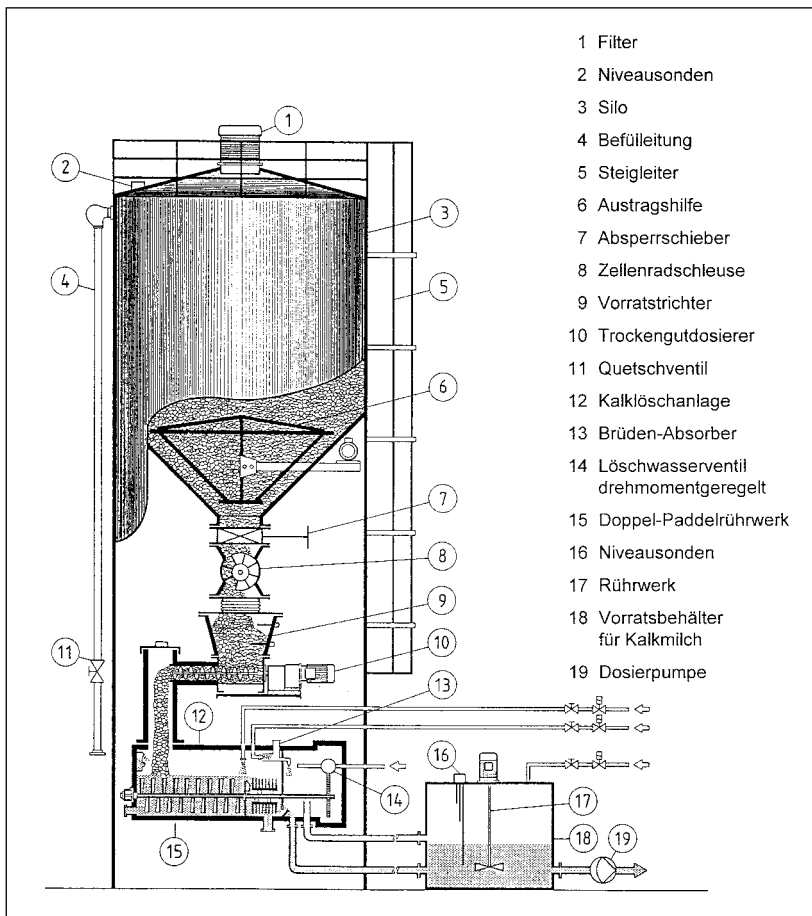
Ein beim Zweckverband Landeswasserversorgung Stuttgart auf der Basis eines modifizierten Schwebstoffkontaktverfahrens entwickeltes und patentiertes Löse- und Reinigungsverfahren erlaubt hingegen, kontinuierlich hochkonzentriertes Kalkwasser bei vernachlässigbaren Verlusten an Kalkhydrat herzustellen.

Dies erlaubt eine Ausnutzung des eingesetzten Kalkhydrates von 98 bis 99 %, auch noch bei einer Konzentration von 1,5 bis 1,6 g/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

5. **Dosierung von Kalkmilch und Kalkwasser**

Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten der Dosierung von Kalkmilch, die direkte Dosierung über eine Stichleitung oder die Dosierung aus einem Ringleitungssystem über ein Quetschventil.

Dabei ist die Dosierung der Kalkmilch aus einem Ringleitungssystem zu bevorzugen, insbesondere bei großen Leitungslängen (> 20 m). Als Förderpumpen können Kreiselpumpen, Exzentrerschneckenpumpen oder Schlauchpumpen in Einsatz kommen. Die Förderleistung sollte mindestens doppelt so hoch wie die maximale Abnahmemenge sein. Als Austrittsorgan aus der Ringleitung bieten sich Quetschventile mit pneumatischer oder hydraulischer, seltener elektrischer Ansteuerung an. Bei der Anordnung der Quetschventile sollte beachtet werden, daß der Aus-



- 1 Filter
- 2 Niveausonden
- 3 Silo
- 4 Befüllleitung
- 5 Steigleiter
- 6 Austragshilfe
- 7 Absperrschieber
- 8 Zellenradschleuse
- 9 Vorratstrichter
- 10 Trockengutdosierer
- 11 Quetschventil
- 12 Kalklöschanlage
- 13 Brüden-Absorber
- 14 Löschwasservertil drehmomentgeregelt
- 15 Doppel-Paddelrührwerk
- 16 Niveausonden
- 17 Rührwerk
- 18 Vorratsbehälter für Kalkmilch
- 19 Dosierpumpe

Bild 3: Kalkmilch-Bereitung aus Branntkalk

tritt aus der Ringleitung immer nach oben erfolgt.

Bei der direkten Dosierung kommen Exzentralschneckenpumpen und Schlauchpumpen zum Einsatz. Die Fördermenge sollte auf die maximale Zugabemenge ausgelegt sein. Die Leistungsverstellung erfolgt heute üblicherweise durch die Ansteuerung der Pumpen mittels eines Frequenzumformers.

Exzentralschneckenpumpen sollten generell mit einem Trockenlaufschutz ausgerüstet werden.

Auch auf die entsprechende Materialauswahl ist bei der Festlegung aller Pumpen zu achten. Die Pumpen sollten saug- und druck-

seitig mit je einem Absperrorgan (Kugelhahn oder Schlauch-Quetschventil) ausgestattet sein. Druckminderer etc. sind nicht einzubauen.

Als Leitungen haben sich in der Praxis druckseitig gewebeverstärkte Kunststoffschläuche bewährt. Saugseitig bieten sich Stahlrohre, Kunststoffrohre oder vakuumfeste Schläuche an.

Die Strömungsgeschwindigkeit sollte 1,0 m/s nicht unterschreiten, besser bei 1,5 m/s liegen.

Alle kalkmilchführenden Leitungen sollten so kurz und geradlinig wie möglich geführt werden. Querschnittverengungen (Druckminderer, Schlauchtüllen etc.) und häufige, enge

Richtungsänderungen sollten unbedingt vermieden werden.

Der Druckverlust in kalkmilchführenden Leitungen kann auf ca. 0,5 bar pro 10 m geschätzt werden. [1, 2]

Entsprechende Anschlüsse für eine mögliche Spülung sind in ausreichendem Maße vorzusehen.

Der Impfstelle sollte ebenfalls große Beachtung geschenkt werden. Durch örtliche Überalkalisierung kommt es, insbesondere bei harten Wässern, zu Ablagerungen.

Ausziehbare Impfstücke, bewegliche Lippen am Austritt, eine Vorverdünnung mit enthartetem Wasser oder die Dosierung in ein Bypasssystem können Abhilfe schaffen.

6. Zusammenfassung

Branntkalk CaO und Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sind die preiswertesten Neutralisationsmittel. Die Herstellung von Kalkmilch und Kalkwasser ist mittlerweile technisch zuverlässig möglich. Allerdings müssen bei der Planung und Ausführung wesentliche, grundlegende Punkte beachtet werden. Die erforderlichen Investitionskosten amortisieren sich aufgrund der preiswerten Chemikalie in kurzer Zeit. ☑

Bildhinweise:

Konzepte mit Kalk
USF Wallace & Tiernan GmbH
Anlagen zur Dosierung alkalisch reagierender Stoffe unter besonderer Berücksichtigung der Einmischung und Regelung von Kalkmilch und Kalkwasser
Dipl.-Ing. W. Roeske, USF Wallace & Tiernan GmbH

Literaturhinweise:

- [1] Herstellung, Lagerung und Dosierung von Kalkprodukten, Februar 1994, Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e. V.
- [2] Technische Hinweise für die Planung und den Betrieb von Anlagen zur Bevorratung und Dosierung von Kalkprodukten, Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e. V.
- [3] Neue Methode zur kontinuierlichen Bereitung großer Mengen an hochreinem Kalkwasser, Prof. Dr.-Ing. D. Flinspach und Dr.-Ing. G. Werner, Zweckverband Landeswasserversorgung, Stuttgart