

Sonderdruck aus:

wlb

OKTOBER 1992

10

Wasser, Luft und Boden Zeitschrift für Umwelttechnik

Calciumaluminat-Verfahren zur weitergehenden Fällung von Sulfat und Schwermetallen

Überreicht durch:

Walhalla-Kalk
Entwicklungs- u.
Vertriebsgesellschaft mbH
Donaustauer Str. 207
DW-8400 Regensburg
Telefon: 09 41/4 50 81
Telefax: 09 41/44 83 22

Calciumaluminat-Verfahren zur weitergehenden Fällung von Sulfat und Schwermetallen

GEORG SCHUSTER, NORBERT LAUTERBACH,
FRANK HERNITSCHKE, ULRICH HÖROLDT

Mit Sulfaten und Schwermetallen belastete Industrieabwässer greifen Abwasserkanäle und Betonbauwerke in Kläranlagen an. Das Calciumaluminat-Verfahren zur weitergehenden Fällung kann bestehenden Abwasserbehandlungsanlagen nachgeschaltet werden. Es sorgt für die sichere Einhaltung der geforderten Grenzwerte und minimiert die Entsorgungskosten, da 70 bis 80 % der Rückstände in den Stoffkreislauf zurückgeführt werden können und auch eine Kreislaufführung des gereinigten Abwassers möglich ist.

In der chemischen Industrie Deutschlands werden jährlich etwa 3 Mio. t Schwefelsäure verbraucht. Schwefelsäure dient vorwiegend zur Herstellung anderer Mineralsäuren (z. B. Akkumulatorsäure) und zur Herstellung von Kunstdünger. Auch in Prozeßbädern zur Oberflächenveredelung von Metallen werden Schwefelsäure oder Säuregemische eingesetzt. In der Bundesrepublik Deutschland müssen pro Jahr ca. 500 Mio. m³ Abwasser mit anorganischen Inhaltsstoffen, besonders mit Sulfaten und Schwermetallen, behandelt werden.

Sulfationen sind im Sinne der Abwassergesetzgebung zwar kein Schadstoff wie die Schwermetalle oder wie halogenorganische Verbindungen, sie führen aber häufig zur Zerstörung von Abwasserkanälen und Betonbauwerken in Kläranlagen. Nach DIN 4030 gelten Sulfatkonzentrationen von 600 bis 3000 mg/l SO₄ als stark und mit mehr als 3000 mg/l SO₄ als sehr stark betonangreifend. Außerdem tragen Sulfate erheblich zu einer unerwünschten Aufsal-

1: Beispiel für eine Betonkorrosion



zung unserer Oberflächengewässer bei. Aus diesem Grund wird im ATV-Arbeitsblatt A 115 die Konzentration der Sulfationen im Ablauf von industriellen Abwasserreinigungsanlagen auf Werte von 400 bis 600 mg/l SO₄ begrenzt. Betonzerstörend kann sowohl das Sulfat wirken, welches aus direkten Einleitungen stammt, als auch das durch Oxidation von H₂S unter aeroben Bedingungen im Kanalsystem entstandene (Bild 1).

Aus dem Arbeitsbericht des ATV-Fachausschusses 2.3 [4] ist zu entnehmen, daß aus dem Eiweißverbrauch der Bevölkerung, aus Aniontensiden und aus Waschmitteln ca. 1250 g Schwefel je Einwohner und Jahr in das kommunale Abwasser gelangen. Ein Teil dieses Schwefels wird infolge mikrobiologischer Zersetzungsprozesse in H₂S umgewandelt und kann, gemeinsam mit H₂S-haltigen Industrieabwäs-

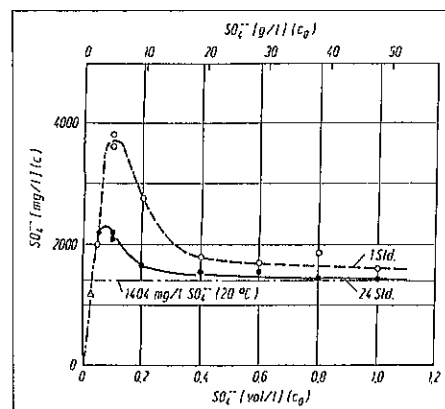
sern, ebenfalls zu Betonkorrosionen führen. Im aeroben Milieu wird H₂S von Bakterien zu Schwefelsäure oxidiert. Dies führt zu einem Säureangriff auf die Kanäle oberhalb des Wasserspiegels.

Im anaeroben Milieu werden Sulfationen durch sulfatreduzierende Bakterien, sog. Desulfurikanten, zu giftigem Schwefelwasserstoff umgesetzt. Diese bakterielle Reduktion findet bevorzugt in den Übergangsbereichen Feststoff/Flüssigkeit, im Sediment von Gewässern, in anaeroben Zonen von Deponien und in der Sielhaut von Kanälen statt. Die Folgen sind u. a. Artenarmut in anaeroben Zonen unserer Oberflächengewässer, große Mengen von H₂S in Deponiegasen und Geruchsbelästigungen aus der Kanalisation.

Da aufgrund der hohen Löslichkeit von Calciumsulfat die angestrebte Restkonzentration von < 400 mg/l SO₄ im Abwasser nicht erreicht werden kann [5], wurde die weitergehende Fällung von Sulfat mit Hilfe von Calciumaluminaten entwickelt. Bei einer Industrieabwasserkläranlage ist dafür eine zusätzliche Fällungsstufe erforderlich. Die weitergehende Sulfatfällung mit Aluminiumverbindungen, vor allem mit Calciumaluminat, bei der das äußerst schwerlösliche Tricalciumaluminat-Trisulfat (Ettringit) entsteht, ist in Europa, den USA, Kanada und Japan patentiert.

Um möglichst viele Industrieabwasserarten mit unterschiedlich hohen Sulfat- und Schwermetallgehalten erfassen zu können, um die Sonderabfallmengen zu minimieren und um möglichst reine, wiederverwertbare Fällungsprodukte zu erhalten, wurde die Schwermetallfällungsstufe optimiert.

Bei konzentrierten Abwässern wird eine sog. „saure Fällungsstufe“ vorgeschaltet;



2: Löslichkeit des Calciumsulfats nach der Fällung mit Kalkmilch; Fällungs-pH-Wert 8,0. Sulfationenkonzentration in Abhängigkeit von der Anfallkonzentration des Sulfats (nach Hartinger)

für besonders schwer fällbare Anionen, wie z. B. Arsenat, wird ein selektiver Anionen-austauscher nachgeschaltet. Das Walhalla-Calciumaluminat-Verfahren erfordert, je nach Abwasserbeschaffenheit, eine oder mehrere der genannten Behandlungsstufen.

Industrieabwasserbehandlung
Allgemein anerkannte Regeln der Technik

Industrieabwässer, die aus einem Kreislauf ausgeschleust werden müssen und wirtschaftlich nicht aufgearbeitet werden können, werden einer Neutralisation oder Fällung unterworfen. Dazu werden schwefelsaure, schwermetallhaltige Abwässer mit Natronlauge oder Kalkmilch bei pH-Werten von 7 bis 9 behandelt. Bei der Fällung mit Natronlauge werden die Sulfat- und Natriumionen in den Kanal oder Vorfluter abgeleitet. Je kg SO₄ gelangen dabei zusätzlich 480 g Na⁺-Ionen in den Kanal oder in das Gewässer (Bild 2). Bei Verwendung von Natronlauge entstehen voluminöse, nur sehr schwer entwässerbare Schwermetallhydroxidschlämme, bei der Behandlung mit Kalkmilch werden die Schwermetalle als schwerlösliche Hydroxide oder Mischsalz gefällt. Gleichzeitig wird Sulfat bis auf Restkonzentrationen von 2000 bis 3000 mg/l SO₄ als Gips gefällt. Diese Gipsmatrix erleichtert die Entwässerbarkeit der Schlämme und führt zu gut zu deponierenden, aber schwer eluierbaren Filterkuchen. Da die Fällung bis dato auch bei sehr hohen SO₄-Konzentrationen nur einstufig durchgeführt wird, ist die gesamte Schlammmenge mit Schwermetallen kontaminiert. Sie muß somit als Sondermüll entsorgt werden.

Schwermetallfällung

Schwermetalle können als Sulfide, Hydroxide oder Carbonate gefällt werden. Die theoretisch geringste Löslichkeit haben nach der Literatur die Schwermetallsulfide (Tabelle 1). Da gefällte Schwermetallsulfide aber bakteriell zu löslichen Sulfaten oxidiert werden können, sagt diese geringe theoretische Löslichkeit nichts über die Stabilität der Metallsulfide in einem Deponiekörper aus.

Tab.1: Löslichkeitsprodukte für schwerlösliche Metallverbindungen.
 Quelle: D'Aus-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker

Metall	Löslichkeitsprodukt des Hydroxids	Löslichkeitsprodukt des Sulfids
Kupfer (Cu)	2·10 ⁻¹⁹	8,5·10 ⁻⁴⁵
Nickel (Ni)	1,5·10 ⁻¹⁴	1,1·10 ⁻²⁷
Chrom (Cr)	2·10 ⁻²⁰	—
Cadmium (Cd)	1,3·10 ⁻¹⁴	5,1·10 ⁻²⁹
Zink (Zn)	1,3·10 ⁻¹⁷	6,9·10 ⁻²⁵
Blei (Pb)	3,3·10 ⁻¹⁴ bas. Karbonat	3,4·10 ⁻²⁸
Eisen II (Fe)	4,8·10 ⁻¹⁶	3,7·10 ⁻¹⁹
Eisen III (Fe)	3,8·10 ⁻²⁸	—

Die Löslichkeitsprodukte der ebenfalls schwerlöslichen Schwermetallhydroxide sind höher als die der Schwermetallsulfide. Das Löslichkeitsprodukt der Schwermetallhydroxide ist jedoch nicht relevant, da mit Kalkmilch nicht die reinen Hydroxide, sondern wesentlich schwerer lösliche Mischsalze gefällt werden. Hydroxide unterliegen keinem bakteriellen Angriff. Sie können unter Zutritt von sehr viel Luft im Laufe von Jahrzehnten zu schwerlöslichen Schwermetallcarbonaten umgesetzt werden. Diese Umsetzung geht allerdings sehr langsam vor sich, da die gefällten Mischsalze in einer Matrix aus Kalkhydrat und/oder Gips vorliegen. Durch Einbau und Verdichtung ist darüberhinaus der Zutritt von Luft in den Deponiekörper erschwert.

Der neue Stand der Technik
Vorfällung bei pH 2-3

Die Neutralisationskurve in Bild 3 zeigt, daß bei konzentriertem Abwasser bereits ca. 83% des Sulfates bei pH 2,5 gefällt werden können. Da in diesem pH-Bereich praktisch mit keiner Schwermetallfällung zu rechnen ist, entstehen, nach Wäsche des Filterkuchens, wiederverwertbare Gips-schlämme. Bei pH 2,5 kann der Ausgangs-sulfatgehalt bereits auf SO₄-Restkonzentrationen von ca. 5000 mg/l SO₄ abgesenkt werden. Bei solchen hochkonzentrierten sulfathaltigen Abwässern lassen sich auf diese Weise 70 bis 80% der Schlammmenge einer Verwertung beispielsweise in der Gips- oder Zementindustrie zuführen. Das Verbringen auf eine Sondermülldeponie kann entfallen.

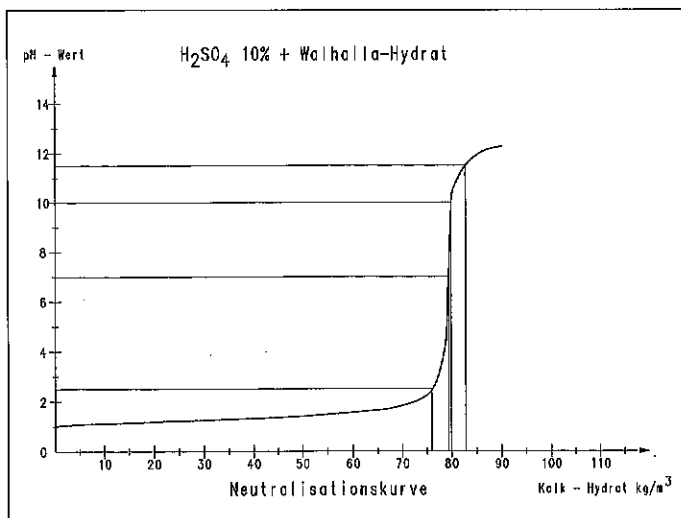
Hydroxidische Schwermetallfällung

Industrieabwässer mit geringen SO₄-Konzentrationen oder solche aus zuvor bespro-

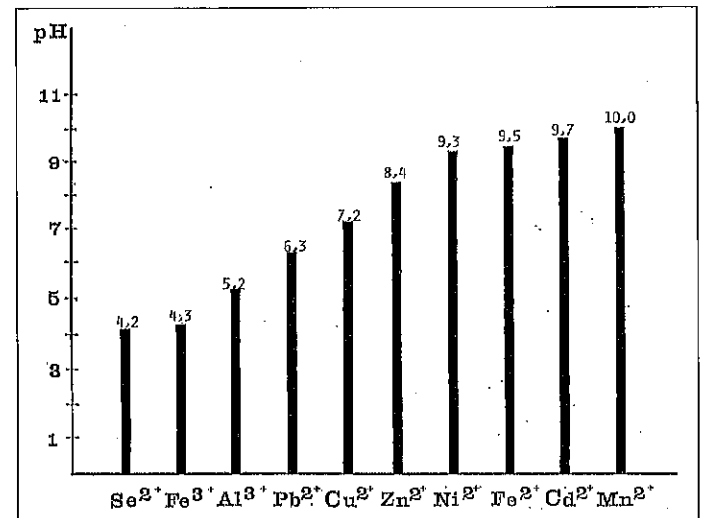
chener Vorbehandlung, werden zur Fällung der Schwermetalle mit Kalkmilch bei pH 10-10,5 versetzt (Bild 4). Für hydroxidisch fällbare Schwermetalle können bei pH 10,5 die Grenzwerte der Anhänge zur Rahmenabwasserbehandlungsvorschrift sicher eingehalten werden. Gleichzeitig wird Sulfat von ca. 5000 auf ca. 2000 mg/l SO₄ als Gips gefällt. Diese im Vergleich zur einstufigen Verfahrensweise verhältnismäßig kleine Gipsmatrix reicht für ein gutes Entwässerungs- und Deponieverhalten des Mischschlammes aus. Die Entwässerung dieses schwermetallbelasteten Schlammes sollte nach Möglichkeit auf einer separaten Filterpresse erfolgen. Anschließend ist der Schlamm (ca. 5,4 kg Gips + SM-Hydroxyde je m³ Abwasser) als Sondermüll zu entsorgen.

Calciumaluminat (CA)-Fällung

Zur weitergehenden Fällung von Sulfat auf Restkonzentrationen < 400 mg/l oder < 50 mg/l SO₄ wird das Abwasser bei einem konstant gehaltenen pH-Wert von ca. 11,5 mit einem speziell abgestimmten Calciumaluminat behandelt. Je kg zu fällendes Restsulfat sind 1 bis 1,2 kg CA erforderlich. Das Sulfat wird dabei als schwerlösliches Ettringit gefällt (Bild 5). Nur über die Bildung von Calciumaluminat-Sulfat-Hydraten, von denen der sehr schwerlösliche Ettringit eine Restlöslichkeit von lediglich 5 mg/l SO₄ hat, ist es möglich, so geringe Restsulfatkonzentrationen zu erzielen. Die Ettringitbildung benötigt in der Regel 2 bis 3 h Reaktionszeit. Der entstehende Ettringitschlamm ist unbelastet, gut zu entwässern und verwertbar. Er besteht zu 92% aus reinem Ettringit und zu 5% aus Calciumcarbonat. Diese Fällungsstufe kann sowohl im kontinuierlichen Betrieb gefahren als auch im Chargenbetrieb einer be-



3: Neutralisationskurve in Abhängigkeit vom pH-Wert



4: Fällungs-pH-Werte für Schwermetalle

stehenden Abwasserbehandlung nachgeschaltet werden.

Regulierung des pH-Wertes

Da entsprechend der gesetzlichen Einleitbedingungen sowie zusätzlich vor Ort gültiger Satzungen Abwasser meist nur bis pH 9,5 oder 10 in den Kanal abgeleitet werden dürfen, kann eine pH-Wert-Absenkung vor Ableitung des Abwassers erforderlich werden.

Die pH-Wert-Korrektur empfiehlt sich auch, wenn das Abwasser in den Kreislauf zurückgeführt werden soll. Die Neutralisation von pH 11,5 auf pH 8 bis 9 kann mit geringen Mengen CO₂ oder mit gereinigtem Abgas aus einer Verbrennungsanlage vorgenommen werden. Zur Einstellung eines pH-Wertes von z. B. 8,5 werden ca. 200 g CO₂/m³ Abwasser benötigt. Daraus entstehen etwa 500 g Calciumcarbonat, welches direkt in die Vorfällungstufe zurückgeführt werden kann. Erforderlich sind dafür ein CO₂-Schlaufenreaktor und eine Sedimentationsstufe. Bei nur geringen Abwassermengen sollte man sich um eine Genehmigung zum Einleiten von Abwässern mit höheren pH-Werten bemühen.

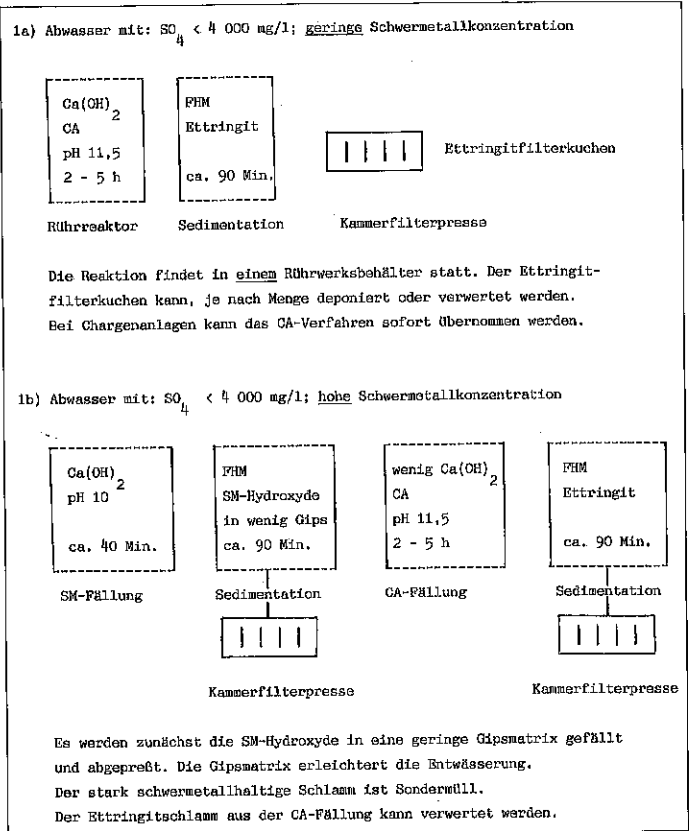
Bild 6 zeigt das Verfahrensschema des Calciumaluminat-Verfahrens unter der Berücksichtigung der Stufen 1-4.

Die **Bilder 7 bis 9** zeigen unterschiedliche Verfahrensvarianten unter Berücksichtigung der Ausgangskonzentrationen an Sulfat und Schwermetallen.

Ergebnisse

Tabelle 2 zeigt je ein Beispiel aus einer ein-, zwei- und dreistufigen Abwasserbehandlung mit einer mobilen Abwasserbehand-

7: CA-Verfahren für Abwässer mit Sulfatkonzentrationen < 4000 mg/l



lungsanlage. Die Durchsatzleistung betrug 500 bis 800 l/h im kontinuierlichen Betrieb.

Die sichere Einhaltung der Grenzwerte für Schwermetalle und Sulfatrestkonzentrationen < 400 mg/l SO₄ konnte bisher im Labor bei 47 und großtechnisch bei 14 verschiedenen Industrie- und REA-Abwässern nachgewiesen werden. Teilweise wurden im Ablauf der Anlage sogar die Grenz-

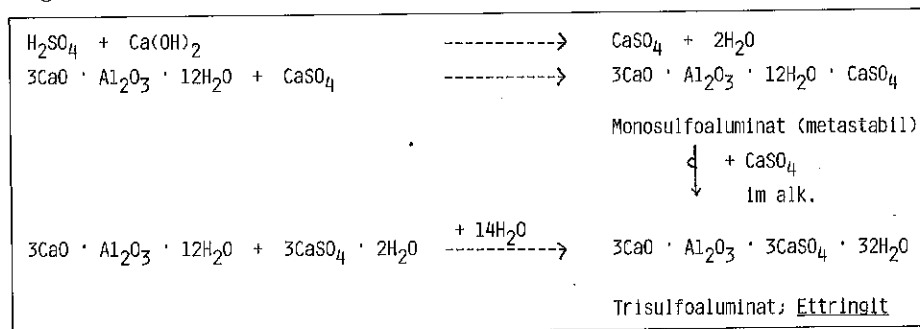
werte der Trinkwasserverordnung unterschritten.

Erfahrungen

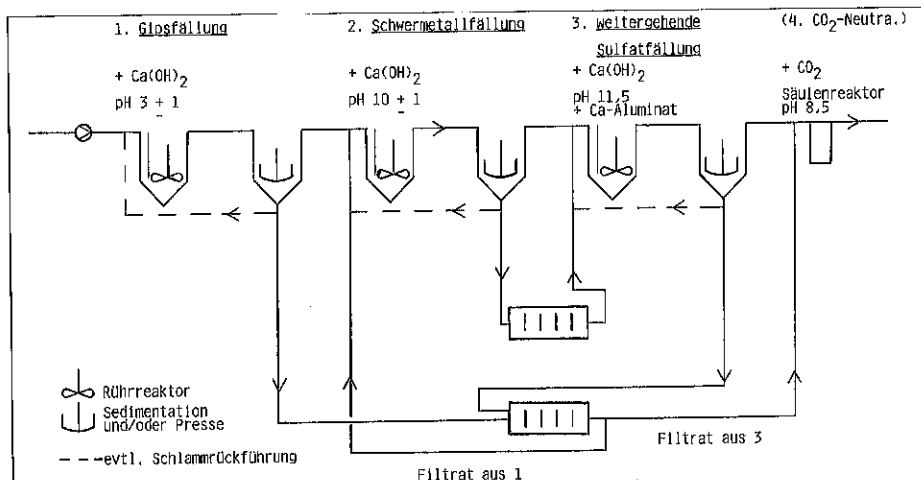
Mit dem CA-Verfahren können die Grenzwerte der Anhänge zur Rahmenabwasser- verwaltungsvorschrift und des ATV-Arbeitsblattes 115 eingehalten werden. Besonders effektiv ist das Verfahren, wenn konzentrierte Abwässer behandelt werden sollen.

Die Erfahrungen haben allerdings gezeigt, daß hohe Natriumionenkonzentrationen (≥ 1000 mg/l Na⁺) die Etringitbildung in der CA-Fällung stark verzögern oder sogar unterbinden können. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß die Behandlung um so schwieriger wird, je älter ein Abwasser ist. Da das Natriumsulfat in verschiedenen Hydratationsstufen auftreten kann, vermuten wir, daß bei der Alterung Natriumsulfat-Dekahydrat entsteht, dessen Wasserhülle mögliche Reaktionspartner vom Sulfation fernhält. Da Natriumchlorid thermodynamisch stabiler ist als Natriumsulfat, kann durch Einleitung einer Umsalzung das Sulfat für eine Fällung zugänglich gemacht werden. Liegen rechtzeitig hohe Chloridgehalte vor, z. B. bei Abwässern aus der Abgasreinigung, dann stören hohe Natriumgehalte meist nicht. Enthält das Abwasser hohe Ammoniumkonzentrationen, wie bei Abwässern aus Mülldeponien, so muß vor der Behandlung Ammoniak gestrippt werden.

In die Etringitstruktur kann anstelle von Calciumsulfat auch Calciumfluorid und, bei anderen Reaktionsbedingungen, auch Calciumchlorid eingebaut werden. Es entsteht dann sogenannter Fluoretringit oder Friedelsches Salz. So ist es ebenso möglich, im Abwasser enthaltenes Fluorid auf Restkon-

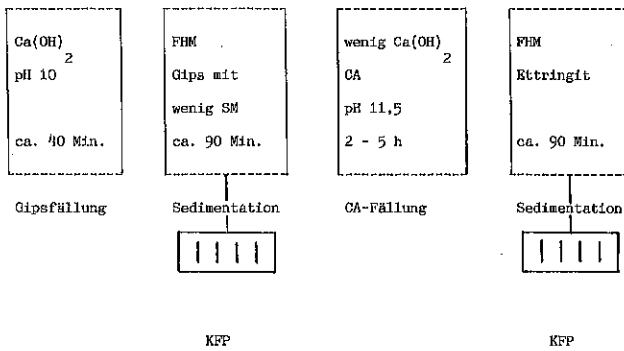


5: Vereinfachte Reaktionsgleichung der Sulfatfällung



6: Verfahrensschema des Calciumaluminat-Verfahrens

2a) Abwasser mit: $SO_4 < 8\ 000\ mg/l$; geringe Schwermetallkonzentration.



Es entsteht ein gering verunreinigter, verwertbarer Gips- und ein verwertbarer Ettringitfilterkuchen.

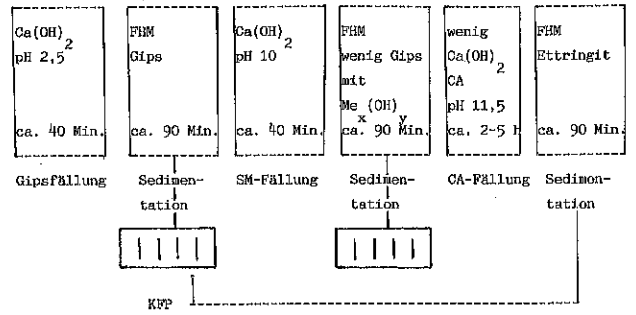
2b) Abwasser mit: $SO_4 < 8\ 000\ mg/l$; hohe Schwermetallkonzentration

Abwasserbehandlung wie in 2a), nur ist der schwermetallhaltige Filterkuchen aus der Fällung bei pH 10 als Sondermüll zu entsorgen.
Der Ettringitschlamm bleibt verwertbar.

3a) Abwasser mit: $SO_4 > 8\ 000\ mg/l$; geringe Schwermetallkonzentration.

Abwasserbehandlung wie in 2a).
Die Gips- und Ettringitfilterkuchen sind verwertbar.

3b) Abwasser mit: $SO_4 > 8\ 000\ mg/l$; hohe Schwermetallkonzentration



Bei pH ca. 2,5 löst sich schwermetallfreier Gips fällen, welcher nach Waschen auf der Kammerfilterpresse verwertet werden kann.

Bei pH 10 fallen alle hydroxydlich fällbaren Schwermetalle in einer Gipsmatrix aus.

Diese Matrix erleichtert die Entwässerung des Schlammgemisches.

Der schwermetallhaltige Filterkuchen ist als Sondermüll zu entsorgen.

Der Ettringitfilterkuchen ist wiederum verwertbar.

8: CA-Verfahren für Abwasser mit Sulfatkonzentrationen < 8000 mg/l

9: CA-Verfahren für Abwasser mit hohen Sulfatwerten über 8000 mg/l

zentrationen < 3 mg/l F^- zu fällen. Durch eine Kalkfällung allein lassen sich 16 bis 20 mg/l F^- nicht unterschreiten.

Durch Anpassung der Fällungsbedingungen an spezielle Abwasserinhaltsstoffe kann das Calciumaluminatverfahren entsprechend modifiziert werden. So lässt sich z. B. durch Einstellen eines pH-Wertes von ca. 11 bereits in der hydroxidischen Schwermetallfällung Antimon auf Restkonzentrationen < 0,3 mg/l Sb fällen.

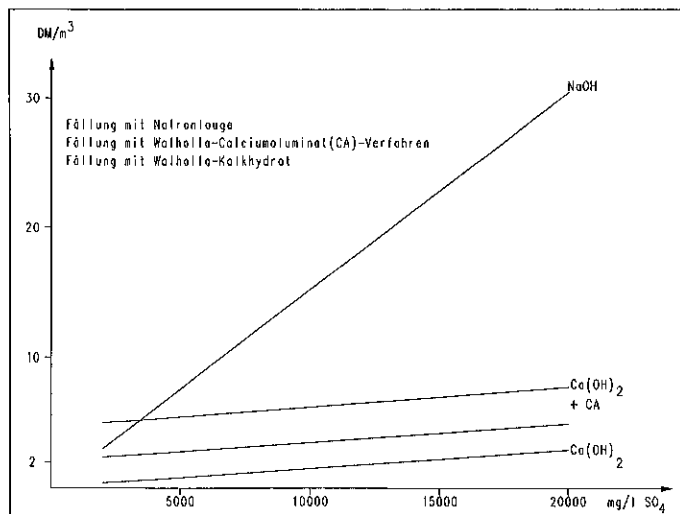
Bei arsenhaltigen Abwässern, insbesondere bei solchen, bei denen eine Fällung als Eisenarsenat oder Calciumarsenat in der hydroxidischen Schwermetallfällung lediglich zu einer 50%igen Senkung der Arsenkonzentration führt, kann durch zusätzlichen Einsatz von Magnesiumsalzen dort der Wirkungsgrad der Calciumarsenatfällung auf bis zu 80% gesteigert werden. Da

es Abwasser mit mehr als 100 mg/l As gibt, würde dieser Wirkungsgrad nicht ausreichen, um den Grenzwert für Arsen von < 0,3 mg/l gemäß 41. Anhang der RahmenabwasserVwV einzuhalten. In diesem Fall bietet es sich an, in der CA-Fällung Sulfat auf Restkonzentrationen < 50 mg/l zu fällen und für die Abtrennung des restlichen Arsenates einen starkbasischen Anionenaustauscher nachzuschalten. Enthaltene Arsenite sollte vorher zu Arsenat oxidiert werden, da die Arsenate schwerer löslich sind. Nur auf diese Weise ist es möglich, den geforderten Grenzwert für Arsen einzuhalten. Da Sulfat fast vollständig entfernt ist, kann der Anionenaustauscher sehr klein gehalten werden, da er nur Arsenat auszutauschen hat. Eine Beladung mit mehr als 10 g Arsen je Liter Harz ist ohne weiteres möglich.

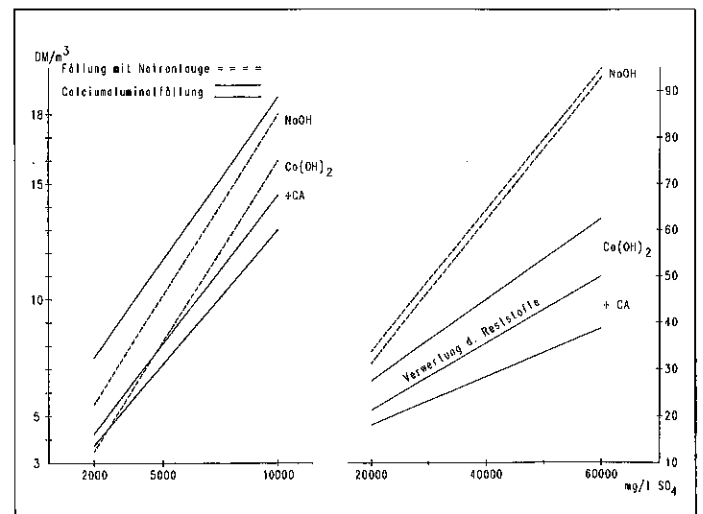
Die Rückstände und ihre Verwertungsmöglichkeiten

In der sauren Fällung fallen je kg Sulfat 1,8 kg wiederverwertbarer Gips an. Die Gips-schlämme lassen sich mit Presszeiten von etwa einer Stunde zu Filterkuchen mit ca. 60% Trockenrückstand entwässern und auf der Presse waschen. Da der Gips schwermetallfrei anfällt, ist er verwertbar. Alle Rohgipsverarbeiter und Zementhersteller sowie die VAW Lünen sind in der Lage, diese schwermetallfreien Gipse zu verwerten. Je nach Ausgangskonzentration an Sulfat können in dieser Stufe bis zu 90% des Sulfates als verwertbarer Gips gewonnen werden.

In der hydroxidischen Schwermetallfällung fallen bei einer Sulfatreduktion von etwa 5000 auf etwa 2000 mg/l ca. 5,4 kg



10: Gegenüberstellung der Neutralisations- und Fällmittelkosten



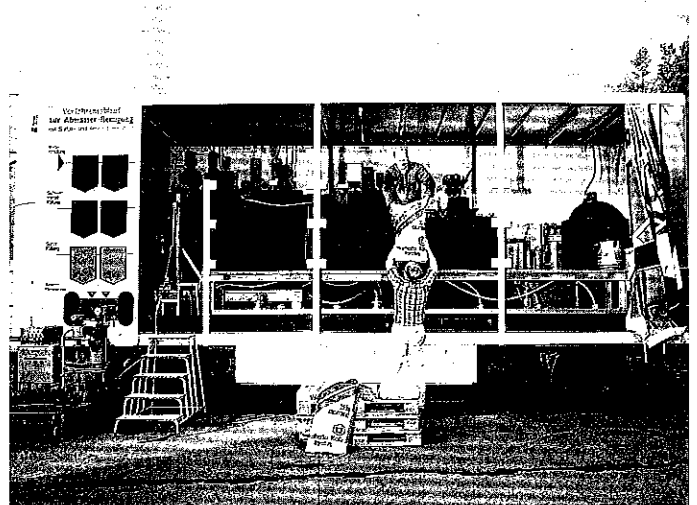
11: Kosten für Fällung und Entsorgung oder Verwertung des Schlammes

Industriezweig	Parameter	Zulauf	Ablauf	Gesetzgebung
einstufig: Chemische Industrie	SO ₄	3000–5000	< 50	< 400
	Pb	5– 15	< 0,1	< 0,5
	Sn	0,2– 0,4	< 0,01	< 1
	Zn	0,3– 0,5	< 0,01	< 2
zweistufig: Elektropoliererei	SO ₄	6000–8000	< 400	< 400
	PO ₄	2000–3000	< 1	< 2
	Cu	70– 100	< 0,1	< 0,5
	Ni	70– 100	< 0,1	< 0,5
	Cr	200– 300	< 0,5	< 0,5
dreistufig: Glaserindustrie*	SO ₄	bis 60000	< 50	< 400
	Pb	bis 10	< 0,1	< 0,5
	As	bis 100	< 0,3	< 0,3
	Sb	60	< 0,3	< 0,3
	F	bis 14000	< 3,0	< 30

*) Fällung plus Ionenaustausch

Tab. 2: Versuchsergebnisse aus ein-, zwei- und dreistufiger Abwasserbehandlung. Werte in mg/l

12: Mobile Versuchsstation für das Calciumaluminat-Verfahren ▶



Gips plus gefällte Schwermetallhydroxide oder Mischsalze je m³ Abwasser an. Aufgrund der Gipsmatrix lassen sich auch diese Schlämme sehr gut entwässern. Die Schlammmenge beträgt ca. 15% der bisherigen Schlammmenge. Der schwermetallbelastete Schlamm ist selbstverständlich weiterhin als Sondermüll zu entsorgen. Bei der weitergehenden Fällung (Stufe 3) entstehen bei der Fällung von Sulfat von 2000 auf < 400 mg/l etwa 5 bis 6 kg Ettringitschlamm je m³ Abwasser. Bei Presszeiten von etwa 1 Stunde entsteht ein Filterkuchen mit ca. 60% TS. Der Ettringitschlamm ist unbelastet und verwertbar.

Kosten

Für Industrieabwasser mit verschiedenen hohen Sulfat- und Schwermetallkonzentrationen, letztere von 100–500 mg/l Me, wurden nachfolgend die Behandlungskosten errechnet. Die Berechnungen enthalten die reinen Fällmittelkosten sowie die Fällmittelkosten incl. der Entsorgungskosten für die Rückstände. Investitions- und Betriebskosten konnten aufgrund der unterschiedlichen betrieblichen Gegebenheiten in die Berechnungen nicht aufgenommen werden.

Bei Übernahme des Calciumaluminat-Verfahrens fallen bei Chargenbetrieb beispielsweise keine Investitionskosten an. Bei bestehenden Anlagen können sich aber erhebliche Unterschiede dadurch ergeben, ob z.B. bereits vorhandene Anlagenteile und Entwässerungseinrichtungen genutzt oder erst neu angeschafft werden müssen.

Es wurden die Kosten gegenübergestellt, die bei einer Standardbehandlung mit Natronlauge, mit Kalkmilch oder bei Einsatz des Calciumaluminat-Verfahrens anfallen. Bild 10 zeigt, daß die Fällmittelkosten allein bei Verwendung von Natronlauge immer ein Vielfaches der Kalkbehandlung betragen. Auch die Calciumaluminatbehandlung, dargestellt als Ca(OH)₂ + CA, ist bei Konzentrationen > ca. 4000 mg/l SO₄ wesentlich günstiger als die Behandlung mit Natronlauge. Bei Konzentrationen < 4000 mg/l SO₄ kann die Calciumaluminatfällung geringfügig teurer sein als die Behandlung mit Natronlauge, da bei letzterer die neutralisierten Abwasserinhaltsstoffe einfach in den Kanal abgegeben wer-

den, während beim Calciumaluminat-Verfahren Schlämme anfallen, die entsorgt werden müssen.

Dasselbe Bild ergibt sich, wenn man Fällmittelkosten und Kosten für die Schlammmentsorgung betrachtet (Bild 11). Die gestrichelte Linie zeichnet die Kosten für die Behandlung eines Abwassers mit Natronlauge und die dazugehörige Entsorgung der Schwermetallhydroxidschlämme auf. Die durchgezogenen Linien zeigen die Kosten des Calciumaluminat-Verfahrens mit der Entsorgung der dabei anfallenden Reststoffe. Die mittlere Linie weist die Kosten für die Verwertung der gesamten Reststoffe auf Stufe 1 und 3 sowie diejenigen für die auf die Sondermülldeponie zu bringenden Abfallstoffe der Stufe 2 aus. Die oberste und unterste Linie geben die Kosten für die Abwasserbehandlung und die Entsorgung der Reststoffe auf einer Hausmüll- bzw. Bauschuttdeponie an. Die geringe Menge schwermetallbelasteter Schlamm muß auf einer Sondermülldeponie entsorgt werden. In Tabelle 3 sind die verwendeten Berechnungsgrundlagen aufgelistet. Dabei wird nochmal zusammenfassend deutlich gemacht, daß das Calciumaluminat-Verfahren eine hervorragende wirtschaftliche Behandlungsmöglichkeit zur weitergehenden Industrieabwasserbehandlung darstellt.

Schlußbemerkung

Das Walhalla-Calciumaluminat-Verfahren bedeutet einen neuen Stand der Technik bei der Industrieabwasserbehandlung. Als Abwasserreinigungsverfahren, das den bekannten Vermeidungs-, Verminderungs- und Rückgewinnungstechniken nachgeschaltet ist, erlaubt es eine weitgehende Abwasserreinigung. Die Trennung der anfallenden Rückstände bietet die Möglichkeit, 70–80% des Gesamtrückstandes in den Stoffkreislauf zurückzuführen. Durch die weitgehende Abwasserreinigung ist auch eine Rückführung des gereinigten Abwassers möglich. Damit trägt das Calciumaluminat-Verfahren dem Vermeidungs- bzw. Verwertungsgebot des Gesetzgebers Rechnung.

Es wurde gezeigt, daß weitergehende Abwasserreinigung und weitgehende Ent-

sorgung von Rückständen kostengünstig durchführbar sind. Durch verschiedene Reaktionsstufen oder Verfahrensvarianten ist eine Anpassung an sehr viele Industrieabwasserarten möglich. In der Schweiz, in Holland und in Deutschland sind eine Reihe von Abwasserbehandlungsanlagen mit dem Calciumaluminat-Verfahren in Betrieb. Die größte, kontinuierlich betriebene diesbezügliche Anlage mit einer Durchsatzleistung von 50 m³/h, wird derzeit mit Zuschüssen des Umweltbundesamtes in Westdeutschland gebaut. Bild 12 zeigt eine mobile Versuchsanlage für das CA-Verfahren.

Berechnungsgrundlagen für Kostenrechnung

1. Chemikalienpreise: (incl. Fracht und MwSt.)

NaOH 40%	640,- DM/t
Ca(OH) ₂	180,- DM/t

Calciumaluminat 1 – 2,30 DM/kg
(lose oder 25 kg-Trommel)

2. Deponiegebühren: (incl. Fracht und Einbau)

Bauschuttdeponie	100,- DM/t	incl. Frachten
Hausmülldeponie	200,- DM/t	incl. Frachten
Sondermülldeponie	500,- DM/t	incl. Frachten

Verwertung 150,- DM/t incl. Frachten

3. Sonstige Berechnungsgrundlagen

a) als Frachtfremden wurden jeweils ca. 150 km angesetzt

b) Die Deponiegebühren wurden auf Masse Filterkuchen mit ca. 60% TS berechnet

c) Das behandelte Abwasser sollte jeweils Schwermetallkonzentrationen von 100–500 mg/l Me enthalten

d) Filterkuchen aus NaOH-Behandlung auf

Sondermülldeponie
Filterkuchen aus Calciumaluminatverfahren:
auf Hausmülldeponie – obere Linie
Verwertung – mittlere Linie
auf Bauschuttdeponie – untere Linie
in allen drei Fällen geht der geringe Anteil schwermetallhaltigen Schlammes auf eine Sonderdeponie.
Daraus ergibt sich die obere Linie bei Ansatz der jeweils höchsten Kosten und die untere Linie bei Ansatz der jeweils geringsten Kosten!

Tab. 3: Berechnungsgrundlage für die Kostenrechnung nach Bild 11