



**Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

**204 462**

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 02 F 1/58

C 02 F 1/52

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 02 F/ 2342 617

(22) 21.10.81

(44) 30.11.83

(71) siehe (72)

(72) MEIER, ERICH, DIPL.-ING.; DD;

(73) siehe (72)

(74) INSTITUT FUER ENERGETIK ZENTRALSTELLE FUER RAT. ENERGIEANWENDUNG, BFN 7024  
LEIPZIG TORGAUER STR. 114

**(54) VERFAHREN ZUR BRAUCH-, ABWASSER-, GÜLLE- UND SCHLAMMAUFBEREITUNG**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Brauch-, Abwasser-, Gülle- und Schlammaufbereitung mittels Additivfilterasche, einem Rückstand aus Rauchgasentschwefelungsanlagen nach dem Trockenkalkstein-Additivverfahren, die als Kalkträger und Flockungsmittel, als Stabilisator und Bindemittel zur Neutralisation, Agglomeration, Separation, Hygienisierung, Stabilisierung und Strukturveränderung der abzuscheidenden Wasser- und Schlamminhaltsstoffe eingesetzt wird. Ziel der Aufgabe war es, ein preiswertes Material zur Substitution der bisher eingesetzten hochwertigen, energieintensiven Kalkprodukte zu finden. Der kalkreiche Rückstand aus vorstehend genanntem Rauchgasreinigungsverfahren eignet sich, begünstigt durch die hohe Reaktivität dieses Abproduktes, auch gelöscht in Staub-, pelletierter und/oder granulierter Form.

# Titel der Erfindung

Verfahren zur Brauch-, Abwasser-, Gülle- und Schlammaufbereitung

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Anwendung des Verfahrens ist in industriellen und kommunalen Wasseraufbereitungsanlagen insbesondere bei der Aufbereitung von Brauch- und Abwasser, Gülle und Schlamm gegeben.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die vielseitige Anwendung von Brannt- und/oder Löschkalk bei der Brauch- und Abwasseraufbereitung, einschließlich der Rückstände aus diesen Anlagen, ist seit langem bekannt. Allein oder zusammen mit anderen, insbesondere anjonischen Flockungsmitteln werden Kalkprodukte trotz ihres hohen Preises (80 bis 125 M/t) in großer Menge eingesetzt. Das Verfahren zur Kalkerzeugung ist sehr energieintensiv und der Bedarf kann nur ungenügend abgedeckt werden. Im nachstehenden werden einige Anwendungsbeispiele aufgeführt.

In erster Linie werden Kalkprodukte für eine Neutralisation der meist sauren Wasser benötigt. Dieser Verfahrensschritt dient zur Minderung der Korrosion. Wesentlich ist hierbei die Eigenschaft von Kalk, eine umfassende Säurebindung unter Bildung nicht- oder nur

schwerlöslicher Salze herbeizuführen. Die Kalkzugabe bewirkt aber nicht nur eine Fällung der gelösten Wasserinhaltsstoffe sondern darüberhinaus auch eine Koagulation der ebenfalls in den Wässern enthaltenen kolloidalen Schadstoffe.

Weitere Zugaben an Kalk und/oder Löschkalk nach den verschiedenen gebräuchlichen Behandlungsstufen tragen dazu bei, die natürliche oder maschinelle Separation und Entwässerung der anfallenden Klärschlämme zu beschleunigen. Dies führt zu einer Senkung des Wasserverlustes und Qualitätssteigerung des Filtrates.

Infolge der ständig steigenden Anfallmengen an Klärschlamm sowohl in kommunalen wie industriellen Brauch- und Abwasserreinigungsanlagen ist künftig die einfache Verregnung oder Deponierung in Schlammteichen, auf Rieselfeldern, Müllkippen etc. aus vielfältigen Umweltschutzgründen nicht mehr tragbar. Zur Volumenreduzierung unter Stabilisierung der oft tixotropen Schlämme wird daher zunehmend eine Verbrennung oder ein biologischer Abbau, zum Beispiel durch Kompostierung nach Mischung mit Müll, durchgeführt. Neuere Verfahrensentwicklungen hierzu ergaben, daß Kalkprodukte diesen Verfahrensschritt erleichtern.

Angesichts der wachsenden Energieverknappung ist die Deponierung von Altstoffen, zum Beispiel nach einer Klärschlamm-trocknung oder Verbrennung, keine zukunfts-trächtige Lösung. Als solche kann nur eine Behandlungsmethode angesehen werden, bei der unter Strukturveränderung eine Wandlung zu einem wiederverwendungs-fähigen Produkt erfolgt. Erste Anwendungsbeispiele in dieser Richtung wurden bei der Aufarbeitung organisch stark belasteter Abwässer wie Gülle oder von phosphathaltigen Abwässern bekannt. So werden, wiederum unter Einsatz von Kalkprodukten, Düngemittel, die trocken, streufähig, hygienisch einwandfrei anfallen müssen, hergestellt. Die zum Beispiel auch in kommunalen Wässern enthaltenen Phosphatverbindungen können auf Grund eines Ionenaustausches in für Pflanzen geeignete Calcium-Silikat-Phosphatverbindungen umgesetzt werden. In diesem

Zusammenhang wird bereits kalkreiche Asche, soweit örtlich vorhanden, als preiswerter Kalkträger eingesetzt.

Der exotherme Reaktionsablauf bei einer Branntkalkdosierung wird vielfach auch zur Abwassererwärmung genutzt. Die Reaktionswärme bei der Kalklöschung kann je nach Zumischungsmenge so hoch sein, daß eine für eine biologische Reinigungsstufe günstige Wassereintrittstemperatur, aber auch eine ausreichend hohe Pasteurisierungstemperatur erzielt wird, wodurch eine Hygienisierung bewirkt wird.

Zur Stabilisierung von Klärschlämmen wird mitunter vor einer Depositionierung, falls standortgünstig beziehbar, kalkreiche Kraftwerksasche und/oder basische Hochofenschlacke feingemahlen auf Grund ihrer hydraulischen Eigenschaften als relativ billiges Bindemittel eingesetzt. Überschüssige biologische Reinigungskulturen (Mikroorganismen) werden dabei abgetötet und eingebunden.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die Möglichkeit der Stabilisierung der in nassen Rauchgasentschwefelungsanlagen anfallenden großen Mengen calziumsulfithaltigen Schlämme hingewiesen. Der Mangel an ausreichend bindefähigen Materialien ist hierbei so groß, daß hochreine Kalkprodukte beigemischt werden, um die tixotrope Struktur dieser Schlämme aufzuheben.

#### Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt das Ziel zugrunde, ein Material zu finden, das bei der Aufbereitung von Brauch- und Abwasser, Gülle, insbesondere bei der Aufarbeitung der hierbei anfallenden Schlämme, eine kostengünstigere Lösung erwarten läßt. Die Bereitstellung ausreichender Mengen eines dem Brannt- und /oder Löschkalk entsprechenden Reaktionsmaterials aus standortgünstig für Kläranlagen gelegenen Anfallstellen mit einem Abgabepreis unter 20 M/t soll eine Substitution der bisher eingesetzten hochwertigen energieintensiven Kalkprodukte zulassen.

# Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Substitution der bisher eingesetzten Kalkprodukte. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man den kalkreichen Rückstand aus Rauchgasentschwefelungsanlagen nach dem Trockenkalkstein-Additivverfahren anstelle von hochreinem Braant- und/oder Löschkalk eingesetzt.

Infolge der besonderen Brennbedingungen fällt in mit Braunkohle betriebenen Dampferzeugeranlagen eine sehr feinteilige hochporöse Additivfilterasche ( $95 \% \leq 40 \mu\text{m}$ ) an, die hochaktive Komponenten zur Wasserreinigung enthält. Dieses zudem hochhydraulische Abprodukt aus einer Gasreinigungsanlage eignet sich überraschenderweise nach Einführung in Wasser unter erneuter Aktivierung und Wärmefreisetzung weiterhin insbesondere zur Reinigung von Brauch- und Abwasser, Gülle einschließlich der Aufarbeitung der hierbei anfallenden Rückstände.

Die nachstehende mittlere Zusammensetzung einer Additivfilterasche identifiziert nur summarisch die chemische Zusammensetzung derselben, aber nicht die Vielzahl der in diesem Material enthaltenen Verbindungen:

|                         |     |     |       |
|-------------------------|-----|-----|-------|
| $\text{SiO}_2$          | 20  | ... | 40 %  |
| $\text{CaO}$            | 40  | ... | 60 %  |
| $\text{MgO}$            | 3   | ... | 5 %   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 8   | ... | 15 %  |
| $\text{SO}_3$           | 8   | ... | 20 %  |
| $\text{MnO}$            | 0,3 | ... | 3 %   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 4   | ... | 10 %  |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 0,5 | ... | 2 %   |
| $\text{TiO}_2$          | 0   | ... | 1 %   |
| $\text{Cl}_4$           | 0,2 | ... | 0,5 % |

Hierzu gehören Natrium-, Eisen- und Aluminiumsulfate sowie deren Chloride, in Spuren bereits hochwirksame anjonische Flockulanten. Deren Anteile in Additivfilterasche konnten zwar derzeitig noch nicht einzeln ausgewiesen werden, sind aber nach vorliegenden Gleichgewichtsberechnungen mit hoher thermodynamischer Wahrscheinlichkeit, insbesondere in Rückständen bei NaCl-haltigen Braunkohlen, vorhanden.

#### Ausführungsbeispiel

Der Anwendungsbereich von Additivfilteraschen bei der Brauch- und Abwasserreinigung einschließlich zur Aufarbeitung der dabei anfallenden Schlämme wird sehr weitreichend sein. Im nachstehenden kann dieser nur beispielsweise aufgezeigt werden:

Die Zugabe kann je nach dem erforderlichen Aufbereitungsgrad nicht nur einmalig in einer der Prozeßstufen sondern auch mehrmalig erfolgen. Für spezielle Fälle kann auch eine Löschung des Branntkalkanteiles der Additivfilterasche vor der eigentlichen Anwendung vorgenommen werden. Hierbei ist es möglich, eine Pelletierung und Granulierung der Additivfilterasche, die eine leichtere staubfreie Handhabung ermöglicht, durchzuführen, so daß insgesamt ein dem Löschkalk entsprechendes Anwendungsprodukt entsteht.

Die Zugabe einer Additivfilterasche zu Brauch- und/oder Abwasser sowie zu Schlämmen führt bereits bei kleiner Zusatzmenge ( $\leq 5\%$ ) zu einer Neutralisation saurer Wässer (pH-Wertanhebung bis 12) und zu einer Beseitigung der von ihnen ausgehenden Korrosionsgefahr. Hierbei kommt es zur Bildung nichttoxischer, überwiegend unlöslicher Calciumsalze. Die so ausgelöste Fällung, insbesondere von Schwermetallverbindungen, ist weitreichend. Sie erstreckt sich auf Grund der ätzenden Wirkung auch auf organische Stoffe, deren kolloide Struktur gebrochen wird, so daß eine Flockung bei gleichzeitiger Anlagerung der jeweiligen Wasserinhaltsstoffe an die porösen unlöslichen Mineralelemente einsetzt. Kalkreiche Additivfilterasche löst so ein im Vergleich zu anderen alkalischen Fällungsmitteln günstigeres Absetzverhalten aus.

In phosphorhaltigen kommunalen Abwässern, deren Enteutrophierung große Sorge bereitet, kommt es beispielsweise bei Verwendung von Additivfilterasche als Aufschlußmittel durch das Zusammenwirken aktiver calzium- und silikatischer Komponenten zur Bildung von Calzium-Silikat-Phosphatverbindungen, die ausflocken. Diese Verbindungen sind gute, pflanzenverfügbare Düngemittelkomponenten, die den Wert des Rückstandes erhöhen. Gelartige Eiweißverbindungen in Abwässern werden durch die Wärmeentwicklung der Additivfilteraschen soweit zerstört, daß sie dann abfiltrierbar sind. Nach vorliegenden Untersuchungsergebnissen kann die Erwärmung, speziell von Schlämmen, soweit getrieben werden, daß eine Verdampfung einsetzt. In Druckgefäßen ist eine Temperatursteigerung bis auf 140 °C denkbar.

Die Hygienisierung ist dabei vollständig. Alle in Klärschlämmen enthaltenen Krankheitskeime sowie Pflanzensamen werden abgetötet. Eine Verunkrautung landwirtschaftlicher Kulturflächen ist bei Ausbringung von Trockenschlämmen, die mit Additivfilterasche aufbereitet wurden, als Düngemittel ausgeschlossen.

Die vorstehend aufgeführten Merkmale gleichen denen bei Einsatz von Branntkalk. Sie sind völlig ausreichend, jede gewünschte Neutralisation, Fällung, Flockung, Pasteurisierung einzuleiten. Darüber hinaus kommt es auf Grund der hydraulischen Eigenschaften zu einer wesentlichen Strukturveränderung der Schlämme, die nach bekannten Entwässerungs- und Konditionierungsverfahren bis hin zu einem völlig trockenen, krümeligen Produkt aufgearbeitet werden können. Die Trockenmasse wird auch nachträglich nicht wieder in Gärung und/oder Faulung, verbunden mit erheblicher Geruchsentwicklung, übergehen, da die organischen Verbindungen, die zum Beispiel  $H_2S$  entwickeln, abgebaut wurden.

Additivfilterasche wird nach derzeitigem Erkenntnisstand zu einem Preis unter 20 M/t zu haben sein. Gegenüber den herkömmlichen marktgängigen Kalkprodukten wie Brannt- oder Löschkalk mit Abgabepreisen im Bereich 90 ... 125 M/t ergeben sich auch unter Berücksichtigung

eines Mehrbedarfes, der ein Mengenverhältnis von 1 : 2 nicht wesentlich überschreiten wird, erhebliche Einsparungen für unsere Volkswirtschaft. Der Gesamtnutzen einer Substitution der hochwertigen Kalkprodukte, ein Lieferengpaß, durch Additivfilterasche ist derzeit in seiner Gesamtheit noch nicht absehbar.

# Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Brauch-, Abwasser-, Gülle- und Schlammaufbereitung mittels Brannt- und/oder Löschkalk in kommunalen wie in industriellen Kläranlagen einschließlich der hierbei anfallenden Schlämme, insbesondere zur Neutralisation, Agglomeration, Separation, Hygienisierung, Stabilisierung und Strukturveränderung der abzuscheidenden Wasserinhaltsstoffe beziehungsweise der biologischen Reinigungsmittel, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als preiswerter Kalkträger und Flockungsmittel, als Stabilisator und Bindemittel, der Rückstand aus Rauchgasentschwefelungsanlagen nach dem Trockenkalkstein-Additivverfahren, die sogenannte Additivfilterasche, eingesetzt wird.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Additivfilterasche als Kalkträger in einer oder mehreren Prozeßstufen der Klär- und/oder Aufbereitungsanlagen, wie zum Beispiel zur Neutralisation und Fällung, zur Hygienisierung, zur Stabilisierung, eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Punkt 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Additivfilterasche trocken-und/oder naßgelöscht in einer oder mehreren Prozeßstufen der Klär- und Aufbereitungsanlagen eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Additivfilterasche in pelletierter oder granulierter Form eingesetzt wird.