

KSPE Kalksandstein-Planelemente GmbH & Co KG

**Realisierung einer großtechnischen Anlage
zur Schließung von Wasserkreisläufen
in der Kalksandsteinproduktion**

Abschlussbericht über ein Projekt, gefördert unter dem Aktenzeichen: 21941 von
der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU),

von

Thomas Unland & Dr. Ing. Volker Quentmeier

September 2012

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Zusammenfassung

Einleitung

Hauptteil

1	FESTLEGUNG DES VERFAHRENS	4
1.1	Beschreibung des Verfahrens interner Wasserkreislauf	4
1.2	Beschreibung des Verfahrens: Gesamter Wasserkreislauf	6
2	ERGEBNISSE	8
2.1	Interner Wasserkreislauf	8
2.2	Gesamter Wasserkreislauf	12
3	VERÖFFENTLICHUNG DER ERGEBNISSE	16

Fazit

Literaturverzeichnis

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Bild: 1.1.1	Konventionelle Wasserwirtschaft in einem Kalksandsteinwerk	Seite 4
Bild: 1.1.2	Interner Wasserkreislauf in einem Kalksandsteinwerk	Seite 4
Bild: 1.2.1	Gesamter Wasserkreislauf in einem Kalksandsteinwerk	Seite 6
Bild: 2.1.1	Interner Wasserkreislauf mit Probenahmestellen	Seite 8
Bild: 2.1.2	Verlauf des Chemischen Sauerstoffbedarfs CSB über den Messzeitraum	Seite 11
Bild: 2.2.1	Gesamter Wasserkreislauf mit Probenahmestellen	Seite 12
Tabelle 2.1.1	Ergebnisse Messungen interner Wasserkreislauf	Seite 8
Tabelle 2.2.1	Ergebnisse Messungen interner Wasserkreislauf und Gesamtkreislauf	Seite 13
Tabelle 2.2.2	Ergebnisse Messungen Gesamtkreislauf	Seite 14

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

NH ₄	Ammonium
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf
Ca	Calcium
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Cl	Chlor
CO ₂	Kohlendioxid
P	Druck in bar
TN	Gesamtstickstoff
CF	Konzentrationsfaktor
LF	Leitfähigkeit
Mg	Magnesium
NF	Normalformat Kalksandstein
Bd	Schadstofffracht in kg/d
N	Stickstoff
T	Temperatur in °C
Q	Volumenstrom in m ³ /Zeiteinheit

Zusammenfassung

Bei der Herstellung von Kalksandsteinen fällt ein Abwasser ein, das sich aus folgenden Teilströmen zusammensetzt:

- Abwasser aus der Regeneration der Frischwasseraufbereitungsanlagen
- Abwasser aus der Dampferzeugung (Dampfkesselkondensat)
- Abwasser aus der Härtung von Kalksandsteinen (Härtekesselkondensat)

In der Regel ist das Abwasser aus Frischwasseraufbereitungsanlagen salzhaltig, da Ionenaustauschanlagen eingesetzt werden, die mit Salz regeneriert werden.

Das Abwasser aus der Dampferzeugung ist hochalkalisch, organisch und mit Nährstoffen geringfügig belastet.

Das Härtekesselkondensat als Hauptstrom des Abwassers ist hochalkalisch, organisch und mit Nährstoffen belastet. Der Grad der Belastung hängt unmittelbar von der Reinheit des Einsatzstoffes Sand ab.

Kalksandsteinwerke liegen im Allgemeinen nahe bei ihren Rohstoffressourcen außerhalb der Bebauung und haben oft die Erlaubnis, Grundwasser oder Teichwasser für ihre Produktion zu verwenden. Dabei haben eine Vielzahl von Kalksandsteinwerken das Problem, dass sie zum einen nicht so viel Grundwasser nehmen dürfen, wie sie aufgrund ihrer Produktion benötigen, zum anderen leiten sie häufig ihr Abwasser in kleine Gewässer oder Grundwasser ein, die durch diese Einleitung in wahrnehmbarem Maße verunreinigt werden. Um den Bedarf an Frischwasser/Grundwasser zu senken und die Abwasserableitung in ein Gewässer zu unterbinden, wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt ein Vorhaben mit dem Aktenzeichen 17137 unter dem Titel Schließung von Wasserkreisläufen in der Kalksandsteinproduktion durch Nutzung Rektifikationsanlage gefördert. Die Ergebnisse dieses Vorhabens, das 2002 abgeschlossen wurde, sollten im Rahmen des hier bearbeiteten Vorhabens: Realisierung einer großtechnischen Anlage zur Schließung vom Wasserkreislauf in der Kalksandsteinproduktion mit dem Aktenzeichen 21941 verifiziert werden. Diese Verifizierung gelang mit dem durchgeführten großtechnischen Vorhaben in vollem Umfang.

Folgende Ergebnisse wurden mit einer Anlage mit internem Wasserkreislauf erreicht.

- Das Destillat ist uneingeschränkt als Kesselspeisewasser zur Herstellung von Dampf zu nutzen.
- Durch die Aufbereitung des Härtekesselkondensats zu Kesselspeisewasser und die Nutzung des Zentrats als Anmachwasser für die Mischerei wurde der Frischwasserverbrauch gegenüber der konventionellen Wasserwirtschaft um 85 % reduziert.
- Durch die Verwendung der thermischen Verfahrenstechnik zur Kreislauf- und Frischwasseraufbereitung wird kein anorganisches Salz mehr zusätzlich verwendet. Der Nachweis, dass keine Emissionen in das Gewässer gelangen, ist im Rahmen des gesamten Wasserkreislaufes zu führen.
- Durch die Einführung des internen Wasserkreislaufes wurde die gesamte Energiebilanz des Werkes verbessert und zwar bezogen auf den Verbrauch um 17 %. Das setzt sich zusammen aus einem Minus von 23 % aus dem Gasverbrauch und durch die installierten Anlagen um 22 % im Stromverbrauch. Wird diese Situation auf den Primärenergiebezug umgerechnet, so ergibt sich ein Minus von 11 % im Gesamtenergieverbrauch bezogen auf die Primärenergie.

Der interne Wasserkreislauf bedeutet, dass das Abwasser mit einer Verdampferanlage aufbereitet wurde, das Destillat der Verdampferanlage als Kesselspeisewasser zur Härtung der Steine eingesetzt wurde.

Mit dem internen Kreislauf konnten die Rückführung und die Nutzung des Zentrates zur Mischerei nicht erfolgreich erprobt werden. Die Rückführung des Zentrates als Anmachwasser in der Mischerei zur Kalksandsteinproduktion führte zu einer Verminderung der Qualität im Stein. Deshalb wurde ergänzend zu dem internen Kreislauf eine biologische Reinigung des Zentrates installiert.

Mit dem gesamten Kreislauf des Wassers mit der Verdampferanlage für die interne Kreislaufführung und die Wasseraufbereitung für das Zentrat konnten folgende zusätzliche Ziele erreicht werden:

- Durch eine Neutralisation des Zentrats mit Rauchgasen wird die Verwendung von technischem CO₂ oder anorganischen Säuren vollständig vermieden.
- Die biologische Reinigung des Zentrats führt dazu, dass das gereinigte Zentrat als Anmachwasser für die Mischerei verwendet werden kann, ohne dass es zu organischen Spitzen im Kreislauf des Wasser mit einer nachteiligen Konsequenz für die Qualität des Produktes kommt.

Mit den vorgenannten Punkten sind die Ziele des Pilotvorhabens im Aktenzeichen 17137 auch für die großtechnische Realisierung nachgewiesen.

Die gesamte Wasserkreislaufführung hat ein Investitionsvolumen von ca. 3 Mio. Euro zur Folge. Diese hohen Investitionen lassen sich nur in Sonderfällen für die Kalksandsteinindustrie aufgrund ihrer Höhe realisieren. Sonderfälle sind das Grundwasserressourcen nachhaltig geschont werden und für die Kalksandsteinproduktion nur in geringem Umfang zur Verfügung stehen und/oder eine Einleitung von Abwasser aus der Produktion der Kalksandsteinwerke weder in eine kommunale Kläranlage möglich ist, noch nach einer konventionellen Abwasserreinigung in ein Gewässer abgeleitet werden dürfen.

EINLEITUNG

Bei der Herstellung von Kalksandsteinprodukten fällt ein Abwasser an, das sich aus folgenden Teilströmen zusammensetzt:

- Abwasser aus der Regeneration der Frischwasseraufbereitungsanlagen.
- Abwasser aus der Dampferzeugung (Dampfkesselkondensat).
- Abwasser aus der Härtung der Steine (Härtekesselkondensat).

In der Regel ist das Abwasser aus der Frischwasseraufbereitung salzhaltig, da Ionenaustauscheranlagen eingesetzt werden, die mit Salzen regeneriert werden.

Das Abwasser aus der Dampferzeugung ist hochalkalisch, organisch und mit Nährstoffen geringfügig belastet. Dies begründet sich mit der Dampfückführung aus dem Härtekessel.

Das Härtekesselkondensat ist hochalkalisch, organisch und mit Nährstoffen belastet. Der Grad der Belastung hängt unmittelbar von der Reinheit des Einsatzstoffes Sand ab.

Die Kalksandsteinwerke liegen im Allgemeinen nahe bei ihren Rohstoffressourcen außerhalb der Bebauung und haben oft die Erlaubnis, Teichwasser für ihre Produktion zu verwenden. Dabei haben eine Vielzahl von Kalksandsteinwerken das Problem, dass sie zum einen nicht so viel Grundwasser entnehmen dürfen, wie sie aufgrund ihrer Produktion benötigen, zum anderen leiten sie häufig ihr Abwasser in kleine Gewässer oder in das Grundwasser ein, die durch diese Einleitung in einem wahrnehmbaren Maße verunreinigt werden.

Um den Bedarf an Frischwasser/Grundwasser zu senken und eine Abwassereinleitung in ein Gewässer zu unterbinden, wurden von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt ein Vorhaben mit dem Aktenzeichen: 17137 und dem Titel *Schließung von Wasserkreisläufen in der Kalksandsteinproduktion durch Nutzung einer Rektifikationsanlage* gefördert. Dieses im Jahre 2002 abgeschlossene Projekt wurde im halbtechnischen Maßstab durchgeführt. Mit Hilfe einer Versuchsanlage konnte verifiziert werden, dass sich durch die thermische Behandlung des Härtekesselkondensats im Vergleich zum konventionellen Wasserkreislauf mit entsprechender Wasseraufbereitung in einem Kalksandsteinwerk folgende Veränderungen erreichen lassen:

- Bei der Kreislaufführung und Frischwasseraufbereitung mit einer Verdampferanlage lässt sich der Frischwasserverbrauch um 85 % reduzieren.
- Durch die Verwendung einer thermischen Verfahrenstechnik zur Kreislauffrischwasseraufbereitung lässt sich die Salzemission in ein Gewässer um ca. eine 10er-Potenz verringern.
- Durch die Einführung einer thermischen Behandlung für das Härtekesselkondensat und das Frischwasser lässt sich der Verbrauch an fossilen Brennstoffen und die CO₂-Emission im Vergleich zu einer konventionellen Wasserführung um ca. 15 % reduzieren.
- Die Pilotanlage hat gezeigt, dass der Einsatz einer Verdampferanlage zur Aufbereitung von Frisch- und Härtekesselkondensat zur Kesselspeisewasser technisch möglich ist und die Betriebsprobleme mit einer geeigneten Verfahrenstechnik beherrschbar sind. Es wird ein Destillat auch bei Zusatz von Frischwasser erzeugt, das sich als Kesselspeisewasser eignet und in dem Dampfkessel nur wenig Abschlamm- und Absalzwasser erwarten lässt. Es wird ein Zentrat erzeugt, das in einer biologischen Kläranlage zu Wasser aufbereitet wird, das in der Mischerei eines Kalksandsteinwerkes wieder eingesetzt werden kann.
- die Betriebskosten einer Verdampfungsanlage zur Kesselspeisewasseraufbereitung und einer Biologie zur Abwasserbehandlung bewegen sich auf einem Niveau, das auch bei einer konventionellen Wasserwirtschaft anzutreffen ist.

Die o. g. Ergebnisse wurden im Rahmen von einer halbtechnischen Versuchsanlage gewonnen. In dem mit dem Aktenzeichen 21941 bewilligten Projekt sind die o. g. Ergebnisse bei einer Realisierung in der Großtechnik nachzuweisen.

HAUPTTEIL

1 Festlegung des Verfahrens

1.1 Beschreibung des Verfahrens interner Wasserkreislauf

In dem Bild 1.1.1 ist die konventionelle Wasserwirtschaft in einem Kalksandsteinwerk dargestellt. Aus diesem Bild lassen sich die Abwasseranfallstellen entnehmen, die in der Einleitung beschrieben wurden.

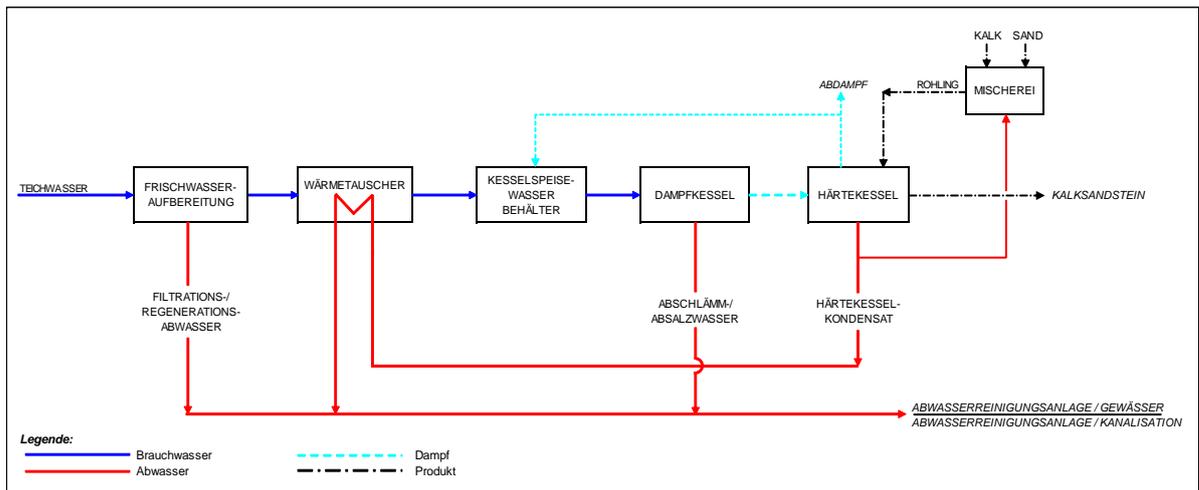


Bild 1.1.1: Konventionelle Wasserwirtschaft in einem Kalksandsteinwerk

Auf der Basis des mit Aktenzeichen: 17137 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderten Vorhaben im halbtechnischen Maßstab ließ sich eine großtechnische Anlage ableiten, wie sie in Bild 1.1.2 für den internen Wasserkreislauf in einem Kalksandsteinwerk dargestellt ist.

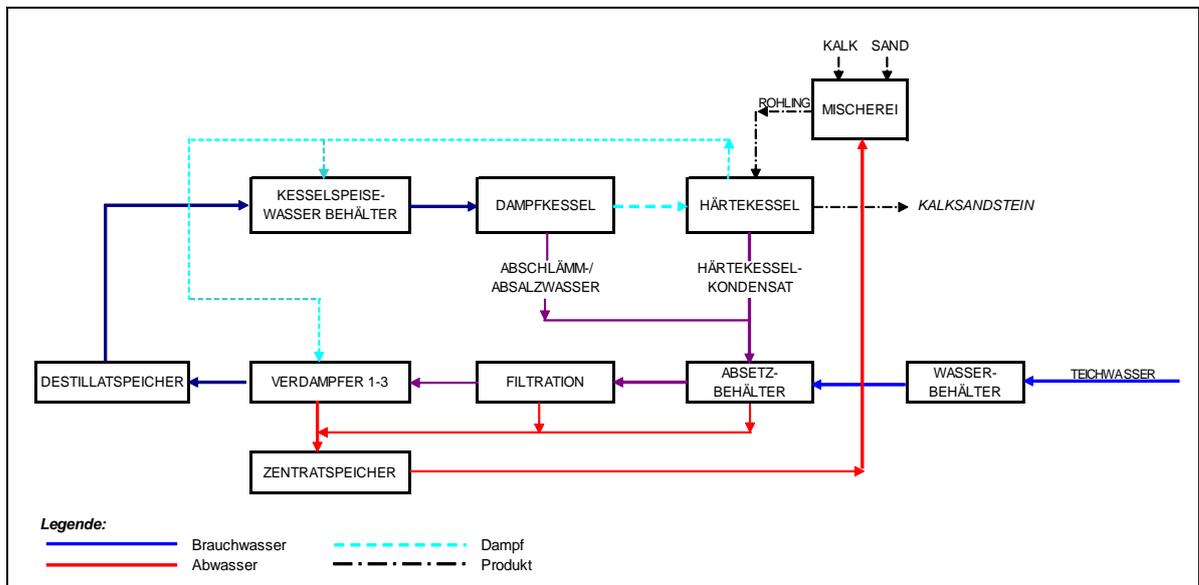


Bild 1.1.2: Interner Wasserkreislauf in einem Kalksandsteinwerk

Interner Wasserkreislauf bedeutet, dass kein Abwasser aus dem Aufbereitungssystem ausgeschleust wird und das gesamte Abwasser, das bei der Kreislaufführung als Zentrat anfällt, ohne weitere Behandlung der Mischerei zugeführt wird.

Wie aus dem Bild 1.1.2 zu entnehmen ist, wird das Wasser wie folgt verwendet / behandelt:

Produktion:

- aufbereitete Wasser wird über den Kesselspeisewasserbehälter in den Dampfkessel geleitet
- der im Dampfkessel erzeugte gespannte Dampf wird zur Härtung der Kalksandsteine im Härtekessel verwendet
- das aus der thermischen Abwasserbehandlung anfallende Zentrat wird zu Produktion verwendet

Abwasserbehandlung / Enthärtung von Teichwasser:

- das aus der Produktion anfallende Abwasser und das zur Ergänzung des Wasserkreislaufes notwendige Teichwasser wird in einer ersten Verfahrensstufe über einen Absetzbehälter zur Abscheidung von Feststoffen geleitet
- als zweite Verfahrensstufe ist eine Filtration zur Abscheidung von Feinststoffen vorgesehen
- die dritte Verfahrensstufe besteht aus einer dreistufigen Vakuum Verdampferanlage. Das Destillat aus der Verdampferanlage wird in der Produktion zu Dampferzeugung genutzt, das Zentrat in der Produktion als Anmachwasser in der Mischerei.

Es wurde der interne Kreislauf als erster Arbeitsschritt für die großtechnische Realisierung gewählt, weil von Teilen der Fachwelt die Überzeugung geäußert wird, dass eine Rückführung des Abwassers/Zentrates aus der internen Kreislaufführung in die Mischerei keine Probleme bereitet und eine Aufbereitung des Zentrates zum Senken der Schadstoffe im Kreislauf nicht erforderlich ist.

Für den internen Kreislauf wurde eine Anlage installiert, wie sie im Bild 1.1.2 dargestellt ist.

Das Abschlammwasser aus dem Dampfkessel und das Härtekesselkondensat werden gemeinsam einem Absetzbehälter zugeführt, in den auch das Frischwasser zugeleitet wird. Das Wasser wird filtriert und einer dreistufigen Vakuumverdampferanlage zugeführt. In der Verdampferanlage werden Destillat und Zentrat voneinander getrennt. Das Destillat wird in einem Destillatspeicher aufgefangen und dient als Kesselspeisewasser. Das Kesselspeisewasser wird dann im Dampfkessel zu Dampf umgewandelt und im Härtekessel zur Härtung des Steines genutzt. Das aus dem Verdampfer ausgeschleuste Zentrat wird über einen Zentratspeicher geleitet und bei Bedarf der Mischerei, in der Kalk und Sand für den Rohling gemischt werden, als Anmachwasser zugeführt.

Mit der internen Wasserkreislaufführung ist auch eine Verbesserung der Nutzung des Dampfes verbunden. Heute wird von dem Härtekessel, der seinen Dampf nicht mehr benötigt, der Dampf in einen weiteren Härtekessel übergelassen. Die Energie des weitgehend drucklosen Dampfes wird entweder in dem Kesselspeisewasserbehälter genutzt, oder er wird für den Betrieb der Verdampferanlage eingesetzt.

Der interne Kreislauf wurde in den Jahren 2006 bis 2007 großtechnisch realisiert. Die Kreislaufführung des Wassers mit der Verdampferanlage basiert im Wesentlichen auf den Patenten DE 197 02 430 C2 / DE 195 44 238 C1 , Abänderungen der Patente wurden im Rahmen der großtechnischen Anlage in Absprache mit dem Patentinhaber realisiert. Seit November 2007 ist der interne Wasserkreislauf in Betrieb. Die Ergebnisse der begleitenden Untersuchung des internen Wasserkreislaufes sind dem Kapitel 2.1.1 zu entnehmen.

Die Investition für die Herstellung des internen Kreislaufs belief sich auf ca. 2.340.000 € netto.

Gegenüber dem ursprünglichen Zeitplan verzögerte sich die Realisierung aufgrund der konjunkturellen Lage in der Kalksandsteinindustrie und den daraus resultierenden Möglichkeiten, Investitionen zu realisieren.

1.2 Beschreibung des Verfahrens: Gesamter Wasserkreislauf

Der interne Kreislauf mit der Aufbereitung des Abwassers aus den Härtekesseln und dem Frischwasser aus dem Wasserbehälter mittels einer Verdampferanlage reicht aus, um ein Destillat zu erzeugen, das als Kesselspeisewasser zur Dampfherstellung beim Härten des Steines wieder eingesetzt werden kann. Das Zentrat kann aber nur bedingt als Anmachwasser für die Mischerei eingesetzt werden. Durch die Verwendung des Konzentrates als Anmachwasser ergab sich ein leichtes Abfallen der Rohlingsstandfestigkeit (siehe Kapitel 2.1).

Bei dem Zentrat muss eine Senke der Schadstoffe erreicht werden. Die Senke ist durch eine biologische Reinigung des Abwassers möglich.

Auf der Basis der gemessenen Werte des Zentrats wurde eine Abwasserreinigungsanlage konzipiert. Aus dem Bild 1.2.1 sind die Verfahrensstufen der Reinigung des Zentrats und die Einbindung der Reinigungsanlage in den Gesamtkreislauf zu entnehmen.

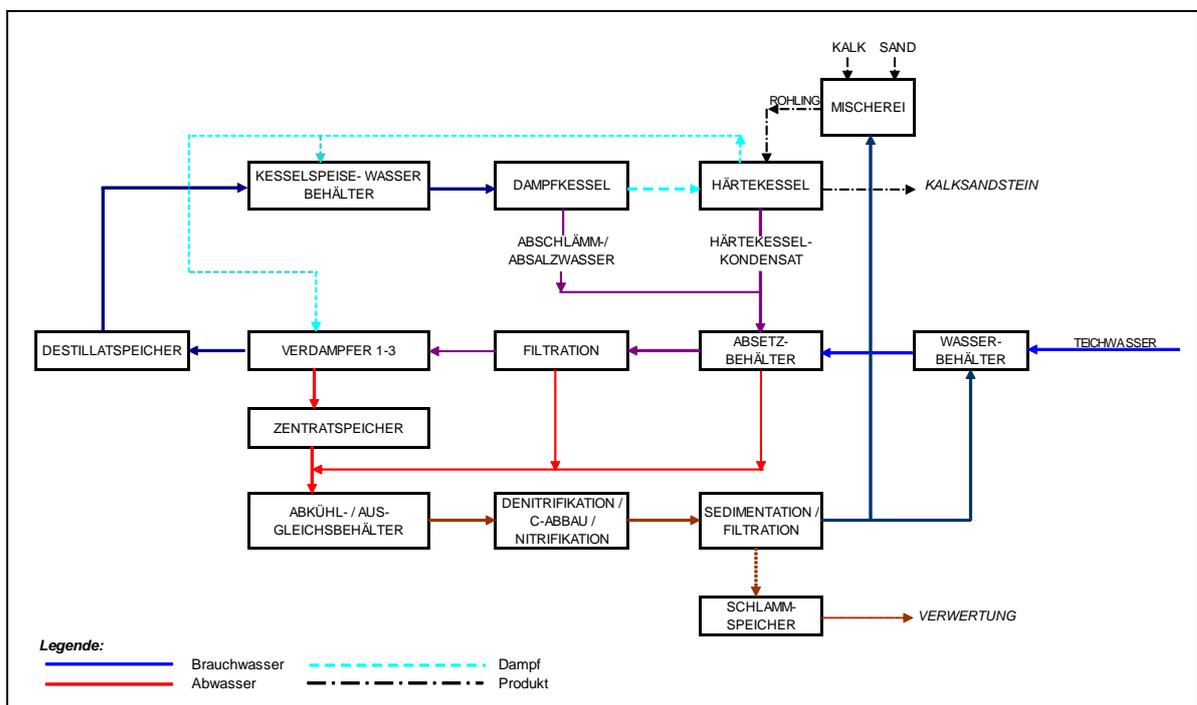


Bild 1.2.1: Gesamter Wasserkreislauf in einem Kalksandsteinwerk

Die erste Stufe der Behandlung ist ein Abkühl- und Ausgleichsbehälter, da das Zentrat eine Temperatur von ca. 45° aufweist und eine biologische Reinigung erst ab einer Temperatur unter 35°C möglich wird. An den Ausgleichsbehälter schließt sich eine unbelüftete Zone zur Reduzierung des Stickstoffs und eine belüftete Stufe zum Kohlenstoffabbau und zur Umwandlung des organische Stockstoffs und des Ammonium zu Nitrat an.

Diese biologischen Prozesse sind nur dann möglich, wenn das hoch alkalische Zentrat auf einen pH-Wert von 8 bis 9 eingestellt wird. Zur Neutralisation wird aus dem Kamin Rauchgas abgezogen und mit der Belüftung in den Bereich des Kohlenstoffabbaus und Nitrifikation eingeleitet. Das im Rauchgas enthaltene CO₂ neutralisiert das Abwasser.

Aus den biologischen Reaktoren fließt das Abwasser in eine Sedimentation. Der Schlamm wird in den biologischen Reaktor zurückgeführt, überschüssiger Schlamm wird aus dem System abgezogen und in einem Schlamm-Speicher gelagert.

Das Klarwasser wird filtriert und von dort aus entweder nach Anforderung in die Mischerei als Anmachwasser genutzt oder es wird zur Einspeisung in den Kreislauf in den Wasserbehälter gegeben, in den auch Teichwasser geleitet wird. In erster Priorität wird der Wasserbehälter mit dem Klarwasser aus der biologischen Reinigung bedient. In zweiter Priorität wird Teichwasser eingesetzt.

Der Schlamm Speicher enthält biologischen Schlamm, dieser wird entweder zur weiteren Entwässerung an eine kommunale Kläranlage abgegeben oder kann, wie Versuche gezeigt haben, als Zuschlagsstoff bei der Herstellung des Kalksandsteines verwendet werden.

Die Investition für die Herstellung der Ergänzung des Kreislaufs belief sich auf ca. 530.000 € netto.

Die Ergänzung des Kreislaufs wurde 2010 in Betrieb genommen.

Gegenüber dem ursprünglichen Zeitplan verzögerte sich die Realisierung aufgrund der Messungen im internen Kreislauf, der Auswertung und Diskussion der gewonnenen Ergebnisse und der Zeit für die Herstellung und Inbetriebnahme der Ergänzungen des Kreislaufs.

2 Ergebnisse

2.1 Interner Wasserkreislauf

Der interne Wasserkreislauf wurde seit November 2007 betrieben und durch intensive Messungen des IUV Institut für Umweltverfahrenstechnik Bremen begleitet.

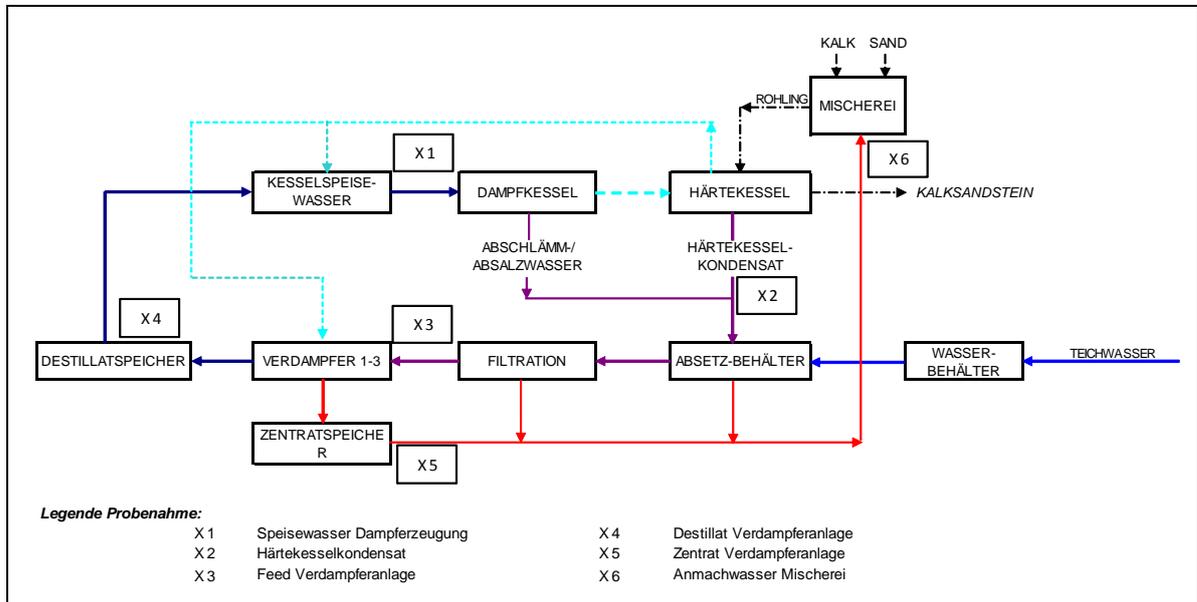


Bild 2.1.1: Interner Wasserkreislauf mit Probenahmestellen

In dem Bild 2.1.1 ist dargestellt, an welchen Stellen Probenahmen erfolgten. In Tabelle 2.1.1 sind die Ergebnisse der Qualitätsmessung zusammen gefasst. Die Messungen wurden in wöchentlicher Frequenz von November 2007 bis Juni 2008 mit Unterbrechung wegen Produktionsstillstands von Mitte Dezember 2007 bis Ende Februar 2008 durchgeführt.

Parameter	Einheit	Speisewasser X 1	Härtekesselkond. X 2	Feed X 3	Destillat X 4	Zentrat X 5	Zulauf Mischerei X 6
Leitfähigkeit	µS/cm	98	3.016	1.861	78	9.384	9.384
CSB	mg/l	49	281	184	49	874	874
Oberflächenspannung	mN/m	71,17	70,46	70,86	71,26	67,10	67,10
Gesamt Stickstoff	mg/l	47	46	28	55	18	18
Kieselsäure	mg/l	0,1	49,8	31,6	<0,1	162,6	162,6
Gesamthärte	mml/l	<0,18	0,26	0,52	<0,18	1,45	1,45
Anorganisch C	mg/l	16	40	22	17	94	94

Tabelle 2.1.1 Ergebnisse Messungen interner Kreislauf

Der am stärksten verunreinigte Teilstrom im Kreislauf ist das Härtekesselkondensat. Es ist hochalkalisch, hat eine Leitfähigkeit von ca. 3.000 µS/cm und ist durch den Rohstoff Sand organisch verunreinigt. Die Oberflächenspannung des Härtekesselkondensates liegt niedriger als im übrigen Wasser, dies bedeutet nach den vorliegenden Erfahrungen, es besteht bei der weiteren Nutzung und Aufbereitung eine starke Tendenz zum Schäumen. Stickstoff wird über das Härtekesselkondensat mit in das System eingetragen. Auch Kieselsäure wird von dem Härtekesselkondensat in das System geschleust. Die Konzentration an Kieselsäure ist ein limitierender Faktor in der Dampferzeugung, sie muss in den nachfolgenden Anlagen auf ein Minimum reduziert werden. Die Gesamthärte des Härtekesselkondensates liegt gegenüber dem Frischwasser niedrig.

Vor der Wasseraufbereitung wird dem Härtekesselkondensat zum Ausgleich der Verluste im Kreislauf und Produktionsprozess Teichwasser als Frischwasser zugegeben. Das Teichwasser ist organisch kaum verunreinigt, hat eine geringe Leitfähigkeit, der pH-Wert ist neutral, die Oberflächenspannung liegt deutlich höher als die des Härtekesselkondensates. Die Zusammenführung von Härtekesselkondensat und Teichwasser wird allerdings vor der Kreislaufwasseraufbereitung notwendig, da das Teichwasser eine relativ große Härte besitzt und vor der Nutzung als Kesselspeisewasser muss diese Härte aus dem Wasser durch die nachfolgenden Aufbereitungsanlagen entfernt werden. Damit wird für das Teichwasser die bisherige Wasseraufbereitung mit Filtration und Ionenaustauschanlage obsolet.

Die Werte für den Feed der Verdampferanlage geben die Konzentrationen wieder, die sich nach Vermischung von Härtekesselkondensat und Teichwasser ergeben.

Die Leistung der Verdampferanlage mit der vorgeschalteten Sedimentation und der Filtration ist den Spalten Zentrat und Destillat zu entnehmen. Während der Phase der Beprobung wurden ca 10% des aufbereiteten Wassers als Zentrat ausgeschleust.

Die Werte für das Zentrat zeigen die Verunreinigung des ausgeschleusten Wassers, das bis zum Juni 2008 als Anmachwasser für die Mischerei genutzt wurde.

Die Werte des Destillates zeigen, welche Reinigungsleistung die Verdampferanlage besitzt. Die Werte des Destillates gleichen den Werten des Kesselspeisewassers, mit dem der Dampfkessel beschickt wird.

Im Folgenden werden die einzelnen Parameter der Schadstoffe auf dem Weg des Kreislaufes diskutiert. Aus der Tabelle 2.1.1 ist ersichtlich, dass sich durch die Wasserbehandlung im Kreislauf kaum eine Veränderung des pH-Wertes ergibt. Der alkalische pH-Wert im Kesselspeisewasser ist erwünscht. So dass sich durch den alkalischen pH-Wert keine Einschränkung der Nutzung des Destillates als Kesselspeisewasser für die Dampferstellung ergibt.

Die Leitfähigkeit im Kreislauf wird durch das Härtekondensat deutlich erhöht. Wie die Auswertung ergibt, verbleibt die Leitfähigkeit zu großen Teilen in dem Zentrat. Im Destillat liegt die Leitfähigkeit unter der des Teichwasser. Für diesen Parameter gilt auch die Aussage, dass die Werte im Destillat soweit gesenkt sind, dass eine Nutzung des Destillates als Kesselspeisewasser zur Herstellung des Dampfes uneingeschränkt möglich ist.

Der Eintrag der organischen Verunreinigung wird mit dem Parameter CSB erfasst. Die Einschlebung der organischen Verunreinigung erfolgt durch das Härtekesselkondensat. Die Verdampferanlage mit den vorgeschalteten Anlagen zeigt einen guten Rückhalt der organischen Verunreinigung. Das Zentrat ist ca. dreimal so hoch verunreinigt wie das Härtekesselkondensat. Nur leichtflüchtige Stoffe gehen mit in das Destillat. Die Konzentration der organischen Verunreinigung verursacht im Kesselspeisewasser und in der nachfolgenden Dampferzeugung keine Probleme.

Die Oberflächenspannung nimmt im Härtekesselkondensat ab. Dieses bedeutet, dass ohne weitere Behandlung ein Schäumen in der Dampferstellung zu befürchten ist. Es zeigt sich auch hier, dass die Oberflächenspannung durch die Verdampferanlage positiv beeinflusst ist. Die schäumenden Anteile verbleiben im Zentrat, während das Destillat wieder eine Oberflächenspannung nahe der des Teichwasser aufweist. Damit ist keine Schaumproblematik bei der Herstellung von Dampf aus dem Kesselspeisewasser zu erwarten und wurde auch nicht festgestellt.

Der Gesamtstickstoff setzt sich hier aus Ammonium und organischem Stickstoff zusammen und wird über den Rohstoff Sand mit in das Härtekesselkondensat eingetragen. Die Verdampferanlage bewirkt nur einen geringfügigen Rückhalt des Stickstoffes. Wie der Betrieb der Anlage allerdings zeigt, reicht der Rückhalt durch die Verdampferanlage und durch die Ausschleusung mit Zentrat aus, um einen sicheren Betrieb der Dampferzeugung durch das Destillat zu gewährleisten.

Kieselsäure wird ebenfalls durch das Härtekesselkondensat in den Wasserkreislauf eingetragen. Hier zeigte die Verdampferanlage eine sehr gute Wirkung. Die Kieselsäure verbleibt fast ausschließlich in dem Zentrat, so dass mit dem Destillat eine sehr gute Qualität für das Kesselspeisewasser zur Verfügung gestellt wird.

Härte wird durch das Teichwasser mit in das System eingetragen. Durch die Verdampferanlage wird die Härte im Destillat unter die Nachweisgrenze reduziert. Die Härte verbleibt im Zentrat. Damit ist das Destillat auch bei diesem Parameter für die Herstellung von Dampf uneingeschränkt geeignet.

Der anorganische Kohlenstoff wird auch über das Härtekesselkondensat mit in das System eingetragen. Der anorganische Kohlenstoff wird durch die Verdampferanlage und die vorgeschalteten Anlagen weitgehend zurückgehalten. Er verbleibt im Zentrat. Die Werte für das Destillat und das Kesselspeisewasser sind so niedrig, dass sie bei der Dampfherstellung nicht stören.

Begleitend zu den Qualitätsmessungen wurde zur Beurteilung der Auswirkungen des internen Kreislaufs folgendes dokumentiert und ausgewertet:

- Frischwasserverbrauch
- Energieverbrauch: differenziert in Strom und Gas
- Produktion an Kalksandsteinen erfasst in 1.000 NF/ Zeiteinheit

Mit der Einführung des internen Kreislaufs sind mehrere der Ziele des Vorhabens zur Schließung des Wasserkreislaufführung erreicht, die in der Einleitung genannt wurden. Die Ergebnisse sind wie folgt zu benennen:

- Das Destillat ist uneingeschränkt als Kesselspeisewasser zur Herstellung von Dampf zu nutzen.
- Durch die Aufbereitung des Härtekesselkondensats zu Kesselspeisewasser und die Nutzung des Zentrats als Anmachwasser für die Mischerei wurde der Frischwasserverbrauch gegenüber der konventionellen Wasserwirtschaft um 85 % reduziert.
- Durch die Verwendung der thermischen Verfahrenstechnik zur Kreislauf- und Frischwasseraufbereitung wird kein anorganisches Salz mehr zusätzlich verwendet. Der Nachweis, dass keine Emissionen in das Gewässer gelangen, ist im Rahmen des gesamten Wasserkreislaufes zu führen.
- Durch die Einführung des internen Wasserkreislaufes wurde die gesamte Energiebilanz des Werkes verbessert und zwar bezogen auf den Verbrauch um 17 %. Das setzt sich zusammen aus einem Minus von 23 % aus dem Gasverbrauch und durch die installierten Anlagen um 22 % im Stromverbrauch. Wird diese Situation auf den Primärenergiebezug umgerechnet, so ergibt sich ein Minus von 11 % im Gesamtenergieverbrauch bezogen auf die Primärenergie.

Das Zentrat der Wasserkreislaufführung wurde bis Mitte Juni 2008 wieder als Anmachwasser für die Mischerei genutzt.

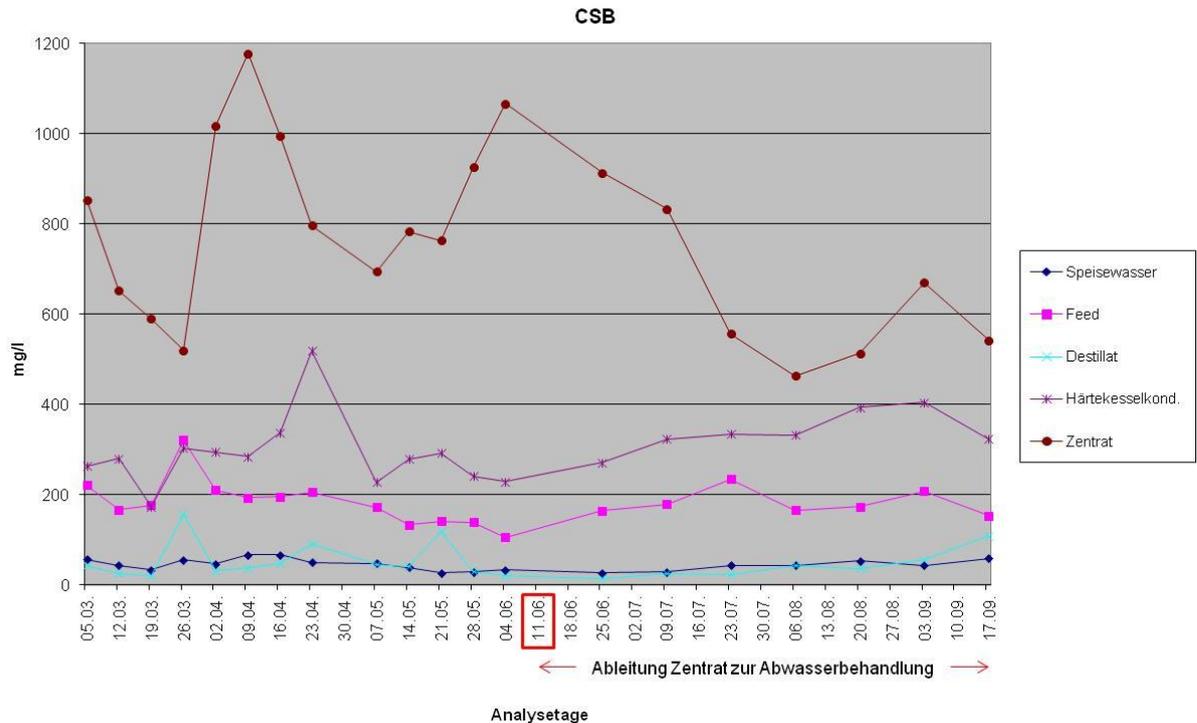


Bild 2.1.2: Verlauf des Chemischen Sauerstoffbedarfs CSB über den Messzeitraum

Im Bild 2.1.2 sind die die Werte der organischen Verunreinigung – ausgedrückt als CSB – für die einzelnen Messpunkte dargestellt. Die Auswertung beginnt nach dem Winterstillstand im März 2008 und wird über ca. ein halbes Jahr fortgeführt. Aus dem Bild ist zu entnehmen, dass ca. alle zwei Monate eine Spitze der organischen Verunreinigung im Zentrat gemessen wird. Diese Spitze der organischen Verunreinigung führt bei der Nutzung des Zentrates als Anmachwasser für die Mischerei ohne weitere Behandlung dazu, dass das Rohprodukt Kalksandstein während des Produktionsprozesses ein leichtes Abfallen der Rohlingsstandfestigkeit zu beobachten war.

Ab Juni 2008 wurde deshalb das Zentrat ausgeschleust und über die bestehende Abwasserbehandlungsanlage abgeleitet und dem Gewässer zugeführt. Seit diesem Zeitraum besteht bei der Herstellung der Rohlinge kein Abfallen der Festigkeiten.

Dieses hat zur Konsequenz, dass der interne Wasserkreislauf nicht ausreicht, um eine abwasserlose Produktion durchzuführen. Vielmehr muss in dem ausgeschleusten Zentrat eine Senke für organische Stoffe herbeigeführt werden, um das Wasser uneingeschränkt als Anmachwasser in der Mischerei zu nutzen. Die Ergebnisse, die mit dem gesamten Wasserkreislauf gewonnen wurden, sind dem Kapitel 2.2 zu entnehmen.

2.2 Gesamter Wasserkreislauf

Der gesamte Wasserkreislauf wurde seit 2010 betrieben und durch intensive Messungen des Instituts für Umwelt- und Verfahrenstechnik (IUV) Bremen begleitet.

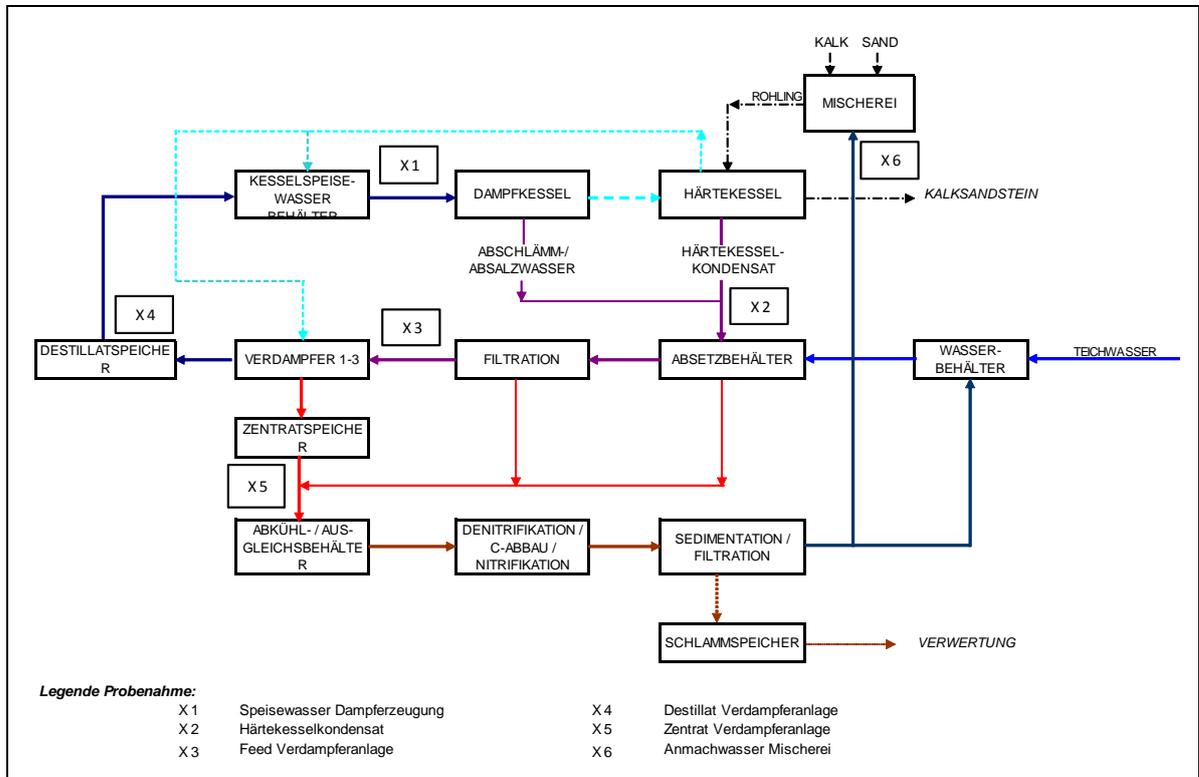


Bild 2.2.1: Gesamter Wasserkreislauf mit Probenahmestellen

In Bild 2.2.1 ist dargestellt, an welchen Stellen Probenahmen erfolgten. In der Tabelle 2.2.1 sind die Ergebnisse der Qualitätsmessung des gesamten Wasserkreislaufes zusammengefasst und den Werten gegenüber gestellt, die aus der Qualitätsmessung des internen Kreislaufs aus dem Jahre 2007/2008 stammen. Eine Zusammenfassung beider Messungen wurde in der Tabelle 2.2.1 vorgenommen, um eine vergleichende Diskussion der Ergebnisse durchführen zu können.

Parameter Probenahmestelle	Einheit	Kreislauf	Speise- wasser X 1	Härtekes- selkond. X 2	Feed X 3	Destillat X 4	Zentrat X 5	Zulauf Mischerei X 6
pH - Wert	-	interner	10,1	11,8	11,5	10,2	12,1	12,1
	-	gesamt	10,1	11,8	11,5	10,2	12,1	9,1
Leitfähigkeit	µS/cm	interner	98	3.016	1.861	78	9.384	9.384
		gesamt	107	2.276	1.545	60	5.123	2.467
CSB	mg/l	interner	49	281	184	49	874	874
		gesamt	43	278	172	49	637	75
Oberflächenspannung	mN/m	interner	71,2	70,5	70,9	71,3	67,1	67,1
		gesamt	71,4	70,5	70,9	71,3	70,2	71,7
Gesamt Stickstoff	mg/l	interner	47	46	28	55	18	18
		gesamt	27	32	19	40	14	10
Kieselsäure	mg/l	interner	0	50	32	<0,1	163	163
		gesamt	0,3	58	34	0,2	126	38
Gesamthärte	mml/l	interner	<0,18	0,26	0,52	<0,18	1,45	1,45
		gesamt	0,23	0,30	0,45	0,25	1,19	1,13
Anorganisch C	mg/l	interner	16	40	22	17	94	94
		gesamt	3	4	10	<2	36	131

Tabelle 2.2.1 Ergebnisse Messungen interner Kreislauf und Gesamtkreislauf

Die Messungen für den gesamten Kreislauf wurden von der IUV in einer wöchentlichen Frequenz von Anfang September 2011 bis Ende November 2011 durchgeführt.

Die wesentliche Veränderung durch die Einführung der Behandlung des Zentrates ist der Tabelle 2.2.1 klar zu entnehmen. Sie besteht in der Veränderung der Werte im Zulauf der Mischerei (Messstelle X 6).

Durch die biologische Behandlung des Zentrates wird der pH-Wert von 12 auf einen nahezu neutralen Wert von 9 gesenkt.

Die Leitfähigkeit reduziert sich um ca. 50 %. Die organische Verunreinigung wird durch die biologische Behandlung um ca. 90 % gesenkt.

Die Oberflächenspannung des Zentrates steigt an, so dass das Anmachwasser zur Mischerei nur noch gering zum Schäumen neigt. Es hat eine Qualität, die besser ist als das Speisewasser für den Dampfkessel.

Der Gesamtstickstoff wird geringfügig reduziert.

Die Kieselsäure, die sich im Zentrat sehr stark angereichert hat, wird durch die biologische Reinigung weitgehend zurückgehalten, so dass nur noch geringe Konzentrationen im Anmachwasser der Mischerei vorhanden sind.

Die Gesamthärte wird durch die Abwasserreinigung nur wenig reduziert.

Der anorganische Kohlenstoff erhöht sich zwischen Zentrat und Zulauf zur Mischerei dadurch, dass die Neutralisation heute mit Rauchgas aus dem Kamin der Dampferzeugung und nicht mehr mit einer anorganischen Säure durchgeführt wird. Der Kohlenstoff des Rauchgases verbleibt durch die Neutralisation als anorganisch C in dem Anmachwasser.

Die übrigen Messungen an den Meßstellen X1 bis X5 haben sich nur wenig geändert. Sie verbleiben in einer ähnlichen Größenordnung wie bei der ersten Messung in den Jahren 2007 und 2008.

Eine weitere Konsequenz aus der biologischen Reinigung des Zentrats ist hervor zu heben. Es wurden keine Spitzen an organischer Verunreinigung im Zentrat über den Meßzeitraum festgestellt, wie sie im internen Kreislauf in regelmäßigen Abständen mit der Konsequenz für die Qualität der Steine gemessen wurden.

Die Messungen für den gesamten Kreislauf wurden von der IUV in einer zweiwöchentlichen Frequenz von Anfang Juli 2012 bis Ende September 2012 wiederholt. Die Ergebnisse sind den Werten von 2011 in Tabelle 2.2.2 gegenübergestellt.

Parameter Probenahmestelle	Einheit	Kreislauf gesamt	Speise- wasser X 1	Härtekes- selkond. X 2	Feed X 3	Destillat X 4	Zentrat X 5	Zulauf Mischerei X 6
pH - Wert	-	2011	10,1	11,8	11,5	10,2	12,1	9,1
	-	2012	10,1	11,7	11,5	10,0	12,0	8,8
Leitfähigkeit	µS/cm	2011	107	2.276	1.545	60	5.123	2.467
		2012	89	2.231	1.655	62	5.400	2.697
CSB	mg/l	2011	43	278	172	49	637	75
		2012	41	265	111	67	642	52
Oberflächenspannung	mN/m	2011	71,4	70,5	70,9	71,3	70,2	71,7
		2012	71,4	70,2	70,8	71,4	69,1	71,4
Gesamt Stickstoff	mg/l	2011	27	32	19	40	14	10
		2012	24	38	23	29	13	4
Kieselsäure	mg/l	2011	0,3	58	34	0,2	126	38
		2012	0,1	49	30	0,4	127	32
Gesamthärte	mml/l	2011	0,23	0,30	0,45	0,25	1,19	1,13
		2012	0,23	0,26	0,39	0,28	1,30	1,34
Anorganisch C	mg/l	2011	3	4	10	<2	36	131
		2012	2	4	11	<2	39	137

Tabelle 2.2.2 Ergebnisse Messungen Gesamtkreislauf

Eine wesentliche Veränderung der Werte aus beiden Jahren ist nicht feststellbar. Die biologische Abwasserreinigung führt im Gesamtkreislauf zu gleichbleibenden Werten. Die zuvor festgestellten Veränderungen seit Einführung des Gesamtkreislaufes sind reproduzierbar und über den Untersuchungszeitraum von September 2011 bis September 2012 stabil.

Nach der Installation des Gesamtkreislaufes gelten daher folgende Aussagen:

- Das Destillat ist uneingeschränkt als Kesselspeisewasser zur Herstellung von Dampf zu nutzen.
- Durch die Aufbereitung des Härtekesselkondensats zu Kesselspeisewasser und die Nutzung des Zentrats als Anmachwasser für die Mischerei wurde der Frischwasserverbrauch gegenüber der konventionellen Wasserwirtschaft um 85 % reduziert.
- Durch die Verwendung der thermischen Verfahrenstechnik zur Kreislauf- und Frischwasseraufbereitung wird kein anorganisches Salz mehr zusätzlich verwendet. Der Nachweis, dass keine Emissionen in das Gewässer gelangen, ist im Rahmen des gesamten Wasserkreislaufes zu führen.
- Durch die Einführung des internen Wasserkreislaufes wurde die gesamte Energiebilanz des Werkes verbessert und zwar bezogen auf den Verbrauch um 17 %. Das setzt sich zusammen aus einem Minus von 23 % aus dem Gasverbrauch und durch die installierten Anlagen um 22 % im Stromverbrauch. Wird diese Situation auf den Primärenergiebezug umgerechnet, so ergibt sich ein Minus von 11 % im Gesamtenergieverbrauch bezogen auf die Primärenergie.
- Durch eine Neutralisation des Zentrats mit Rauchgasen wird die Verwendung von technischem CO₂ oder anorganischen Säuren vollständig vermieden. Das bei der Dampfherstellung erzeugte CO₂ wird somit für die Wasseraufbereitung selbstgenutzt. Der CO₂ Ausstoß des Werkes verringert sich.

- Die biologische Reinigung des Zentrats führt dazu, dass das gereinigte Zentrat als Anmachwasser für die Mischerei verwendet werden kann, ohne dass es zu organischen Spitzen im Kreislauf des Wasser mit einer nachteiligen Konsequenz für die Qualität des Produktes kommt.

3 Veröffentlichung der Ergebnisse

Die Verbreitung der Ergebnisse des Vorhabens sollen über die GVC Mittel VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Ingenieurwesen sowie über die DWA erfolgen. Insbesondere ist beabsichtigt, auf den beiden Verbänden gemeinsam veranstalteten Fachkongressen, die maßgeblich von dem Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik in Bremen organisiert werden, einem breiten Fachpublikum aus dem In- und Ausland die Ergebnisse vorzustellen. Die Ergebnisse werden sowohl von den Kooperationspartnern des Vorhabens elementis consult Ingenieur GmbH als auch von dem Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik der Universität Bremen weiter verbreitet.

Fazit

Mit der Realisierung einer großtechnischen Anlage zur Wasserkreislaufführung in der Kalksandsteinindustrie konnten die im Vorhaben gestellten Ansätze zur Gänze erfüllt werden. Mit einem internen Kreislauf des Wassers und der Rückführung des Destillats aus dem Härtekesselkondensat und den übrigen Abwasserströmen in den Dampfkessel zur Erzeugung des Dampfes für die Produktion konnten folgende Ziele erreicht werden:

- Das Destillat ist uneingeschränkt als Kesselspeisewasser zur Herstellung von Dampf zu nutzen.
- Durch die Aufbereitung des Härtekesselkondensats zu Kesselspeisewasser und die Nutzung des Zentrats als Anmachwasser für die Mischerei wurde der Frischwasserverbrauch gegenüber der konventionellen Wasserwirtschaft um 85 % reduziert.
- Durch die Verwendung der thermischen Verfahrenstechnik zur Kreislauf- und Frischwasseraufbereitung wird kein anorganisches Salz mehr zusätzlich verwendet. Der Nachweis, dass keine Emissionen in das Gewässer gelangen, ist im Rahmen des gesamten Wasserkreislaufes zu führen.
- Durch die Einführung des internen Wasserkreislaufes wurde die gesamte Energiebilanz des Werkes verbessert und zwar bezogen auf den Verbrauch um 17 %. Das setzt sich zusammen aus einem Minus von 23 % aus dem Gasverbrauch und durch die installierten Anlagen um 22 % im Stromverbrauch. Wird diese Situation auf den Primärenergiebezug umgerechnet, so ergibt sich ein Minus von 11 % im Gesamtenergieverbrauch bezogen auf die Primärenergie.

Bei der internen Kreislaufführung muss das Zentrat aus dem Kreislauf ausgeschleust werden und kann nicht als Anmachwasser zur Mischerei genutzt werden, da dies zu Problemen in dem Produkt Kalksandstein führt.

Die Ergänzung des internen Kreislaufes zu einem Gesamtkreislauf mit einer biologischen Behandlung des Zentrats führt zu folgendem weiteren Ergebnissen:

- Durch eine Neutralisation des Zentrats mit Rauchgasen wird die Verwendung von technischem CO₂ oder anorganischen Säuren vollständig vermieden. Das bei der Dampferstellung erzeugte CO₂ wird somit für die Wasseraufbereitung selbstgenutzt. Der CO₂ Ausstoß des Werkes verringert sich.
- Die biologische Reinigung des Zentrats führt dazu, dass das gereinigte Zentrat als Anmachwasser für die Mischerei verwendet werden kann, ohne dass es zu organischen Spitzen im Kreislauf des Wasser mit einer nachteiligen Konsequenz für die Qualität des Produktes kommt.

Mit der Installation eines Kreislaufes für das gesamte Wasser werden damit alle Ziele des Vorhabens erreicht.

Die installierte Technik ist komplex und führt zu nicht zu vernachlässigendem Aufwand an Überwachung, der neben der Hauptaufgabe der Produktion zusätzlich zu bewältigen ist. Dies gilt insbesondere für die biologische Reinigung mit ihren nicht mit der Produktion kompatiblen Abläufen.

Eine Investition von netto ca. 3 Mio. Euro für die Installation eines gesamten Wasserkreislaufes ist für die Kalksandsteinindustrie nur in Sonderfällen realisierbar. Die Investitionen sind nur dann zu rechtfertigen,

- wenn eine Ableitung von Abwasser in einen kommunalen Sammler oder nach einer Aufbereitung in ein Gewässer nicht möglich ist.
- wenn die Entnahme von Grundwasser so eingeschränkt ist, dass ein Wasserkreislauf zur Reduzierung des Frischwasserverbrauchs erforderlich wird.

Literaturverzeichnis

Bundesverband Kalksandsteinindustrie e.V.	Kalksandstein und seine Herstellung	2005
Boroske, Arnold	Verfahren und Vorrichtungen zur Aufbereitung von Brauchwasser einer Kalksandstein Härteanlage Patent DE 19544238C1	1997
Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e. V.	Optimierung der Kreislaufführung von Abwasser aus der Kalksandsteinindustrie mittels biologischer Reinigung Förderung durch DBU: AZ 07929	1998
Quentmeier V., Rübiger N.	Schließung von Wasserkreisläufen in der Kalksandsteinproduktion durch Nutzung einer Rektifikationsanlage Förderung durch DBU: AZ 17137	2002