



PATENTAMT der DDR

(21)	WP C 02 F / 315 689 7	(22)	12.05.88	(45)	30.05.90
(71)	VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, Puschkinplatz, Wolfen, 4440, DD				
(72)	Henning, Günter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Zöllner, Klaus, Dipl.-Ing.; Hanf, Klaus, Dipl.-Ing.; Mittag, Renate, Dipl.-Chem.; Selig, Harald, Dipl.-Ing.; Rößler, Roland, DD				
(54)	Verfahren zur Aufbereitung von silberarmem Klärschlamm				

(55) Verfahren; Aufbereitung; silberarmer Klärschlamm; Abwassersysteme; Nachklärung, Sekundärrohstoff;

schwerlösliches Halogenid und Sulfid; Zusammensetzung; Silber; Silikate; organische Verbindungen; Verhütten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von silberarmem Klärschlamm, der in Abwassersystemen der silberverarbeitenden Industrie, insbesondere der Fotoindustrie, bei der Nachklärung anfällt und als

Sekundärrohstoff genutzt werden soll. Das in der silberverarbeitenden Industrie beim Betreiben von

Silberrückgewinnungsanlagen anfallende Abwasser wird zusammen mit anderem Abwasser einer Nachklärung

unterworfen. Im Absetzbecken lagert sich eine Schicht Klärschlamm ab, der in seiner Zusammensetzung je nach

Herkunft sehr unterschiedlich ist, durchschnittlich unter 1,5% Silber, bezogen auf die Trockenmasse, in Form von

schwerlöslichem Halogenid und Sulfid sowie größere Mengen Silikate und organische Verbindungen enthält. Es ist

sehr aufwändig, diesen Klärschlamm zu verhütten. Erfindungsgemäß werden beim Aufbereiten dieses Klärschlammes

die Silikate weitgehend abgetrennt und Silber angereichert. Mit geringem technischen Aufwand wird ein

verhüttungsfähiges Produkt mit über 5% Silber i. T. erhalten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Aufbereitung von silberarmem Klärschlamm mit einem Silbergehalt durchschnittlich unter 1,5% in der Trockenmasse, wie er bei der Nachklärung von aufbereitetem Abwasser in der Fotoindustrie anfällt, **gekennzeichnet dadurch**, daß man im Abwassersystem der Nachklärung den Klärschlamm und das darüber stehende Abwasser in Absetzbecken mit Alkalien auf einen pH-Wert von 8,5 bis 10,5 einstellt, 3 bis 7 Tage umwälzt, die Suspension in ein Sickerbecken abpumpt, während des Pumpvorganges 1 bis 3% gebrannten Kalk, bezogen auf die Trockenmasse des Klärschlammes, zusetzt und den mit Silber angereicherten Klärschlamm bis zur Stichfestigkeit verweilen läßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man den gebrannten Kalk im Absetzbecken am Saugstutzen der Dickstoffpumpe zusetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß man während des Pumpvorganges 2 bis 2,5% gebrannten Kalk, bezogen auf die Trockenmasse des Klärschlammes, zusetzt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von silberarmem Klärschlamm, der in Abwassersystemen der silberverarbeitenden Industrie, insbesondere der Fotoindustrie, bei der Nachklärung anfällt und als Sekundärrohstoff genutzt werden soll.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Klärschlämme und Sedimente der Abwassersysteme sind lange Zeit hindurch in der Landwirtschaft zur Bodenverbesserung verwendet worden. Es sind zahlreiche Verfahren und aufwendige Vorrichtungen beschrieben worden, den Klärschlamm mechanisch und/oder durch Zugabe von Flockmitteln zu entwässern, thermisch zu trocknen und durch Zumischung von gebranntem Kalk oder Calciumhydroxid zu hygenisieren. Gleichzeitig verfestigt ein Zusatz von Branntkalk den Schlamm und wertet ihn zu einem Volldünger auf. Zugegeben werden beispielsweise auf 20 bis 30 Teile Klärschlamm 1 Teil Kalk oder 150 bis 600 g Kalk pro kg Trockenschlamm (z. B. DD-PS 142960, DE-PS 2605924, 261 7964, 2920434, 351 3147). Um die Umweltverschmutzung in Grenzen zu halten, ist es in zunehmendem Maße erforderlich geworden, aus dem Abwasser toxische Substanzen, auch Schwermetalle, abzuscheiden. Schwermetalle können beispielsweise als Hydroxyde, Sulfide und Carbonate oder mit Xanthogenat und Gips, mit Natriumtrithiocarbonat gefällt sowie mit Hilfe von Ionenaustauschern abgetrennt werden (z. B. DE-PS 265 1673, 2939960, 321 3787, 3334384, 341 1228, 3620502, DE-PS 1455597, EP-PS 0140444, DD-PS 124258). Die gute Reinigungswirkung neuerer mechanisch-biologischer Kläranlagen führt dazu, daß ein großer Teil der aus unterschiedlichen Quellen in die Abwasser gelangenden Schwermetalle im Klärschlamm zurückgehalten und somit angereichert wird. Da die Bestimmungen des Umweltschutzes vorschreiben, daß Schwermetalle nur in begrenzter, nicht toxischer Menge in landwirtschaftlich genutztem Klärschlamm enthalten sein dürfen, scheitert wegen zu hohem Schwermetallgehalt die Nutzung zur Bodenverbesserung. Teure Verfahren zur Schlammbeseitigung, wie Sonderdeponie und Verbrennung, müssen eingesetzt werden. DE-PS 2656379 und 2653823 beschreiben Verfahren für eine optimale Gestaltung des Verbrennungsprozesses. Eine weitere Möglichkeit zur Beseitigung von schwermetallhaltigem Abwasser und Schlamm besteht darin, den Schlamm mit den Schadstoffen zu binden und so zu verfestigen und zu brennen, daß er bei der anschließenden Lagerung keine Schwermetallverbindungen abgibt. Als Bindemittel werden z. B. Hochofenschlacke, Kraftwerksasche, Gips, Zement, Branntkalk, Wasserglas, Wassermörtel, andere erdalkalienhaltige industrielle Abfallprodukte und Aluminiumsilikate beschrieben. Die gebrannten Endprodukte können z. B. in der Bauindustrie oder als Gasreinigungsmasse eingesetzt werden. (DE-PS 2408827, 2452084, 2541 139, 2930602, DD-PS 55622, 69775, 112969, 204462, 141271). DD-PS 155162 beschreibt die Verfestigung von Schlamm durch Zusatz von einem Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat und Härter. Alle diesbezüglichen Verfahren sind sehr energieaufwendig und/oder erfordern komplizierte Spezialvorrichtungen zur Durchführung. Außerdem geht der Schlamm für die Landwirtschaft verloren. Deshalb wurden besonders in den letzten Jahren eine Vielzahl von Verfahren zur Entfernung der Schwermetalle aus Klärschlamm beschrieben. Ziel dieser Verfahren ist in der Regel nur ein schwermetallarmer Schlamm, der zur Bodenverbesserung nutzbar ist. Die Rückgewinnung der Schwermetalle ist nicht Gegenstand der Erfindungen. DE-PS 3005635 beschreibt ein Verfahren zum Entfernen von Schwermetallen, die in aerobem Klärschlamm als Sulfate vorliegen. Durch Behandeln mit Zitronensäure, Weinsäure, Glukonaten oder Alkanolaminen werden sehr gut lösliche Schwermetallverbindungen erhalten, die mit der feststoffarmen Phase mechanisch abgetrennt und mit Natriumsulfid gefällt werden. DE-PS 3309772 beschreibt die Abtrennung von Schwermetallen im starksauren pH-Bereich mit Alkalichloridlösung und einem Oxidationsmittel, bei der anschließenden Filtration sind die Schwermetallsalze in der flüssigen Phase. Mehrere Laugungen sind erforderlich, die Lauge kann im Kreislauf geführt werden. Vorzugsweise wird bei erhöhter Temperatur gearbeitet, so daß Verfahren und Vorrichtung sehr aufwendig sind. DE-PS 2911393 und DD-PS 252 180 beschreiben Verfahren, den Klärschlamm mit Komplexmierungsmitteln zu behandeln und die flüssige Phase abzutrennen. Aus der flüssigen Phase werden die Schwermetalle gefällt. DE-PS 3545321 und DD-PS 254378 beschreiben als Komplexmierungsmittel z. B. Ethylen-diamintetraessigsäure in Kombination mit einem Enzym. Um die Filtration zu erleichtern, wird ein hydraulisches Bindemittel, z. B. Kraftwerksasche, zugesetzt. Die Schwermetalle werden in der wäßrigen Phase als Sulfide gefällt und abzentrifugiert.

Nach DD-PS 247194 und 209430 wird ein Schlamm, der Schwermetallkomplexe und organische Verbindungen enthält, mit Schwefelsäure stark sauer eingestellt, erwärmt und die wäßrige Phase mit den entstandenen Schwermetallsulfaten abgetrennt. Die Schwermetalle können dann gefällt werden. Enthält der Klärschlamm wertvolle Schwermetalle wie Silber, läßt sich die Ökonomie dieser Verfahren verbessern, wenn die isolierten Schwermetallfraktionen der metallverhüttenden Industrie zugeführt werden.

DE-PS 2829537 beschreibt eine fraktionierte Trennung von Klärschlamm entsprechend der Dichte in mineralische und Schwermetalle enthaltende organische Verbindungen durch Zentrifugieren. Die organische Fraktion wird mit ionisierenden Strahlen behandelt. Dadurch werden die Schwermetallverbindungen in weniger giftige mineralische Verbindungen umgewandelt, die durch erneute Zentrifugierung abgetrennt werden. Die Vorrichtung ist sehr aufwendig. Der Schlamm kann anschließend in der Landwirtschaft verwendet werden. Die mineralischen Fraktionen sollen verhüttet werden. Es ist jedoch unvorteilhaft, diese silikathaltigen Produkte der Hüttenindustrie zuzuführen. Beim Schmelzprozeß entstehen Schlacken, die die Ausbeute mindern und den Produktionsablauf stören. DE-PS 2855690 beschreibt die biochemische Oxidation der Schwermetallsulfide im Abwasserschlamm zu Sulfaten. Elektrolytisch werden anschließend die Schwermetalle an der Kathode abgeschieden. DE-PS 2330592 beschreibt die Gewinnung von wertvollen Metallen durch Schmelzen von Schlamm bei hoher Temperatur im Salzbad zum Verglühen der organischen Bestandteile. Der Rückstand wird als Rohstoff zur Metallgewinnung eingesetzt.

DE-PS 2431105 beschreibt ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Metallen aus der Asche von Abwasserschlamm. Bei Vorhandensein von wertvollen Schwermetallen soll dieses Verfahren die Verbrennung von Klärschlamm, wie sie z. B. DE-PS 2656379 und 2653823 beinhalten, ökonomischer gestalten. Das Verfahren muß so weit wirtschaftlich sein, daß die Schlammverbrennung mit anderen Aufbereitungsverfahren konkurrieren kann. Aus der Asche des Klärschlammes werden Silber und andere Metalle vorwiegend durch elektrolytische Behandlung oder durch Auslaugen gewonnen, während die Asche anschließend der Landwirtschaft zugeführt wird. Steht die Rückgewinnung von Silber im Vordergrund, ist dieses Verfahren in Kombination mit der Schlammverbrennung sehr aufwendig.

In der Natur zwangsläufig durch Mikroorganismen ablaufende Abbauprozesse organischer Substanzen lassen sich durch Einstellung bestimmter Parameter steuern. GB-PS 1547177 beschreibt ein Verfahren zum Abbau von Proteinen oder Stärke in einem speziellen Schlamm, der bestimmte thermophile mikrobiologische Zellsubstanz sowie spezielle Fermente enthält. Der Abbau wird bei pH-Werten von mindestens 10, vorzugsweise 11–12 und einer Temperatur von mindestens 60°C, vorzugsweise 80°C, vorgenommen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein ökonomisch gestaltetes Verfahren zur Aufbereitung von silberarmem Klärschlamm, wie er bei der Nachklärung vom aufbereiteten Abwasser in der Fotoindustrie anfällt, um ihn als Sekundärrohstoff effektiv in der silberverhüttenden Industrie verarbeiten zu können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Aufbereitung von Klärschlamm, der bei wechselnder Zusammensetzung hohe Anteile an Silikaten und organischen Bestandteilen sowie einen Silberanteil durchschnittlich unter 1,5% in der Trockenmasse enthält, zu schaffen, bei dem ein Zielprodukt mit mindestens 5% Silber in der Trockenmasse und einem geringen Silikatanteil, wie es von der silberverhüttenden Industrie als vorteilhaft vorgegeben wird, erhalten wird.

Die silberverarbeitende Industrie betreibt Anlagen zur Rückgewinnung von Silber aus ihren anfallenden silberhaltigen Rückständen und Abprodukten. Das dabei entstehende Abwasser wird meist zusammen mit anderem Abwasser aus dem industriellen Bereich einer Nachklärung unterworfen. Im Absetzbecken lagert sich eine Klärschlammsschicht ab. Dieser Klärschlamm ist in seiner Zusammensetzung (je nach Herkunft) sehr unterschiedlich und enthält noch eine geringe Menge Silber als schwerlösliches Halogenid und Sulfid neben größeren Mengen Silikaten, vorwiegend als Kies und Sand, und organischen Bestandteilen, wie Proteine, Zellulose, deren Abbauprodukte und andere Industrieabprodukte. Die Verknappung von Silber auf dem Weltmarkt in den letzten Jahren führte zu Überlegungen, diese geringen Silbermengen rationell zurückzugewinnen. Eine Trocknung und Verhüttung des anfallenden Klärschlammes ist sehr aufwendig, denn der Silbergehalt liegt im Durchschnitt unter 1,5% in der Trockenmasse, und der hohe Silikatanteil führt im Verhüttungsprozeß zur Schlackenbildung, verbunden mit Silberverlusten. Ökonomisch vorteilhaft verhütten lassen sich Sekundärrohstoffe mit mindestens 5% Silber und geringem Silikatanteil. Es ist daher notwendig, den anfallenden Klärschlamm vor dem Trocknen aufzuarbeiten.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe in einfacher und kostengünstiger Weise gelöst durch ein Verfahren zur Aufbereitung von silberarmem Klärschlamm mit einem Silbergehalt durchschnittlich unter 1,5% in der Trockenmasse, wie er bei der Nachklärung von aufbereitetem Abwasser in der Fotoindustrie anfällt. Das Verfahren beinhaltet folgende Verfahrensschritte:

Im zum Abwassersystem der Nachklärung gehörenden Absetzbecken, in dem sich eine dicke Klärschlammsschicht abgelagert hat, stellt man den Klärschlamm und das darüberstehende Abwasser mit Alkalien auf einen pH-Wert von 8,5 bis 10,5 ein und wälzt den Beckeninhalt 3 bis 7 Tage um. Dann pumpt man die entstandene Suspension in ein Sickerbecken. Während des Pumpvorganges wird 1 bis 3% gebrannter Kalk, bezogen auf die Trockenmasse des Klärschlammes, zugesetzt. Der Klärschlamm bleibt, bis er stichfest ist, im Sickerbecken.

Im Absetzbecken wird dabei zum Beispiel mittels einer Dickstoffpumpe und zugehörigem Rohrleitungssystem das über der Klärschlammsschicht stehende Abwasser umgewälzt, so daß ein Dünnschlamm entsteht. Von großer Bedeutung ist die vollständige und starke Zirkulation des Dünnschlammes im gesamten Becken. Voraussetzung ist die entsprechende Leistung der Dickstoffpumpe und die Querschnitte des Rohrleitungssystems.

Vorteilhafterweise befindet sich dabei der Saugstutzen in der Auslaufzone und der Druckstutzen in der Zulaufzone des Beckens. Die Entfernung zwischen beiden Stutzen beträgt 10 bis 25m.

Dabei werden die leichteren Anteile zusammen mit den Silbersalzen aufgewirbelt, während Sand und Kies weitgehend am Boden bleiben.

Durch Zusatz von Alkalien wird ein pH-Wert von 8,5 bis 10,5 besonders vorteilhaft von 9,5 bis 10 eingestellt. Unter diesen Bedingungen werden im Dünnschlamm einige enthaltene organische Produkte, insbesondere solche mit Proteinstruktur, zu wasserlöslichen und die Umwelt nicht belastenden Verbindungen abgebaut.

Als Alkalien können methanolische oder wäßrige Natron- oder Kalilauge, festes Ätznatron oder Ätzkali sowie Pottasche oder Soda verwendet werden. Aus ökonomischen Gründen empfiehlt sich der Einsatz von technischer Natron- oder Kalilauge, wie sie bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse anfallen. Die besten Ergebnisse werden bei Verwendung von wäßriger Kalilauge oder Ätzkali erhalten. Bei Verwendung von Pottasche oder Soda wird im behandelten Dünnschlamm Silber bei vergleichbaren übrigen Bedingungen in geringem Maße angereichert.

Da durch Temperaturerhöhung der Prozeß beschleunigt wird, ist die Dauer des Umpumpens von der Außentemperatur abhängig. Auch der pH-Wert hat Einfluß auf den zeitlichen Verlauf.

Im Verlauf von 3 bis 7 Tagen ist je nach jahreszeitlicher Außentemperatur der Prozeß ohne zusätzliche Beheizung abgeschlossen. Nach Umsetzen des Druckstutzens des Fördersystems in ein Sickerbecken, während der Saugstutzen an der gleichen Stelle in der Auslaufzone des Absetzbeckens verbleibt, pumpt man den Dünnschlamm in das Sickerbecken. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird hier eine weitgehende Abtrennung der Silikate erreicht. Kies und Sand, die beim Umpumpen kaum mit in die flüssige Phase gefördert werden, bleiben auf dem Boden des Absetzbeckens, insbesondere in der Zulaufzone, liegen.

Ein erfindungsgemäßer Zusatz einer geringen Menge Kalziumoxid erhöht überraschenderweise den Silbergehalt im Zielprodukt. Die Kombination von Kaliumhydroxid und Kalziumoxid in zeitlicher Folge bewirkt hier einen weitergehenden Abbau organischer Bestandteile. Darüber hinaus bewirkt der Kalziumoxidzusatz eine Verbesserung der Konsistenz des abgelagerten Schlammes sowie eine Verkürzung der erforderlichen Verweilzeit im Sickerbecken.

Der gebrannte Kalk kann dem Dünnschlamm im Sickerbecken zugemischt oder unmittelbar vor dem Abpumpen im Absetzbecken zugesetzt werden. Es ist jedoch vorteilhaft und wenig arbeitsaufwendig, den Kalk während des Pumpvorganges im Sickerbecken oder am Saugstutzen der Dickstoffpumpe im Absetzbecken zuzusetzen. Dadurch wird eine besonders intensive Durchmischung erreicht.

Die dargelegten Effekte werden bereits bei Zusatz von 1 % CaO, bezogen auf die Trockenmasse des Dünnschlammes, deutlich festgestellt. Ein Optimum wird mit 2–2,5 % CaO erzielt, weiterer Kalkzusatz > 3 % verbessert zwar die Stichfestigkeit des abgelagerten Produktes. Dieser Vorteil geht jedoch zu Lasten eines unerwünschten Rückgangs des Silbergehaltes.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß Klärschlamm mit stark schwankender, heterogener Zusammensetzung, geringem Silbergehalt und hohem Silikatanteil, der bisher als Sekundärrohstoff nicht genutzt wurde, mit geringem technischen Aufwand, insbesondere ohne Filtration und Veraschung, zu einem gut auf Silber verhüttungsfähigen Produkt aufgearbeitet wird. Unter optimalen Bedingungen enthält der aufbereitete Schlamm bis zu 7 % Silber i. T. Selbst unter den von der variablen Außentemperatur und einfachen technischen Vorrichtungen gegebenen Bedingungen wird ein Endprodukt mit über 5 % Silber, bezogen auf die Trockenmasse, erhalten.

Die zur Durchführung des Verfahrens erforderlichen technischen Vorrichtungen sind wenig aufwendig und unkompliziert, Spezialanlagen sind nicht erforderlich. Im Abwassersystem vorhandene Absetz- und Sickerbecken können genutzt werden. Die zum Betreiben von Abwasseranlagen verwendeten Pumpaggregate lassen sich ebenfalls dafür einsetzen. Der Energieaufwand ist minimal, nur zum Betreiben der Pumpe wird Elektroenergie verwendet. Als Hilfsstoffe werden lediglich Alkalien und Kalk gebraucht, die in technischer Qualität kostengünstig zum Einsatz kommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist umweltfreundlich. Die Deponie des industriellen Klärschlammes, der außer Silber noch andere Schwermetalle enthält und in der Landwirtschaft nicht nutzbar ist, wird vermieden. Das alkalische Sickerwasser verbessert in den nachgeschalteten Kanalisationsanlagen die Abwasserqualität.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Im Absetzbecken werden der abgesetzte Klärschlamm und das darüber stehende Abwasser mittels Förderpumpe zu Dünnschlamm aufbereitet. Die Dickstoffpumpe wird so eingesetzt, daß sich der Saugstutzen am abgesperrten Auslauf des Beckens und der Druckstutzen am abgesperrten Zulauf des Beckens befinden. Man stellt mit konzentrierter technischer Kalilauge einen pH-Wert von 9,7 ein und pumpt den Dünnschlamm 120 h um. Anschließend fördert man den Dünnschlamm in ein Sickerbecken. Dabei bleibt der Saugstutzen an der gleichen Stelle.

Während des Pumpvorganges setzt man im Sickerbecken pro m³ Dünnschlamm 5 kg gebrannten Kalk zu. Nach etwa 14 Tagen ist der Schlamm stichfest, so daß er mit einem Greifer entnommen werden kann.

Um Silbergehalt und Glühverlust zu bestimmen, wird eine Probe bei 105 °C 24 h getrocknet. Vom trockenen Rückstand wird gravimetrisch in bekannter Weise der Silbergehalt sowie durch 10stündiges Glühen bei 450 °C der Gewichtsverlust bestimmt. Die Trockensubstanz enthält 6,1 % Silber und weist einen Glühverlust von 42,7 % auf.

Beispiel 2

Entspricht Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß der gebrannte Kalk während des Pumpvorganges im Absetzbecken am Saugstutzen der Dickstoffpumpe zugegeben wird.

Die Trockensubstanz enthält 6,2 % Silber und weist einen Glühverlust von 42,5 % auf.

Beispiel 3

1,5 l Dünnschlamm, der 350 g Trockenmasse enthält und einen pH-Wert von 6,8 aufweist, werden unter Rühren bei 20 °C mit Kalilauge, hergestellt aus technischem Ätzkali, auf einen pH-Wert von 9,7 eingestellt und 72 h nachgerührt. Man läßt 15 s absetzen und dekantiert die flüssige Suspension vom Bodensatz ab. In der Suspension verrührt man 8 g gebrannten Kalk, läßt die Mischung 120 h bei 20 °C stehen und saugt über Glasfaserfließfilter ab. Anschließend wird gemäß Beispiel 1 getrocknet, Silbergehalt und Glühverlust bestimmt. Die Trockensubstanz enthält 6,9 % Silber und weist einen Glühverlust von 41,8 % auf.