

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **716 314 B1**

(51) Int. Cl.: **B01D 11/02** (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 00803/19

(22) Anmeldedatum: 13.06.2019

(43) Anmeldung veröffentlicht: 15.12.2020

(24) Patent erteilt: 13.01.2023

(45) Patentschrift veröffentlicht: 13.01.2023

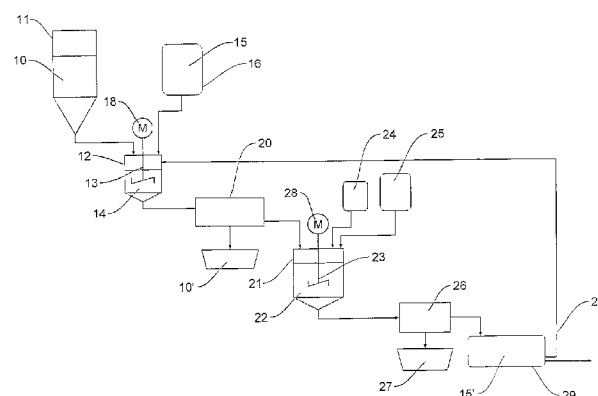
(73) Inhaber:
REAL Entsorgung Recycling Abwasser Luzern,
Reusseggstrasse 15
6020 Emmenbrücke (CH)

(72) Erfinder:
Werner Preisig, 6055 Alpnach-Dorf (CH)

(74) Vertreter:
LUCHS & PARTNER AG PATENTANWÄLTE,
Schulhausstrasse 12
8002 Zürich (CH)

(54) Verfahren zum Verarbeiten von Klärschlamm-Asche.

(57) Bei einem Verfahren zum Verarbeiten von Klärschlamm-Asche (10) werden phosphorhaltige Verbindungen und Metalle darin durch Extraktion mit einer Mineralsäure gelöst und durch Filtration ein Filterkuchen gebildet und vom Filtrat abgetrennt. Als Mineralsäure für die Extraktion wird insbesondere Schwefelsäure (25) in einem bestimmten Verhältnis zur Klärschlamm-Asche (10) und in einer vorgegebenen Konzentration verwendet. Diese Extraktion erfolgt bei einer Reaktionstemperatur bei vorzugsweise 40 bis 75°C während einer Zeitdauer von vorzugsweise 30 bis 120 Minuten. Damit können bei optimiertem Ablauf die benötigte Schwefelsäure und andere Mittel im Verhältnis zu der Menge der zu verarbeiteten Klärschlamm-Asche auf ein Minimum reduziert und dabei verhältnismässig viel phosphorhaltige Säure gewonnen werden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verarbeiten von Klärschlamm-Asche, bei welchem phosphorhaltige Verbindungen und Metalle in der Klärschlamm-Asche durch Extraktion mit einer Mineralsäure gelöst und durch Filtration ein Filterkuchen gebildet und vom Filtrat abgetrennt wird.

[0002] Es sind zur Zeit mehrere verschiedene ähnliche Verfahren bekannt, welche eine relativ metallarme Phosphorsäure erzeugen wollen. Diese Verfahren basieren auf einer nass-chemischen Extraktion des Phosphors mit Hilfe von Säuren. Eine wirksame umfangreiche nachfolgende Abreicherung der Phosphorsäure von den relevanten Schwermetallen kann aber nur mit relativ aufwändigen Zusatzverfahren wie Ionentauscher oder Solventextraktion realisiert werden.

[0003] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Verarbeiten insbesondere von Klärschlamm-Asche nach der eingangs erwähnten Gattung derart zu verbessern, dass mit diesem auf einfache und kostengünstige Weise phosphorhaltige Säure, um daraus primär Phosphatdünger herzustellen, gewonnen wird.

[0004] Diese Aufgabe ist erfindungsgemäss durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

[0005] Erfindungsgemäss wird als Mineralsäure für die Extraktion Schwefelsäure in einem bestimmten Verhältnis zur Klärschlamm-Asche und mit einer vorgegebenen Konzentration verwendet, und dabei erfolgt die Extraktion bei einer Reaktionstemperatur während einer Zeitdauer.

[0006] Mit diesem Verfahren nach der Erfindung können bei optimiertem Ablauf die benötigten Mineralsäuren und anderen Mittel im Verhältnis zu der Menge der zu verarbeiteten Klärschlamm-Asche auf ein Minimum reduziert und dabei verhältnismässig viel phosphorhaltige Säure gewonnen werden, mittels der primär Phosphat-Dünger hergestellt wird. Dies erfolgt, ohne dass Schwermetalle, wie Cadmium, übermässig mitgelöst werden.

[0007] Ausserdem kann das erfindungsgemässe Verfahren mit einer hohen Flexibilität umgesetzt werden, d.h. die wichtigen Parameter, wie Asche-Säure-Verhältnis, Säurekonzentration, Nachbehandlung und Nachwäsche können sehr einfach und beliebig variiert werden.

[0008] Sehr vorteilhaft wird eine zwei- oder mehrstufige Extraktion der Klärschlamm-Asche durchgeführt, bei welcher jeweils separate Rührgefässe verwendet werden, welche eine verbesserte Extraktion der Klärschlamm-Asche und eine Leistungssteigerung der Verarbeitung ermöglichen.

[0009] Zweckmässigerweise erfolgt eine ein- oder vorzugsweise mehrstufige Nachwäsche des in einem Filtrationsapparat erzeugten Frischkuchens, bei der mit Frischwasser und/oder verdünnter Mineralsäure die bei der Extraktion verwendete Mineralsäure, Restphosphorverbindungen und/oder Metalle geleacht oder abgereichert werden, so dass die gewünschten Grenzwerte von Schwermetallen in der gewonnenen Phosphorsäure erreicht werden.

[0010] Die Erfindung sowie Vorteile derselben sind nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. Es zeigt:

- Fig. 1 ein Prinzipschema eines erfindungsgemässen Verfahrens mit einer Extraktion, nachfolgenden Filtrationen und Fällung der Klärschlamm-Asche;
- Fig. 2 ein Prinzipschema eines erfindungsgemässen Verfahrens mit einer mehrstufigen Extraktion, einer nachfolgenden Filtration und einer mehrstufigen Nachbehandlung der Klärschlamm-Asche; und
- Fig. 3 ein Prinzipschema eines erfindungsgemässen Verfahrens ähnlich wie dasjenige nach Fig. 2.

[0011] Gemäss Fig. 1 sind in einen Behälter 11 Phosphorverbindungen und Metalle enthaltende Abfälle eingefüllt, bei denen es sich insbesondere um Klärschlamm-Asche 10 handelt. Es könnten aber auch tierische Mehle, wie Knochenmehl-Asche, oder Mischungen aus verschiedenen Abfällen verarbeitet werden, welche Phosphorverbindungen und Metalle aufweisen.

[0012] Bei dem Verfahren werden diese Klärschlamm-Asche 10 sowie eine Mineralsäure von einem Tank 16 dosiert in ein Rührgefäss 12 mit einem von einem Motor 18 darin angetriebenen Rührer 13 geleert.

[0013] Die Extraktion erfolgt bei einer Reaktionstemperatur bei vorzugsweise zwischen 40 bis 75°C während einer Zeitdauer von 30 bis 120 Minuten. So könnte beispielsweise bei einer Betriebstemperatur von 60° Celsius während 60 Minuten gerührt und entsprechend extrahiert werden. Vorteilhaft wird zuerst die Mineralsäure 15 in das Rührgefäss 12 gefüllt und auf die Betriebstemperatur erwärmt und anschliessend die Klärschlamm-Asche 10 beigemischt.

[0014] Mit dieser Extraktion entsteht eine Suspension 14 in dem Rührgefäss 12 und es können damit die in der Klärschlamm-Asche 10 befindlichen Phosphorverbindungen aus der Asche ausgeschieden werden.

[0015] Anschliessend wird diese Asche 10 vermischt mit der Säure 15 zu einem an sich bekannten Filtrationsapparat 20 befördert und durch Filtration ein Filterkuchen der getrockneten Asche 10' gebildet und vom Filtrat abgetrennt. Die getrocknete Asche 10' kann dann je nach Reinigungsgrad die Zement-Industrie gebracht oder in eine Deponie transportiert

werden. Die Grenzwerte im Filterkuchen bzw. dieser getrockneten Asche sind ebenfalls normiert und müssen entsprechend eingehalten werden.

[0016] Das hauptsächlich aus der Mineralsäure 15 bestehende Filtrat wird in einen Fällungsbehälter 21 überführt und in diesem mit einem Fällungsmittel 24, zum Beispiel ein sulfidisches Mittel, wie TMT 15, und optional mit Mineralsäure, beispielsweise Schwefelsäure 25, wiederum durch einen von einem Motor 28 darin angetriebenen Rührer 23 vom Schwermetall gefällt. Diese Flüssigkeitsmischung 22 wird folglich zu einem weiteren Filtrationsapparat 26 befördert, bei dem insbesondere die Säure 15' ausgefiltert und ein Filterkuchen aus Gips und Restmetallen durch Filtrieren und gegebenenfalls durch Entwässern sowie Trocknen gebildet werden. Auch diese Filterkuchen werden in einem Behälter 27 gesammelt und können ebenso zu einer Inertstoff-Deponie transportiert und dort abgelagert werden.

[0017] Bei dieser gewonnenen Phosphorsäure 15' wird angestrebt, dass diese den allgemein gültigen Normenanforderungen (ChemRRV) insofern gerecht wird, als die aus der Klärschlamm-Asche von der Säure abgereicherten im Verhältnis zu den in ihr enthaltenen Schwermetallen prozentual am Meisten vorkommenden Kupfer Cu und Zink Zn, die teils in der gewonnenen Phosphorsäure 15' aufgenommen werden, unterhalb von bestimmten Grenzwerten liegen.

[0018] Die in Fig. 2 zum Verarbeiten von insbesondere Klärschlamm-Asche 10 schematisch veranschaulichte Anlage ist ähnlich wie diejenige nach Fig. 1 ausgestaltet. Es sind daher nachfolgend nurmehr die Unterschiede erläutert.

[0019] Bei dem Verfahren werden die Klärschlamm-Asche 10 sowie die Mineralsäure insbesondere Schwefelsäure 25 in einem Tank 16 dosiert in ein erstes Rührgefäß 32 mit einem von einem Motor M darin angetriebenen Rührer geleert. Die Schwefelsäure 25 in dem Tank 16 weist eine Konzentration von 96% auf, die dann im nachfolgenden Prozess verdünnt wird.

[0020] Es wird erfindungsgemäss als Mineralsäure für die Extraktion Schwefelsäure 25 in einem bestimmten Verhältnis zur Klärschlamm-Asche 10 mit einer vorgegebenen Konzentration von beispielsweise 10% zugegeben, wobei in das Rührgefäß 32 zusätzlich eine Wasserleitung 36 führt, durch welche die Suspension verdünnt werden kann.

[0021] Zudem ist eine zweistufige Extraktion vorgesehen, bei welcher die im ersten Rührgefäß 32 erzeugte Suspension in ein zweites Rührgefäß 32' mit je einem Rührer und Motor M geleitet wird. Dadurch kann ein besserer Wirkungsgrad und eine erhöhte Leistung als mit nur einer einstufigen Extraktion mit einem Rührgefäß erzielt werden. Selbstverständlich könnten noch mehr als zwei Stufen angewendet werden.

[0022] Die Extraktion erfolgt bei einer Reaktionstemperatur von vorzugsweise zwischen 40 bis 75°C während einer Zeitdauer von 30 bis 120 Minuten. So könnte beispielsweise bei einer Betriebstemperatur von 60° Celsius in jedem Rührgefäß 32, 32' während je 30 Minuten gerührt und entsprechend extrahiert werden. Die Schwefelsäure 25 wird zuerst in die beiden Rührgefäße gefüllt und auf die Betriebstemperatur erwärmt und anschliessend die Klärschlamm-Asche 10 beigemischt.

[0023] Im vorliegenden Ausführungsbeispiel wird Schwefelsäure als verdünnte Mineralsäure verwendet, bei der die Säure-Konzentration annähernd 10% beträgt und das Verhältnis von Säure zu Asche in den Rührgefässen 32, 32' jeweils ca. 2 : 1 (L : kg) beträgt. Diese Grössen können je nach der Zusammensetzung der Klärschlamm-Asche variieren und sie werden daher mit Vorteil den spezifischen Bedingungen bei einer jeweiligen Anlage angepasst.

[0024] Die in den Rührgefässen 32, 32' zu einer Mischung verarbeitete Suspension 14 von Asche 10 und Säure 25 gegebenenfalls verdünnt mit Wasser wird anschliessend einer mehrstufigen Nachwäsche in einem Filtrationsapparat 35 unterzogen. Der aus der Suspension 14 erzeugte Frischkuchen wird dabei zuerst durch eine zwei- oder mehrstufige Nachwäsche 36 mit Frischwasser 37 bei dem Filtrationsapparat 35 gereinigt.

[0025] Anschliessend wird in diesem Filtrationsapparat 35 eine erste Nachwäsche 38 mit einer stark verdünnten Mineralsäure, vorzugsweise Schwefelsäure 39, insbesondere zur Abreicherung der im Frischkuchen verbliebenen Restphosphorverbindungen und eine zweite Nachwäsche 40 ebenfalls mit verdünnter Mineralsäure, vorzugsweise ebenfalls Schwefelsäure 41, zwecks Abreicherung der im Frischkuchen verbliebenen Schwermetalle durchgeführt. Vorteilhaft wird der mehrmals gewaschene Kuchen zuletzt nochmals mit Wasser nachgewaschen, bevor er dann als getrocknete und filtrierte Asche 10' in einen Sammelbehälter 44 geschüttet und in eine entsprechende Inertstoff-Deponie transportiert werden kann.

[0026] Aus dem Filtrationsapparat 35 wird Schwefelsäure 25' ausfiltriert und in einen Auffangtank 45 geleert. Von diesem kann die Säure durch ein Transportmittel 46 zur Verwertung weggeführt und/oder durch einen nicht näher erläuterten Verdampfungsprozess mittels eines Verdampfers 47 auf ca. 70% eingedickt und ausgehend von einer Absaugpumpe 49 durch eine Leitung 48 wieder zurück in den Auffangtank 45 geführt werden, um damit die Konzentration der Säure wunschgemäss zu verbessern.

[0027] Sowohl diese nach der ersten Nachwäsche 38 als Filtrat abgereicherten Restphosphorverbindungen 52 als auch die nach der zweiten Nachwäsche 40 anfallenden Schwermetalle 54 werden vom Filtrationsapparat 35 an jeweils eine Sammelstelle 51, 53 geleitet.

[0028] Die in Fig. 3 zum Verarbeiten von insbesondere Klärschlamm-Asche 10 schematisch veranschaulichte Anlage ist ähnlich wie diejenige nach Fig. 2 aufgebaut. Es sind daher nachfolgend primär die Unterschiede erläutert. Es sind zu den gleichen Komponenten dieselben Bezugszeichen zugeordnet.

[0029] Die Klärschlamm-Asche 10 wird von dem Behälter 11 sowie die Mineralsäure insbesondere Schwefelsäure 25 von dem Tank 16 dosiert in dieses erste Rührgefäß 32 mit angedeuteten Pumpen- und Rühr-Motoren M geleitet. Es ist ein zusätzlicher Tank 16' mit Schwefelsäure 25 darin bei einer Konzentration von 96% vorgesehen, der mit dem Tank 16 ver-

bunden ist. Es wird dann im Tank 16 durch eine Wasserleitung 36 dosiert Frischwasser zugeführt, um die Schwefelsäure 25 auf einen vorgegebenen Wert zu verdünnen.

[0030] Erfindungsgemäss wird als Mineralsäure für die Extraktion Schwefelsäure 25 in einem bestimmten Verhältnis zur Klärschlamm-Asche 10 mit einer vorgegebenen Konzentration von beispielsweise 10% zugegeben. Es ist ebenfalls eine zweistufige Extraktion vorgesehen, bei welcher die im ersten Rührgefäss 32 erzeugte Suspension in ein zweites Rührgefäss 32' mit je einem Rührer und Motor M geleitet wird. Es könnte noch ein drittes Rührgefäss für eine dreistufige Extraktion vorgesehen sein.

[0031] Die mehrstufige Extraktion kann bei Reaktionstemperaturen und einer Reaktionsdauer das Verhältnis von Säure zu Asche wie oben erläutert bei dem Verfahren nach Fig. 2 erfolgen.

[0032] Die in den Rührgefässen 32, 32' zu einer Mischung verarbeitete Suspension 14 von Asche 10 und Säure 25 wird zu dem Filtrationsapparat 35 geführt, der als Vakuumbandfilter ausgebildet sein kann.

[0033] Mit dieser Bandförderung der Mischung wird zuerst eine Trocknung vorgenommen und dabei gewonnene Schwefelsäure ausgeschieden. Anschliessend wird erneut Schwefelsäure jedoch stark verdünnt mit durch eine Leitung 36' zugeführtes Wasser aus einem Behälter 55 in die getrocknete Mischung zwecks mehrstufiger Nachwäsche und Nachtrocknung unterzogen. Die Asche 10' wird dann in einen Sammelbehälter 44 geschüttet und zum Beispiel in eine entsprechende Inertstoff-Deponie transportiert.

[0034] Aus dem Filtrationsapparat 35 wird das Schwefelsäuregemisch 25' ausfiltriert und in zwei Auffangtanks 45 geleert. Dieses Schwefelsäuregemisch 25' wird teilweise durch eine Vakuumpumpe 66 oder dergleichen via eine Leitung 67 zu einer Reinigungseinrichtung 68 des Förderbandes 35' des Filtrationsapparates 35 und zu der extrahierten Mischung für die eine Nachwäsche 69 befördert.

[0035] Im Unterschied zu dem Verfahren nach Fig. 2 wird das Schwefelsäuregemisch 25' durch eine Leitung 61 in ein Silo 60 zur Sedimentierung seiner Bestandteile geführt. Es wird aus diesem Phosphorsäure H_3PO_4 in einen Auffangbehälter 63 gepumpt.

[0036] Von diesem kann die Säure zur Verwertung weggeführt und/oder durch einen nicht näher erläuterten Verdampfungsprozess eingedickt um damit die Konzentration der Säure wunschgemäss verbessert werden, wie dies in Fig. 2 veranschaulicht ist.

[0037] Die gewonnene Phosphorsäure wird vom Auffangbehälter 63 via eine Leitung 64 zu einer Fällungseinheit 70 zwecks sulfidischer Fällung befördert. Diese Fällungseinheit 70 umfasst drei hintereinander geschaltete Rührbehälter 71, 72, 73 und einen nachfolgenden Filtrationsapparat 74. Es wird im ersten Rührbehälter 71 vorzugsweise Natriumhydroxid ($NaOH$) 71' zugeführt, um eine Neutralisation der Säure mit einem maximalen pH-Wert von 2 zu erhalten. Im mittleren Rührbehälter 72 wird ein Fällungsmittel 72', insbesondere ein sulfidisches Mittel, wie TMT 15, indes im dritten Rührbehälter 73 ein Filtrationshilfsmittel 73', wie zum Beispiel Kieselgur, zugeführt wird. Von diesem Rührbehälter 73 wird das gefällte Gemisch in den beispielsweise als Kerzenfilter ausgebildeten Filtrationsapparat 74 geleitet und in diesem werden Schwermetalle gefällt und durch einen Auslass 74' abgeschieden, währenddem die Säure durch eine Leitung 75 zurück in den Auffangbehälter 63 geleitet wird.

[0038] Die Erfindung ist mit den obigen Ausführungsbeispielen ausreichend dargetan. Sie könnte aber selbstverständlich noch durch weitere Varianten ausgeführt sein.

[0039] So könnten für die Extraktion bzw. für das Fällung oder Nachwäsche nach Fig. 1 oder Fig. 2 als Mineralsäure Phosphorsäure und Schwefelsäure jeweils anteilmässig und ebenso könnten für das Rühren von einem Motor M gedrehte Flügelräder oder auch andere Rührreinrichtungen verwendet werden.

[0040] In den obigen Ausführungsbeispielen sind keine Steuerungs- und/oder Regelungsvorgänge mit Messungen und Auswertungen von den Phosphoranteilen, Säurenkonzentrationen, Säurenanteilen, Zusammensetzungen, Temperaturen etc. erläutert. Es versteht sich aber von selbst, dass für den Betrieb von Anlagen zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens solche Steuerungs- und/oder Regelungsvorgänge integriert sind, welche einen kontrollierten bzw. automatisierten Ablauf im Betrieb ohne Überwachung ermöglichen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verarbeiten von Klärschlamm-Asche, bei welchem phosphorhaltige Verbindungen und Metalle in der Klärschlamm-Asche (10) durch Extraktion mit einer Mineralsäure gelöst und durch Filtration ein Filterkuchen gebildet und vom Filtrat abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, dass
als Mineralsäure für die Extraktion insbesondere Schwefelsäure (25) in einem bestimmten Verhältnis zur Klärschlamm-Asche (10) und in einer vorgegebenen Konzentration verwendet wird, und dass die Extraktion bei einer Reaktionstemperatur während einer Zeitdauer erfolgt, wobei aus der Extraktion Phosphorsäure gewonnen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

eine verdünnte Mineralsäure verwendet wird, bei welcher die Konzentration der Schwefelsäure (25) zwischen 5% und 10% beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Säure zu Asche bei der Extraktion jeweils zwischen 5 : 1 und 1 : 1 (L : kg) beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion der Klärschlamm-Asche (10) zwei- oder mehrstufig ist, bei welcher die in einem ersten Rührgefäß (32) erzeugte Suspension in ein zweites Rührgefäß (32') geleitet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Extraktion erzeugte Filtrat in einen Fällungsbehälter (21) überführt und in diesem mit einem Fällungsmittel (24) und mit Mineralsäure durch einen Rührer (23) Schwermetall gefällt und folglich die Flüssigkeitsmischung (22) zu einem weiteren Filtrationsapparat (26) geleitet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Extraktion gewonnene Phosphorsäure zu einer Fällungseinheit (70) zwecks sulfidischer Fällung der Schwermetalle befördert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass diese Fällungseinheit (70) hintereinander geschaltete Rührbehälter (71, 72, 73) und einen nachfolgenden Filtrationsapparat (74) umfasst, wobei im ersten Rührbehälter (71) Natriumhydroxid (NaOH) zugeführt wird, um eine Neutralisation der Säure mit einem maximalen pH-Wert zu erreichen, währenddem im mittleren Rührbehälter (72) ein Fällungsmittel (72') und im dritten Rührbehälter (73) ein Filtrationshilfsmittel (73') zugeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass nach der ein- oder mehrstufigen Extraktion eine ein- oder mehrstufige Nachbehandlung des erzeugten Filterkuchens erfolgt, bei der mit Frischwasser und/oder verdünnter Mineralsäure die bei der Extraktion verwendete Mineralsäure (25'), Restphosphorverbindungen (52) und/oder Metalle (54) geleacht oder abgereichert und einzeln gesammelt werden.

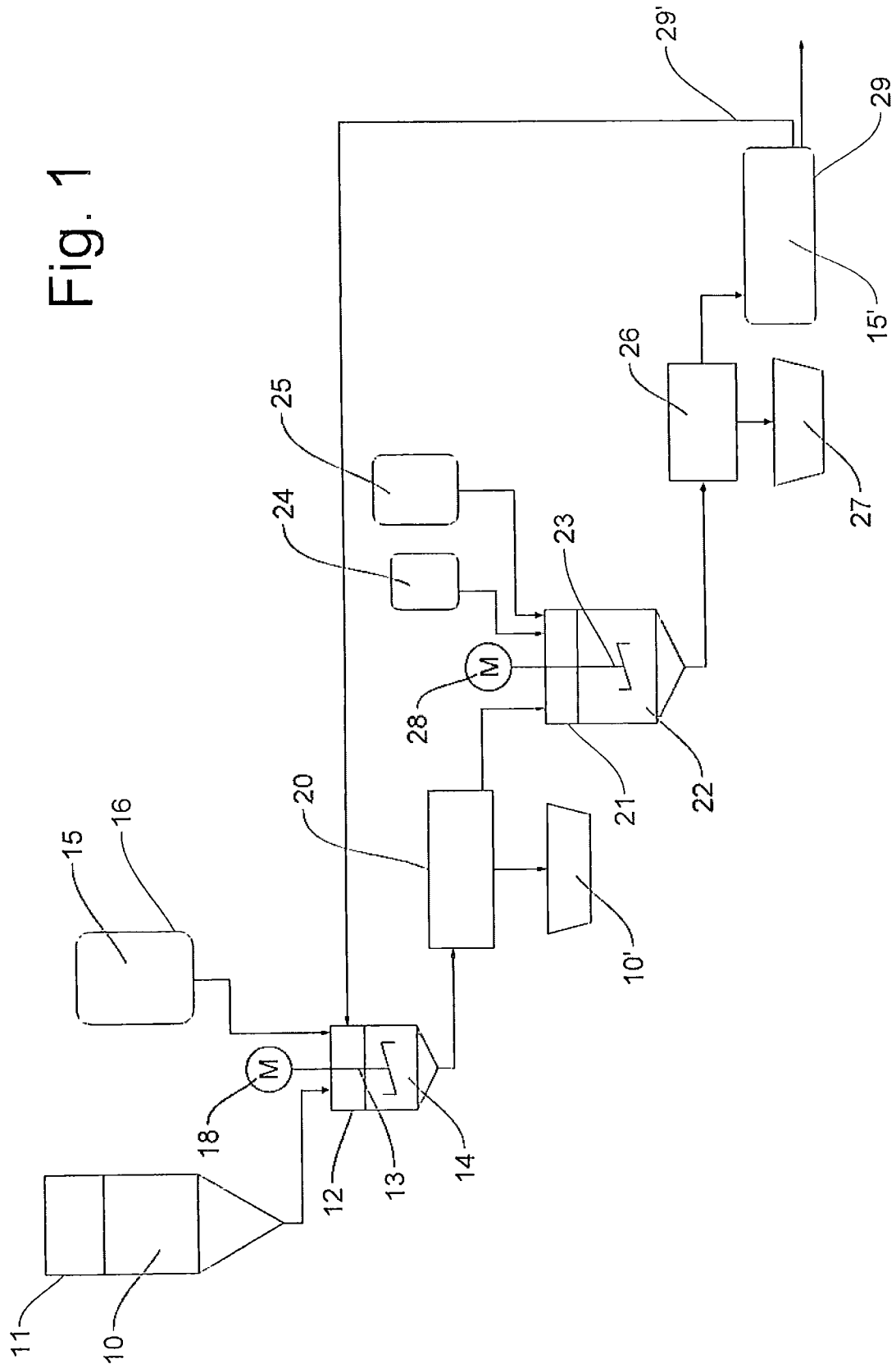


Fig. 2

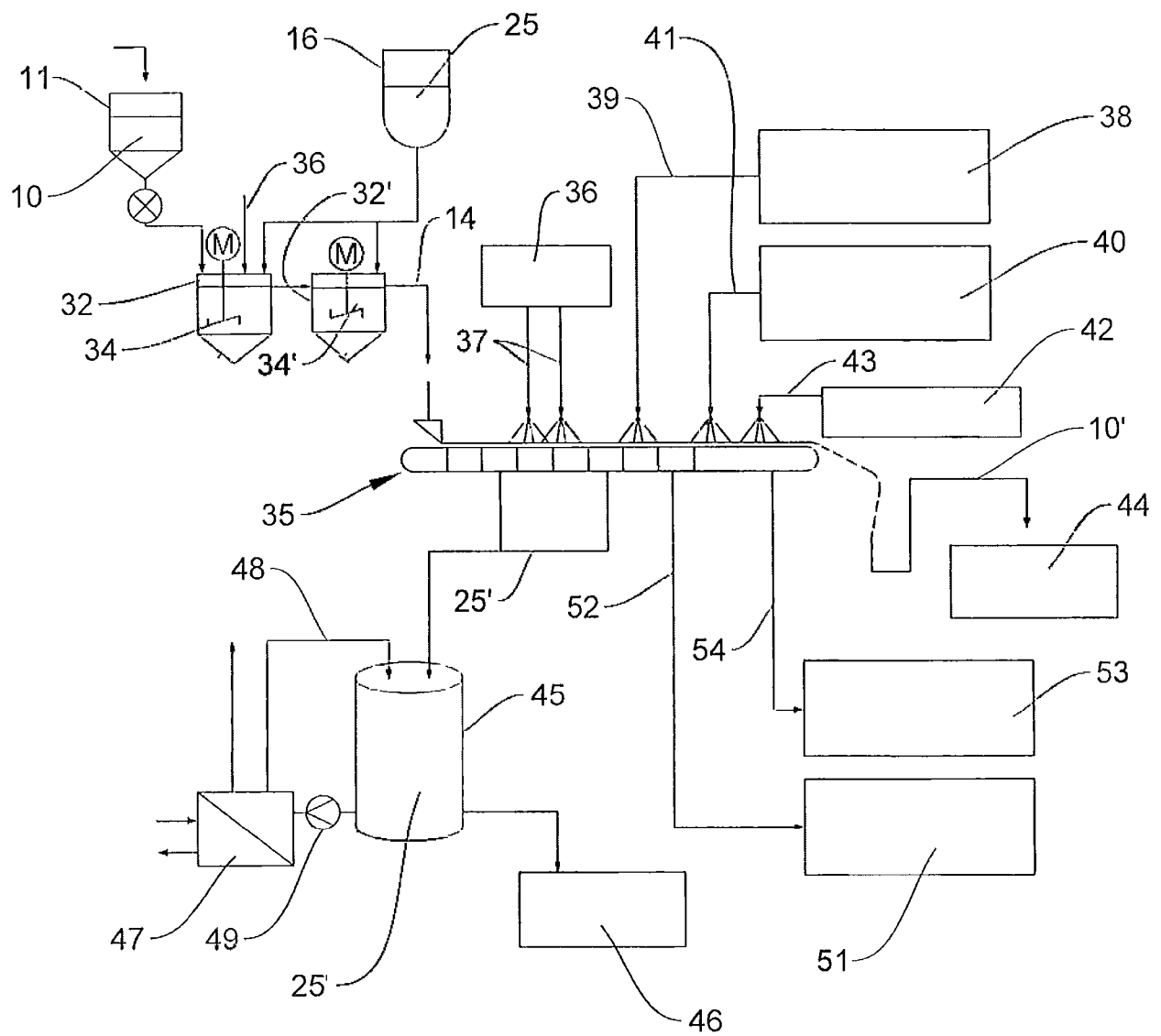


Fig. 3

