



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 42 25 886 B4** 2006.06.29

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **P 42 25 886.3**
(22) Anmeldetag: **05.08.1992**
(43) Offenlegungstag: **10.02.1994**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **29.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C02F 11/00** (2006.01)
B09B 1/00 (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01)
C02F 11/14 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, 93055 Regensburg,
DE**

(74) Vertreter:
**BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538
München**

(72) Erfinder:
**Antrag auf Teilnichtnennung; Schuster, Georg,
Dipl.-Ing. (FH), 93105 Tegernheim, DE; Bever,
Jürgen, Dr.-Ing., 87490 Haldenwang, DE;
Lauterbach, Norbert, Dipl.-Min., 93055
Regensburg, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 39 00 328 C1
DE 36 43 205 C2
DE 36 36 993 C1
DE 35 17 645 C2
DE 32 05 717 C2
DE 40 34 417 A1
DE 39 19 001 A1
DE 24 56 225 A1
US 50 43 081 A

(54) Bezeichnung: **Zusatzstoffe und Verfahren zur Entwässerung und/oder Verfestigung von Schlämmen**

(57) Hauptanspruch: Zusatzstoffe zur Verfestigung von vor-
entwässerten Klärschlämmen und von vorentwässerten
anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen
auf der Basis von gebrannten Kalkprodukten,
gekennzeichnet durch folgende Merkmale:

(I) Sie enthalten mindestens zwei Komponenten,
wovon mindestens eine Komponente aus der Gruppe A
ausgewählt ist, die umfasst:

(A) Feinkalk (CaO) und
Kalkhydrat (Ca(OH)₂),

und eine weitere oder zwei weitere Komponenten aus der
Gruppe B ausgewählt sind, die umfasst:

(B) Tone und
Kieselgur,
und

(II) die Mengenanteile der Komponenten A bzw. B in der
Gesamtmasse aus A und B, deren Summe stets 100 Mas-
se-% 901-46.040P-SF-am beträgt, sind wie folgt:

Gesamt-Mengenanteil A: 50 bis 98 Masse-%,
Gesamt-Mengenanteil B: 2 bis 50 Masse-%,
jeweils auf die Trockensubstanzen bezogen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Zusatzstoffe auf der Basis von gebrannten Kalkprodukten und Verfahren zur wirksamen Konditionierung bzw. Entwässerung von Klärschlämmen wie auch von anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen sowie zur Verfestigung solcher Schlämme, die zur Ablagerung auf Deponien vorgesehen sind.

[0002] In der folgenden Beschreibung beziehen sich die angegebenen Werte von Scherfestigkeiten auf mit einem Penetrometer bzw. der sog. Proctor-Nadel ermittelte Scherfestigkeiten, falls nichts anderes erwähnt. Die Proctor-Nadel wird im Erdbau zur Verdichtungskontrolle eingesetzt.

[0003] Diese 'Nadel' ist eine austauschbare kreisförmige Platte, über die eine Druckkraft auf den Boden bzw. die Probe aufgebracht werden kann. Die Nadel wird senkrecht in den Untergrund eingedrückt; die dabei wirkende Kraft wird über eine Kompressionsfeder gemessen. Der Eindringwiderstand in kN/m^2 ergibt sich aus der Kraft beim Bruch und der Querschnittsfläche der Nadel.

[0004] Die Umrechnung von sog. Flügelscherfestigkeiten in mit dem Penetrometer ermittelte Scherfestigkeiten kann aufgrund von in der Literatur angegebenen empirischen Korrelationen erfolgen.

Stand der Technik

[0005] Es sind bereits verschiedene Verfahren bekannt, kommunale Klärschlämme oder anorganische bzw. mineralische Schlämme zu konditionieren, zu entwässern und sie gegebenenfalls durch Zuschläge so weit in ihrer Deponiefähigkeit zu verbessern, daß die für die Deponierung geforderte Mindestscherfestigkeit von z.B. 20 kN/m^2 erreicht wird. Eine Nachbehandlung mit Zusatzstoffen kommt insbesondere bei mäßig entwässerten Schlämmen aus Zentrifugen oder Bandfilterpressen in Betracht. Als Zusatzstoffe werden Feinkalk, Zemente, Flugaschen, gebrannter Ölschiefer, Sägemehl sowie Gemische dieser Komponenten eingesetzt. Die günstigsten Scherfestigkeiten bei der Verfestigung von Schlämmen zur Deponierung wurden bisher mit Feinkalk erzielt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß zur Erzielung einer Scherfestigkeit von ca. 20 kN/m^2 mäßig entwässerten Schlämmen mindestens so viel Feinkalk zugesetzt werden muß, daß das Gemisch einen Trockenrückstand (TR) von ≥ 40 Masse-% aufweist. Die zu erreichende Scherfestigkeit von 20 kN/m^2 bezieht sich dabei grundsätzlich auf das frische Gemisch vor dem Einbau in eine Deponie. Es ist auch bekannt, daß je nach Zusatzstoff und dessen Menge die Scherfestigkeit in Abhängigkeit von der Zeit ansteigt. Dies gilt immer dann, wenn reaktive Komponenten zugesetzt werden. Diese Entwicklung läßt sich am besten an einer Monodeponie verfolgen. Hierzu liegen entsprechende Erkenntnisse vor (vgl. Horn, Demberg et al., Mitteilungen des Instituts für Bodenmechanik und Grundbau, Universität der Bundeswehr, München, "Beiträge zur Deponietechnik", Heft 7, München 1987); Peschen, Schuster et al., Sonderdruck aus Korrespondenz Abwasser, "Hinweise zur Technik der Nachbehandlung von Klärschlamm mit Feinkalk", 32. Jahrgang, Heft 12, 1985, S. 1076-1079, und J. Bever, Dissertation an der Universität der Bundeswehr, München; München, Juli 1980).

[0006] Zu deponierenden mäßig entwässerten Klärschlämmen werden zur Erhöhung der Menge an Trockenrückstand und der Scherfestigkeit 100 bis 250 kg Feinkalk je m^3 Klärschlamm zugemischt. Zur Erzielung einer Erhöhung des Trockenrückstands um 1 Masse-% ist eine Feinkalkzugabe von ca. 10 kg/m^3 Schlamm erforderlich. Die praktischen Erfahrungen an einer technischen Mischanlage haben gezeigt, daß bei den genannten Zugabemengen von Feinkalk bis auf Trockenrückstände der Gemische von 39 bis 44 Masse-% die gemessenen Scherfestigkeiten immer um den Grenzwert von 20 kN/m^2 schwanken. Höhere Scherfestigkeiten können nur mit erheblich höheren Zusatzstoffmengen erzielt werden. Darin liegen erhebliche Nachteile, da die Befahrbarkeit einer Deponie Scherfestigkeiten von mindestens 20 kN/m^2 erfordert, und eine Erhöhung der Scherfestigkeit mit erheblichem Material- und Mischaufwand verbunden ist.

[0007] Der bzw. die Zusatzstoffe sollten nach Möglichkeit weitere Funktionen übernehmen. So sollte die Festigkeit der Gemische mit der Zeit ansteigen, und es sollten, nach Möglichkeit, nur mäßig belastete Deponie-Sickerwässer, insbesondere bezüglich des Schwermetallgehalts und des CSB-Wertes, anfallen. Erste Versuche, Schwermetalle durch Zumischung von Tonen adsorptiv zu binden, wurden von Bever (Dissertation, a.a.O.) durchgeführt. Diese Mischungen hatten jedoch alle den gravierenden Nachteil, daß trotz Zugabemengen von ca. 200 bis 250 kg/m^3 Naßschlamm und entsprechend hohen Trockenrückständen ≥ 40 Masse-% lediglich völlig unzureichende Flügelscherfestigkeiten von nur 8 bis 15 kN/m^2 bei den frischen Gemischen erzielt werden konnten. Vergleichbare Ergebnisse wurden bei Gemischen aus Klärschlamm, Kalk und Zement erzielt. Ähnlich ungünstige Resultate wurden auch in Versuchen im Zusammenhang mit der Erfindung unter Verwendung der Zusatzstoffe Feinkalk, Kalkhydrat, Portlandzement, Trasszement, Hochofenzement und Flugasche sowie von

Gemischen aus jeweils zwei der genannten Komponenten erhalten. Die Einzelkomponenten wurden, bezogen auf die Menge an Trockenrückstand des Klärschlammes, im Verhältnis 1:0,5 bis 1:2,5 eingemischt. Die Klärschlammgemische mit einem Gemisch aus zwei der genannten Komponenten wurden aus 0,4 bis 1,5 Teilen Kalkkomponente und 0,3 bis 0,6 Teilen Flugasche bzw. Portlandzement auf 1 Teil Klärschlamm, ebenfalls bezogen auf die Menge an Trockenrückstand des Klärschlammes, hergestellt. Von den verschiedenen Zementen zeigte der Portlandzement zwar bessere Ergebnisse als die übrigen Zemente, jedoch waren die Versuche insgesamt wegen der ungünstigen Festigkeit der Produkte nicht zufriedenstellend.

[0008] Ein weiterer, sehr wesentlicher Faktor für die Handhabung und die Deponiefähigkeit von Klärschlammgemischen ist die Ausgasung von Ammoniak. Es ist wünschenswert, daß möglichst viel aus Ammoniumverbindungen stammendes Ammoniak in der Mischanlage ausgast und durch den Ammoniakwäscher abgetrennt wird. Dadurch wird sichergestellt, daß die Belastung der Sickerwässer mit Ammonium/Ammoniak gering gehalten werden kann.

[0009] Es wurde auch festgestellt, daß bei jeweils gleicher Menge an Zusatzstoff (Feinkalk sowie Gemische von Feinkalk und Portlandzement bzw. Feinkalk und Flugasche) die beste Ausgasungsrate innerhalb einer Mischzeit von 1 bis 20 Minuten erreicht werden kann. Die Ausgasungsrate beträgt z.B. bei Gemischen aus Klärschlamm und Feinkalk im Verhältnis 1:0,85, bezogen auf die Trockensubstanz des Klärschlammes, 40 bis 50 Masse-% bei Mischzeiten von 5 bis 20 Minuten. Bei Zusatz von Gemischen aus Feinkalk und Portlandzement bzw. Feinkalk und Flugasche werden ca. 27 bis 42 % des Ammoniaks im Mischer ausgegast und somit durch den Ammoniakwäscher erfaßt. Durch zweistufiges Mischen und zweimalige Additivzugabe, z.B. in einer Menge von 60 % im ersten Mischer und von 40 % im zweiten Mischer, läßt sich die Ammoniakausgasung auf 65 bis 70 % steigern. Die Analysen wurden jeweils am frischen Mischgut durchgeführt.

[0010] An Gemischen aus Zentrifugenschlamm und Feinkalk mit einem Trockenrückstand ≥ 40 Masse-% wurden aufgrund von Messungen an einer einige Jahre alten Deponie in Meßtiefen von $< 1,5$ bis > 4 m gemittelte Scherfestigkeiten zwischen 27,5 und 62,4 kN/m² festgestellt (Demberg, W.; Mitteilungen des Instituts für Bodenmechanik und Grundbau, Universität der Bundeswehr, München, "Beiträge zur Deponietechnik", Heft 7, München 1987).

[0011] Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß Gemische aus mäßig entwässerten Klärschlämmen und Feinkalk, sofern sie einen Trockenrückstand ≥ 40 Masse-% aufweisen, im wesentlichen auch den neuerdings für Deponien geforderten Grenzwert der Scherfestigkeit von 20 kN/m² erfüllen. Es kommt jedoch immer wieder vor, daß Gemische mit geringeren Scherfestigkeiten von 15 bis 19 kN/m² erhalten werden. Diese Gemische können dann nicht sofort in die Deponie eingebaut werden. Sie müssen vielmehr zwischengelagert werden, worauf die Scherfestigkeit erneut gemessen wird und die Gemische erst einige Stunden oder sogar erst einige Tage später, wenn die Mindest-Scherfestigkeit erreicht ist, in die Deponie verbracht werden können. Dies behindert den Misch- und Deponiebetrieb und führt zu zusätzlichen Wartezeiten und Kosten. Da solche Gemische ferner pastös und klebrig sind, können sie nur schwer aus den Fahrzeugen entleert und in eine Deponie eingebaut werden.

[0012] Es ist davon auszugehen, daß für Monodeponien künftig eine Mindestscherfestigkeit von 50 kN/m² gefordert wird. Derartig hohe Scherfestigkeiten konnten bisher mit keinem der bekannten Gemische, auch nicht nach mehrmonatiger Zwischenlagerung, erreicht werden.

Aufgabenstellung

[0013] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Zusatzstoffe zur Verfestigung von vorentwässerten Klärschlämmen, insbesondere von kommunalen Klärschlämmen, und von anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung zur Erzeugung deponiefähiger verfestigter Produkte anzugeben.

[0014] Die Zusatzstoffe sollen sich auch zur Entwässerung bzw. Konditionierung der genannten Schlämme im Rahmen der üblichen Schlammmentwässerungsverfahren einsetzen lassen.

[0015] Mit den Zusatzstoffen sollen verfestigte Schlämme mit hoher Anfangsscherfestigkeit herstellbar sein, die sofort oder in sehr kurzer Zeit nach dem Mischen rasch und ohne Zwischenlagerung auf eine Deponie verbracht werden können und Scherfestigkeiten $\gg 20$ kN/m² bzw. sogar > 50 kN/m² aufweisen. Dabei soll die Scherfestigkeit mit der Zeit weiter ansteigen. Außerdem soll ein möglichst hoher Anteil des aus z.B. Klärschlamm gebildeten Ammoniaks in der Mischanlage ausgasen und im nachgeschalteten Gaswäscher erfaßt

und abgetrennt werden können.

[0016] Die verfestigten Schlämme sollen ferner nur geringe Extrahierbarkeit, etwa durch Regen und Sickerwässer, aufweisen, um so Filtrate aus Schlammentwässerungsaggregaten mit geringem CSB-Wert, geringer Leitfähigkeit bzw. geringem Schwermetallgehalt erzielen zu können.

[0017] Die Aufgabe wird gemäß den unabhängigen Ansprüchen gelöst. Die Unteransprüche betreffen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindungskonzeption.

[0018] Die erfindungsgemäßen Zusatzstoffe dienen zur Entwässerung bzw. Konditionierung von Klärschlämmen, insbesondere kommunalen Klärschlämmen, und von anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen sowie auch zur Verfestigung von bereits vorentwässerten Klärschlämmen, insbesondere kommunalen Klärschlämmen, und von bereits vorentwässerten anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen; sie enthalten gebrannte Kalkprodukte als hydraulische Komponente.

[0019] Die erfindungsgemäßen Zusatzstoffe zur Verfestigung von vorentwässerten Klärschlämmen und von vorentwässerten anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen sind durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

- (I) Sie enthalten mindestens zwei Komponenten, wovon mindestens eine Komponente aus der Gruppe A ausgewählt ist, die umfaßt:
 - (A) Feinkalk (CaO) und Kalkhydrat (Ca(OH)₂),
 und eine weitere oder zwei weitere Komponenten aus der Gruppe B ausgewählt sind, die umfaßt:
 - (B) Tone und Kieselgur,
 - und
- (II) die Mengenanteile der Komponenten A bzw. B in der Gesamtmasse aus A und B, deren Summe stets 100 Masse-% beträgt, sind wie folgt:
 - Gesamt-Mengenanteil A: 50 bis 98 Masse-%,
 - Gesamt-Mengenanteil B: 2 bis 50 Masse-%,
 jeweils auf die Trockensubstanzen bezogen.

[0020] Die erfindungsgemäßen Zusatzstoffe zur Konditionierung von Klärschlämmen und von anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen sind durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

- (I) Sie bestehen aus mindestens zwei Komponenten, wovon mindestens eine Komponente aus der Gruppe A ausgewählt ist, die umfaßt:
 - (A) Feinkalk (CaO) und Kalkhydrat (Ca(OH)₂),
 und eine weitere oder zwei weitere Komponenten aus der Gruppe B ausgewählt sind, die umfaßt:
 - (B) Tone und Kieselgur,
 - und
- (II) die Mengenanteile der Komponenten A bzw. B in der Gesamtmasse aus A und B, deren Summe stets 100 Masse-% beträgt, sind wie folgt:
 - Gesamt-Mengenanteil A: 5 bis 98 Masse-%,
 - Gesamt-Mengenanteil B: 2 bis 95 Masse-%,
 jeweils auf die Trockensubstanzen bezogen.

[0021] In diesen Zusatzstoffen können die Mengenanteile der Komponenten innerhalb der Gruppe A, jeweils auf die Trockensubstanzen bezogen, in folgenden Bereichen liegen:

CaO: 0 bis 100 Masse-%;
Ca(OH)₂: 0 bis 100 Masse-%.

[0022] Analog können die Mengenanteile der Komponenten innerhalb der Gruppe B, jeweils auf die Trockensubstanzen bezogen, in folgenden Bereichen liegen:

Tone : 0 bis 100 Masse-%;
Kieselgur: 0 bis 100 Masse-%.

[0023] Die Druckschrift DE 40 34 417 betrifft hochreaktive Reagentien und Zusammensetzungen zur Abgas- und Abwasserreinigung. Hierzu werden oberflächenreiche Materialien hergestellt, die in der Lage sind, Schad-

stoffe durch Adsorption und Absorption zu binden. Die hohe Oberfläche der Mischprodukte auf Kalkbasis ermöglicht die zusätzliche Abscheidung von Quecksilber und von organischen Schadstoffen, wie Dioxinen, Furanen, PCB, PAK, etc., die mit handelsüblichen Kalkprodukten nicht oder nur in geringem Umfang möglich ist. Das Prinzip der Lehre von DE 40 34 417 ist entsprechend, ein poröses bzw. porosiertes Produkt mit guten Sorptionseigenschaften zur Verfügung zu stellen.

[0024] Die Sorptionseigenschaften dieser Produkte werden gezielt durch entsprechende Herstellung erzeugt, z.B. durch Schäumen mit Hilfe von schaumbildenden, d.h., gaserzeugenden Mitteln, und entsprechende Aufbereitungsschritte.

[0025] Dieser Stand der Technik kann folglich mit der unterschiedlichen Aufgabenstellung der Verfestigung von Deponiematerialien nicht in Verbindung gebracht werden, zumal es im Fall der vorliegenden Erfindung nicht um eine sorptive Schadstoffbindung geht. Die erfindungsgemäß verfestigten Produkte zeichnen sich durch ein geringes Elutionsverhalten aus, geben also nur geringe Schadstoffmengen beim Auslaugen ab, jedoch hat diese Eigenschaft primär mit der vorliegenden verfestigten Matrix und nicht mit der sorptiven Bindung von Schadstoffen durch das Material zu tun.

[0026] DE 39 19 001 gibt ein Verfahren zur Verfestigung und Verwertung von Klärschlamm an. Bei diesem Verfahren wird der Klärschlamm mit saugfähigen Faserstoffen aus Abfallaufbereitungsanlagen gemischt und dadurch entwässert. Der so behandelte Klärschlamm wird anschließend zu stapelfähigen oder schüttfähigen Elementen verpreßt und biogen getrocknet. Damit besteht kein relevanter Zusammenhang zur vorliegenden Erfindung.

[0027] DE 39 00 328 beschreibt ein Verfahren zur Verminderung der Abgasung von Mülldeponien unter gleichzeitiger Verfestigung des Deponieguts. Bei diesem Verfahren werden trockene Rückstände aus Sprühabsorptionsanlagen verwendet, die primär Calciumsulfid, wenig Calciumsulfat und wenig Calciumhydroxid enthalten. Zusätzlich werden bis zu 30 % Füllstoffe zugesetzt, die unter Tonmineralen, Gesteinsschlämmen, Gesteinsmehlen und gemahlener Asche ausgewählt werden. Anders ausgedrückt lehrt diese Druckschrift, Abfallstoffe aus der Abgasreinigung, die nach dem Abfallschlüssel in der Bundesrepublik Deutschland in Untertage- deponien zu verbringen sind, mit Abfallstoffen (Klärschlamm) aus der Abwasseraufbereitung zu vermischen und auf diese Art an sich unter Tage zu deponierende Stoffe doch noch in oberirdischen Deponien, und damit in wesentlich einfacherer und billigerer Weise, entsorgen zu können. In Spalte 3, Zeilen 3 bis 8, ist die Problematik solcher Aufbereitungen bezüglich der Auslaugbarkeit und damit der Sickerwasserbelastung sogar kurz erwähnt. Letzten Endes wird aus gemahlener Müllschlacke, sulfid- und sulfathaltigen Abfallstoffen aus der Abgasreinigung und wenig Kalkhydrat eine Art Magerbeton hergestellt, der in flüssigem Zustand über Lanzen in eine Deponie injiziert wird; auf diese Weise wird die Abgasung aus Mülldeponien bei gleichzeitiger punktueller Verfestigung des Deponieguts vermindert.

[0028] Es handelt sich bei diesem Stand der Technik somit weder um definierte Zuschlagsstoffgemische noch um eine homogene Vermischung dieser Gemische mit Schlämmen unter definierten Bedingungen.

[0029] DE 36 43 205 beschreibt ein Verfahren zur Konditionierung von Klärschlamm mit amorph gefälltem Calciumcarbonat als Konditionierungsmittel. Der Calciumcarbonatschlamm wird dem Klärschlamm vor der mechanischen Entwässerung zugesetzt und soll als Entwässerungshilfsmittel auf dem Entwässerungsaggregat wirken; Calciumcarbonat stellt hierbei einen quasi inerten Stoff dar.

[0030] Die erfindungsgemäß eingesetzten Materialien sind dieser Druckschrift nicht zu entnehmen.

[0031] DE 36 36 993 betrifft ein Verfahren zur chemisch-physikalischen Aufbereitung von Abwasser, bei dem durch Fällung und/oder Flockung und anschließende Sedimentation im Abwasser gelöste und/oder suspendierte Verunreinigungen als Schlamm abgeschieden werden. Zur Konditionierung des Schlammes werden dem Abwasser Kieselgur und Aktivkohle jeweils in Pulverform zugegeben. In dieser Druckschrift wird der Ausdruck "Konditionierung" für diese Art der Wasseraufbereitung/Wasserreinigung verwendet, wobei es sich de facto um ein Adsorptionsverfahren handelt. Der Anteil an Kieselgur und Aktivkohle im Feststoffgehalt des Schlammes soll 30 % oder mehr betragen, um eine optimale Entwässerbarkeit zu erzielen. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur sorptiven Bindung von Polyacrylaten und Zinkverbindungen.

[0032] Da eine rein absorptive Reinigung bei Zink nicht ausreichend ist, wird zur Abscheidung von Zink als Zinkhydroxid die Fällung mit Hilfe von Kalkmilch bei pH 9,3 vorgesehen. Zur Konditionierung der resultierenden Schlämme werden anschließend Eisen(III)-chlorid, Aktivkohle und Kieselgur sowie ein Flockungshilfsmittel vor

dem Entwässerungsaggregat zugegeben.

[0033] Nach dieser Lehre, die zu einem hohen technischen Aufwand und hohen Dosiermengen an Kieselgur und Aktivkohle führt, werden Produkte erzielt, die einen Trockensubstanzgehalt von mehr als 35 % aufweisen.

[0034] Abgesehen von den Unterschieden in den eingesetzten Materialien gegenüber der vorliegenden Erfindung ist die resultierende Festigkeit von Deponiematerialien in dieser Druckschrift nicht angesprochen.

[0035] DE 35 17 645 C2 betrifft die Verwendung von Gemischen verschiedener Tonminerale mit das Ionenaustauschvermögen aktivierenden und/oder das Wasseranlagerungsvermögen regulierenden Stoffen zur Sanierung, d.h. zur Entgiftung von Eluaten aus Deponien, Halden und/oder Kläranlagen sowie zur Klärschlammmentsorgung, also zur sorptiven Schadstoffbindung aus der flüssigen Phase von Klärschlämmen. Als das Ionenaustauschvermögen aktivierende Stoffe kommen Kalk, Natriumcarbonat und Ammoniak in Frage. Bekanntlich reguliert jedoch Kalk weder das Wasseranlagerungsvermögen von Tonen, noch aktiviert er ihr Ionenaustauschvermögen. Im Gegenteil besitzen z.B. Natriumbentonite (aktiviert mit Natriumcarbonat) ein wesentlich höheres Ionenaustauschvermögen als z.B. Calciumbentonite. Ein Kalkzusatz würde generell das Ionenaustauschvermögen von aktivierten Bentoniten, die mit Natriumcarbonat oder mit Ammoniumsalzen aktiviert sind, drastisch reduzieren.

[0036] Das Mittel soll (Spalte 2, Zeile 43 von DE 35 17 645 C2) am Einsatzort aufgeschlämmt oder verspritzt oder injiziert werden. Es ist anzunehmen, daß hier bereits bestehende Deponien gemeint sind, also nicht der Deponieaufbau mit entsprechend festen bzw. rasch Festigkeit entwickelnden zu deponierenden Materialien. Auch das Einstreuen oder Einfräsen in die zu behandelnden Massen erscheint nur möglich, wenn es sich um bereits bestehende Deponien handelt. Im übrigen fehlen Mengenangaben und Angaben zu den Mischungsverhältnissen der Komponenten.

[0037] Zusammenfassend ist für den Fachmann erkennbar, daß, da eine Aktivierung der Tonminerale mit Kalk nicht möglich ist, da eine gegenteilige Wirkung erzielt wird, als aktivierende Stoffe für das Ionenaustauschvermögen nur Natriumcarbonat oder Ammoniak in Frage kommen. Die Wirkung dieser Stoffe ist seit langem bekannt, da mit Hilfe dieser Stoffe handelsübliche aktivierte Bentonite hergestellt werden.

[0038] Dieser Druckschrift sind keinerlei Hinweise auf die Verfestigung oder Entwässerung von Schlämmen zu entnehmen, und schon gar nicht mit der Zielsetzung, definierte Festigkeitseigenschaften der Schlämme zu erzielen, insbesondere im Hinblick auf Richtwerte der TA Siedlungsabfall. Das unspezifische Einbringen von Tonmineralen in Eluate oder Klärschlämme konnte entsprechend die vorliegende Erfindung nicht nahelegen.

[0039] Das Dokument DE 32 05 717 beschreibt ein Verfahren zum Fixieren, also zur Bindung, von Schadstoffen, insbesondere von Schwermetallen, die in Klärschlämmen vorliegen.

[0040] In Tabelle 2 dieses Dokuments sind Eluatkonzentrationen an Schwermetallen in Klärschlämmen mit und ohne Zugabe von Tonmehl aufgelistet. Die Schwermetallkonzentration in den Eluaten liegen jedoch bereits ohne Zuschlagstoffe unter den damaligen Grenzwerten des ATV-Arbeitsblattes A 115. Es wird lediglich erkennbar, daß die Schwermetallkonzentration durch den Tonmehlzusatz weiter verringert werden kann. Im übrigen ist bei den Angaben der Tabelle 2 nicht berücksichtigt, daß durch die Tonmehlzugabe ein erheblicher Verdünnungseffekt bezüglich der Eluatkonzentration auftritt, so daß die angegebenen quantitativen Schwermetallgehalte einer Korrektur bedürfen.

[0041] Auf Seite 2 sind eine ausreichende Standsicherheit und ein ausreichendes Drainageverhalten nach dem Aufbringen der Gemische auf land- und forstwirtschaftlich genutzte Flächen angesprochen. Diese Festigkeitserzeugung, die im übrigen nichts mit dem erfindungsgemäß vorliegenden Deponieproblem zu tun hat, wird gemäß DE 32 05 717 durch Zugabe von etwa 50 Vol.-% Sand und Kies zu dem Gemisch aus Tonmineralen und Klärschlamm erzielt. Es wird also sehr wenig Klärschlamm-trockensubstanz mit einer großen Menge an Inertmaterialien vermischt. Ein weitergehender Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ist nicht gegeben.

[0042] DE 24 56 225 sind härtbare Wasser-Feststoff-Mischungen zu entnehmen, wobei die Feststoffe aus 1 bis 15 % Kalk, 1 bis 50 ausgefaultem Abwasserschlamm und 20 bis 90 % Flugasche bestehen. Die Mischungen können ferner zusätzlich 1,5 bis 3 % Calciumsulfat-Anhydrid und Erdreich in einem Mengenanteil von 10 bis 60 %, bezogen auf das Trockenmaterial, enthalten.

[0043] Aufgrund dieser materialmäßigen Unterschiede liegt keine über das Vorliegen von Kalk in der Zusammensetzung hinausgehende Vergleichbarkeit mit der Erfindung vor.

[0044] US 5 043 081 gibt ein Verfahren zur chemischen Verfestigung von Industrieschlämmen an, bei dem der verdünnte Schlamm bei $\text{pH} > 9$ mit einer ausreichenden Menge Kalk (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) sowie einem puzzolanischen Reagens gemischt wird, woraus das Gemisch durch mechanische Entwässerung in eine flüssige und eine feste Phase aufgetrennt wird, die abbinden und härten gelassen wird. Verwendbare puzzolanische Reagentien sind Flugasche, Materialien auf Kieselsäurebasis und natürliche Puzzolanerde.

[0045] Die erfindungsgemäße Verbindung einer Kalkkomponente A mit Tonen und/oder Kieselgur geht aus diesem Dokument nicht hervor.

[0046] Nach bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Zusatzstoffe können die Mengenanteile der Komponenten der Gruppen A und B in den Zusatzstoffen innerhalb folgender Bereiche liegen:

Gruppe A:	70 bis 97 Masse-%, vorzugsweise 90 bis 97 Masse-%, und noch bevorzugter 95 bis 97 Masse-%;
Gruppe B:	3 bis 30 Masse-%, vorzugsweise 3 bis 10 Masse-%, und noch bevorzugter 3 bis 5 Masse-%.

[0047] Die erfindungsgemäßen Zusatzstoffe können ferner als weitere Komponente C Kalksteinmehl (CaCO_3) enthalten.

[0048] Bei Einsatz zur Schlammverfestigung beträgt der Mengenanteil an vorzugsweise 5 bis 50 Masse-% und noch bevorzugter 5 bis 15 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse aus A und B.

[0049] Bei Einsatz zur Vorentwässerung bzw. Konditionierung von Schlämmen beträgt der Mengenanteil an Komponente C

- zur Konditionierung von kommunalen Klärschlämmen vorzugsweise 10 bis 60 Masse-% und noch bevorzugter 30 bis 40 Masse-% und
- zur Konditionierung von anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen vorzugsweise 60 bis 95 Masse-% und noch bevorzugter 80 bis 90 Masse-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse aus A und B.

[0050] Der erfindungsgemäß eingesetzte Feinkalk (CaO) ist vorzugsweise hochreaktiver Feinkalk mit einem t_{60} -Wert von weniger als 2 min. Der t_{60} -Wert entspricht der zur Erreichung von 60°C beim Abbinden erforderlichen Zeit und stellt somit ein Maß für die Abbindegeschwindigkeit des Kalks dar.

[0051] Daneben können die Zusatzstoffe gemäß der Erfindung ferner eine Komponente D, die hydraulisch wirksam ist oder deren hydraulische Wirksamkeit durch Produkte der Gruppe A angeregt wird, in einer Menge von 5 bis 50 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse aus A und B bzw. A, B und C, enthalten.

[0052] Vorteilhaft liegen die Zusatzstoffe als fertige Gemische der Komponenten vor.

[0053] Die Zusatzstoffe zur Konditionierung von Klärschlämmen werden vorteilhaft in Form von wäßrigen Suspensionen eingesetzt, vorzugsweise in einer Konzentration von 10 bis 40 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Suspension.

[0054] Es ist hervorzuheben, daß die Gemische zur Verfestigung bzw. zur Konditionierung von Schlämmen verwendet werden können, ohne die bisher übliche Apparatechnik verändern zu müssen.

[0055] Ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusatzstoffe beruht auf dem Mischen der Komponenten der Gruppen A und B und gegebenenfalls C in trockenem Zustand in in den angegebenen Bereichen liegenden gewünschten Mengenverhältnissen.

[0056] Die Komponenten können jedoch auch, insbesondere für den Einsatz der Gemische zur Konditionierung bzw. Entwässerung von Schlämmen, in den gewünschten Mengen in einem wäßrigen Suspendiermedi-

um, vorzugsweise in Wasser oder geklärtem Abwasser, suspendiert werden.

[0057] Das Verfahren gemäß der Erfindung zur Verfestigung von vorentwässerten Klärschlämmen, insbesondere kommunalen Klärschlämmen, und von anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen beruht auf dem Mischen des zu behandelnden Schlammes mit einem erfindungsgemäßen Zusatzstoff, was in einer üblichen Mischvorrichtung vorgenommen werden kann. Dabei ist vorteilhaft, wenn in zwei aufeinanderfolgenden Mischstufen gemischt wird. Die zweistufige Verfahrensweise eignet sich besonders zur Abtrennung von gebildetem Ammoniak, das ausgegast und durch einen nachgeschalteten Gaswäscher entfernt wird, da hierdurch die Abtrennausbeute an Ammoniak gegenüber der einstufigen Verfahrensweise erhöht werden kann.

[0058] Die Zusatzstoffe werden den zu behandelnden Schlämmen günstigerweise in einer solchen Menge zugesetzt, daß ein Trockenrückstand ≥ 25 Masse-% und vorzugsweise von 35 bis 45 Masse-% resultiert.

[0059] Die Scherfestigkeit der Produkte kann über die Menge der Zusatzstoffe eingestellt werden. Vorteilhaft wird so verfahren, daß die Zusatzstoffe in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß unmittelbar nach dem Mischen eine Mindest-Scherfestigkeit ≥ 20 kN/m² erreicht wird; sie kann auch im Rahmen der Erfindung auf sehr hohe Scherfestigkeiten ≥ 50 kN/m² eingestellt werden, so daß damit auch künftig zu erwartenden Forderungen z.B. von Deponiebetreibern entsprochen werden kann.

[0060] Zur Konditionierung von Klärschlämmen, insbesondere von kommunalen Klärschlämmen, sowie von anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen, wird der zu behandelnde Schlamm vor der Filtration oder vor der Zentrifugierung mit einem erfindungsgemäßen Zusatzstoff gemischt, worauf sich dann Filtration oder Zentrifugierung anschließen.

[0061] Hierbei wird der Zusatzstoff vorteilhaft in Form einer wäßrigen Suspension eingesetzt, deren Konzentration vorzugsweise 10 bis 40 Masse-% beträgt.

[0062] Die Zusatzstoffe werden günstigerweise in einer Menge von 10 bis 150 kg/m³ zu behandelnden Schlammes und vorzugsweise 10 bis 30 kg/m³ bei kommunalen Klärschlämmen und vorzugsweise 70 bis 100 kg/m³ bei anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen eingesetzt.

[0063] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusatzstoffe als Konditionierungsmittel erlaubt ferner eine Verbesserung der Entwässerbarkeit von Schlämmen auf üblichen Entwässerungsaggregaten wie Bandfilterpressen oder Kammerfilterpressen, wobei auch höhere Durchsätze erzielt werden können.

[0064] Weiter kann mit den erfindungsgemäßen Zusatzstoffen bei gleichen Einsatzmengen und Mischbedingungen wie für die des Stands der Technik eine Verbesserung der Deponierbarkeit (Scherfestigkeit, Schwermetallbelastung der Sickerwässer) erzielt werden, wobei zusätzlich ganz oder teilweise auf den Einsatz anderer Konditionierungsmittel wie beispielsweise von Eisensalzen oder organischen Polymeren verzichtet werden kann.

[0065] Die Erfindung beruht nach einem ihrer wesentlichen Aspekte auf der völlig überraschenden Feststellung, daß bei der Verfestigung von vorentwässertem Klärschlamm unter Einsatz von hochreaktivem Feinkalk mit einem t_{60} -Wert von deutlich weniger als 2 min bei Trockenrückständen von 40 bis 45 Masse-% direkt aus dem Mischer Scherfestigkeiten von 40 bis über 50 kN/m² erzielt werden können. Dies bedeutet gegenüber vergleichbaren Gemischen mit Feinkalken mit einem t_{60} -Wert von ca. 4 min und Scherfestigkeiten von 20 bis 22 kN/m² und Gemischen mit Feinkalk mit einem t_{60} -Wert von ca. 8 min und Flügelscherfestigkeiten von 17 bis 20 kN/m² mehr als eine Verdoppelung der Flügelscherfestigkeiten direkt aus dem Mischer. Diese Scherfestigkeiten wurden jeweils unter optimierten Mischbedingungen (Mischer Typ L, Mischzeit 5 min und 20 min bei einer Drehzahl des Mixers von 25 min⁻¹) erreicht. Bei den Optimierungsversuchen wurde die Mischzeit zwischen 2 und 20 min, bei Drehzahlen von 10 bis 50 min⁻¹ variiert. Parallel dazu wurde die prozentuale Ammoniakausgasung durch Analysieren der Schlämme ermittelt. Die günstigsten Ergebnisse wurden mit schonender Vermischung bei Mischzeiten von 4 bis 5 min sowie einer Mischzeit von 20 min bei Drehzahlen um 25 min⁻¹ erzielt. Die Flügelscherfestigkeiten lagen bei diesen Drehzahlen etwa 18 bis 27 % höher als bei Drehzahlen um 50⁻¹ min.

Ausführungsbeispiel

[0066] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Mengenangaben in Prozent sind massebezogen.

Beispiel 1

[0067] Es wurden Gemische aus Feinkalk mit einem t_{60} -Wert von 1 min mit 5, 10 sowie 20 Masse-% Ton hergestellt. Diese Gemische wurden in einem Labormischer Typ L als Zusatzstoffe mäßig entwässertem Klärschlamm (Zentrifugenschlamm) zugesetzt.

[0068] Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Verfestigung von KS mit CaO-Ton-Gemischen

TR KS (%)	Eingesetztes Gemisch		TR (%)	Produkt				nach Tagen
	CaO (%)	Ton (%)		Schерfestigkeit (kN/m ²)				
				0	1	7	28	
22,3	95	5	42,4	57	68	72	95	
22,3	90	10	41,7	38	43	45	56	
22,3	80	20	44,6	17	25	27	39	

KS = Klärschlamm.

Beispiel 2

[0069] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei zu den Versuchen anstelle von Ton Kieselgur eingesetzt wurde.

[0070] Die erhaltenen Ergebnisse gehen aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2

Verfestigung von KS mit CaO-Kieselgur-Gemischen

TR KS (%)	Eingesetztes Gemisch		TR (%)	Produkt				nach Tagen
	CaO (%)	Kiesel- gur (%)		Schерfestigkeit (kN/m ²)				
				0	1	7	28	
22,3	95	5	43,5	42	53	56	70	
22,3	90	10	43,1	56	66	68	93	
22,3	80	20	40,3	23	28	31	46	

[0071] Vergleicht man diese Ergebnisse mit den bislang erreichbaren Schерfestigkeiten von etwa 20 kN/m² sofort aus dem Mischer und 28 bis 34 kN/m² nach 28 Tagen, ist der große Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens sofort offensichtlich, insbesondere, wenn man berücksichtigt, daß für den Einbau in eine Deponie etwa mit Hilfe einer Moorraupe eine Mindestschерfestigkeit von 32 kN/m² für das direkt nach dem Mischen aus dem Mischer erhaltene Produkt erforderlich ist. Die erfindungsgemäß erzielten außerordentlich hohen Schерfestigkeiten ermöglichen den sofortigen Einbau in die Deponie und erlauben ein sofortiges Befahren des Mischgu-

tes. Die aufwendige und kostenintensive Zwischenlagerung des Mischgutes bzw. der Einbau des frischen Mischgutes an verschiedenen Stellen bzw. in verschiedenen Kassetten einer Deponie und die Verteilung und Verdichtung des Mischgutes erst nach Tagen oder Wochen entfallen damit. Die extrem hohen Scherfestigkeiten, die bereits nach 28 Tagen erzielt wurden, sind ferner von großer Wichtigkeit für die Standsicherheit und das Langzeitverhalten des Deponiekörpers.

Beispiele 3–5 und Vergleichsbeispiele 1 und 2

[0072] Die Versuche wurden in technischem Maßstab unter Verwendung eines Zentrifugenschlamm durchgeführt, der aus einem kommunalen Klärschlamm erhalten worden war.

[0073] Das Mischen mit den Zusatzstoffen erfolgte zweistufig in einer technischen Mischanlage, wobei in der ersten Mischstufe etwa 5 min und in der zweiten Mischstufe etwa 15 min gemischt wurde. Dabei wurde gebildetes Ammoniak abgezogen und in einem Ammoniakwäscher entfernt. Durch die zweistufige Verfahrensweise konnte eine weitgehend vollständige Ammoniakentfernung sichergestellt werden, ohne daß das Mischergebnis bzw. die Scherfestigkeit der resultierenden verfestigten Produkte negativ beeinflußt wurden.

[0074] Die Scherfestigkeiten wurden sofort nach dem Mischen im Container in 0,4–1,0 m Tiefe gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Sie zeigen, daß auch bei zweistufigem Mischen gleich hohe Scherfestigkeitswerte wie bei einstufigem Mischen erreicht werden können.

Tabelle 3
Verfestigung von Klärschlamm mit Zusatzstoffen

Beispiel/Zusatzstoff	TR KS (%)	TR (%)	Produkt		Temperatur Mischer (° C)
			TR KS (%)	Scherfestigkeit sofort (kN/m ²)	
Vergleichsbeispiel 1: CaO	20-23	40-44,7		ca. 20	50
Vergleichsbeispiel 2: CaO	22,5	43		ca. 20	50
Beispiel 3: 98 % CaO 2 % Ton	19,8	47,2		43-81	80
Beispiel 4: 95 % CaO 5 % Ton	20,8	47,5		56-93	60
Beispiel 5: 90 % CaO 10 % Kieselgur	20,5	46,4		62-81	60

[0075] Aus den Ergebnissen von Tabelle 3 ergeben sich zwei mögliche Verfahrensvarianten:

1. Man stellt das Mischungsverhältnis für den Mischer auf Trockenrückstände ≥ 40 Masse-% ein und nutzt die wesentlichen Vorteile der hohen Scherfestigkeiten für die Standfestigkeit und den Betrieb der Deponie, oder
2. man magert das Mischungsverhältnis ab, um beispielsweise nur die für den Deponiebetrieb mit Hilfe einer Moorraupe erforderlichen 32 kN/m^2 einzuhalten, oder man magert sogar soweit ab, daß lediglich die noch für die Deponie vorgeschriebenen Mindestscherfestigkeiten von etwa 20 kN/m^2 erreicht werden.

Beispiele 6 bis 10

[0076] Die Versuche wurden wie in Beispiel 4 durchgeführt, wobei das Mischungsverhältnis von Klärschlamm und Zusatzstoff unter Einstellung der angegebenen Trockenrückstände der gemischten Produkte variiert wurde.

[0077] Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4
Verfestigung von Klärschlamm mit CaO-Ton-Gemisch

Beispiel/Zusatzstoff	TR KS (%)	TR (%)	Produkt		Temperatur Mischer/Fahrzeug (° C)
			Scherfestigkeit sofort (kN/m ²)		
Beispiel 6: 95 % CaO 5 % Ton	20,5	46,0	69-75		68 72
Beispiel 7: 95 % CaO 5 % Ton	20,7	41,6	50-56		57 70
Beispiel 8: 95 % CaO 5 % Ton	20,9	39,4	44-50		50 69
Beispiel 9: 95 % CaO 5 % Ton	20,7	36,8	43		42 --
Beispiel 10: 95 % CaO 5 % Ton	20,9	34,1	22-28		38 49

[0078] Die Ergebnisse der Tabelle 4 zeigen, daß selbst mit lediglich 34,1 % Trockenrückstand noch Scherfestigkeiten von 22 bis 28 kN/m², also größere Werte als derzeit für Deponien vorgeschrieben, erreicht werden. Das heißt andererseits, daß bei Einsatz eines Gemisches aus Feinkalk und Ton statt 200 kg Zusatzstoff je Kubikmeter Klärschlamm lediglich 140 kg Zusatzstoff je Kubikmeter Klärschlamm bei Einsatz des Gemisches erforderlich sind, um Scherfestigkeiten über dem Grenzwert zu erreichen, was einen für die Praxis und in wirtschaftlicher wie ökologischer Hinsicht wichtigen Vorteil darstellt.

[0079] Für den Betreiber einer Mischanlage und/oder einer Deponie ergeben sich damit die Vorteile hoher Standsicherheit des Deponiegutes und/oder deutlich geminderter Aufbereitungskosten für das Mischgut sowie

eines problemlosen Betriebens der Deponie.

[0080] Weitere erhebliche Vorteile der Erfindung liegen darin, daß bei Verwendung erfindungsgemäßer Zusatzstoffe verfestigte Schlämme resultieren, die aufgrund der adsorptiven Eigenschaften der Ton- und/oder Kieselgurkomponente und der dadurch veränderten Matriceigenschaften des Kalkgerüsts erheblich weniger durch Regen- bzw. Sickerwasser extrahierbar sind, so daß z.B. geringer mit Schadstoffen wie Schwermetallen belastete Sickerwässer und Drainagewässer entstehen als bei der bisherigen Verfahrensweise der Schlammverfestigung.

[0081] Als weiterer Vorteil kommt im Rahmen der Erfindung hinzu, daß sich die erfindungsgemäß erhältlichen deponiefähigen Schlämme im Einklang mit der Klärschlammverordnung auch landwirtschaftlich verwerten lassen.

Vergleichsbeispiel 3 und Beispiele 11 bis 13

[0082] Zur Untersuchung der Belastung des Sickerwassers einer Deponie mit Cd, Cu und Ni wurde ein Klärschlamm mit CaO (Vergleichsbeispiel 3) sowie mit erfindungsgemäßen Zusatzstoffen verfestigt und deponiert.

[0083] Die Sickerwässer wurden während 21 Tagen aus 20 kg unverdichtetem Produkt gewonnen und analysiert (142 cm³ Sickerwasser).

[0084] Die Ergebnisse der Sickerwasseranalysen sind in Tabelle 5 angegeben. Die Ergebnisse zeigen, daß mit den erfindungsgemäßen Zusatzstoffen die Belastung der Sickerwässer mit den in höherer Konzentration vorliegenden Schwermetallionen Cu und Ni auf etwa ein Drittel verringert werden kann, wenn der Gehalt an Komponente B (Ton bzw. Kieselgur) mehr als etwa 2 % beträgt.

Tabelle 5
Sickerwasseranalysen

Beispiel/Zusatzstoff	Cd (mg/l)	Cu (mg/l)	Ni (mg/l)
Vergleichsbeispiel 3: CaO	0,003	0,03	1,62
Beispiel 11: 98 % CaO 2 % Ton	0,003	0,03	1,70
Beispiel 12: 95 % CaO 5 % Ton	0,003	0,01	0,42
Beispiel 13: 90 % CaO 10 % Kieselgur	0,003	0,01	0,48

[0085] Die erfindungsgemäßen Zusatzstoffe eignen sich auch in vorteilhafter Weise zur Vorentwässerung bzw. zur Konditionierung von Schlämmen, insbesondere von Klärschlämmen, vor der Entwässerung, die z.B. in Kammerfilterpressen vorgenommen wird.

[0086] Die nachstehenden Beispiele belegen diese Anwendbarkeit.

Vergleichsbeispiel 4 und Beispiele 14 und 15

[0087] Ein kommunaler Klärschlamm wurde vor dem Entwässern mit Kalkhydrat ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Vergleichsbeispiel 4) sowie mit einem erfindungsgemäßen Zusatzstoff behandelt.

[0088] Die beiden verglichenen Zusatzstoffe wurden in Form 15 %iger wässriger Suspensionen eingesetzt, wobei in Vergleichsbeispiel 4 und in Beispiel 14 jeweils 15 kg Zusatzstoff sowie 7 kg Eisensalzlösung pro Kubikmeter Schlamm zum Einsatz kamen.

[0089] Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

[0090] Bei ansonsten gleichen Konditionierungsbedingungen ergab sich, daß durch den erfindungsgemäßen Zusatzstoff nicht nur der Feststoffanteil im Filterkuchen erheblich erhöht, sondern auch die Scherfestigkeit des

frischen Filterkuchens signifikant gesteigert werden konnte.

[0091] Beispiel 15 zeigt den überraschenden Befund, daß im erfindungsgemäßen Fall der Zusatz der Eisensalzlösung auch unterbleiben kann, da ein vergleichbar hoher Trockenrückstand des Filterkuchens resultiert und die Scherfestigkeit gegenüber dem Vergleichsbeispiel 4 sogar erheblich erhöht ist. Die Erfindung führt also nicht nur zu dem großen Vorteil, daß stabile Filterkuchen mit höheren Scherfestigkeiten als bisher erzielt werden können, sondern zu dem weiteren wichtigen Vorteil, daß durch den Wegfall der Eisensalze keine zusätzlichen Anionen, wie Chlorid und Sulfat, und keine zusätzlichen Schwermetalle aus eingesetzten Eisensalzen in den Filterkuchen bzw. in das Preßwasser gelangen, während nach dem Stand der Technik die Schlammkonditionierung mit Eisensalzen zu gravierenden zusätzlichen Abwasserbelastungen führt, wobei auch die wirtschaftlichen Vorteile der Einsparung von Eisensalzen nicht außeracht gelassen werden sollten.

Tabelle 6
Konditionierung von Klärschlamm

Beispiel/Zusatzstoff	Menge an Zusatzstoff (kg/m ³ Schlamm)	Zusatz Eisensalzlösung (kg/m ³ Schlamm)	Feststoffanteil (TR) in Filterkuchen (%)	Scherfestigkeit des frischen Filterkuchens (kN/m ²)
Vergleichsbeispiel 4: Ca(OH) ₂	15	7	42,3	35,2
Beispiel 14: 95 % Ca(OH) ₂ 5 % Ton	15	7	46,1	46,7
Beispiel 15: 95 % Ca(OH) ₂ 5 % Ton	17	0	42,2	41,6

Vergleichsbeispiel 5 und Beispiele 16 bis 18

[0092] Ein Industrieschlamm aus Eisenhydroxid mit einem Trockenrückstand von 12,6 g/l wurde mit Gemischen aus Kalkhydrat und Kalksteinmehl (Vergleichsbeispiel 5) sowie mit erfindungsgemäßen Gemischen aus

Kalkhydrat, Kalksteinmehl und Ton (Beispiele 16–18) vor der Einführung in die Filterpresse konditioniert.

[0093] Im Vergleichsbeispiel ergaben sich, bei einer Preßdauer von 2 Stunden, je nach der Menge an Zusatzstoffen Feststoffanteile, Leitfähigkeitswerte und CSB-Werte in den in Tabelle 7 angegebenen Bereichen. Die Beispiele 16–18 zeigen, daß sich durch die Erfindung, bei signifikanter Verkürzung der erforderlichen Preßdauer auf etwa die Hälfte, erheblich günstigere Trockenrückstände, Leitfähigkeiten und CSB-Werte erzielen lassen. Die Erfindung führt also zu einer erheblichen Einsparung an Konditionierungsmitteln, kürzeren Preßzeiten, hohen Trockenrückständen in den erhaltenen Produkten und damit verbunden auch hohen Festigkeiten sowie zu erheblich geringer belasteten Eluaten mit geringerem Sauerstoffbedarf (CSB).

[0094] Die gleichen günstigen Ergebnisse lassen sich durch teilweisen oder vollständigen Ersatz des Tons durch Kieselgur erzielen.

Tabelle 7Konditionierung von Industrieschlamm

Beispiel/Zusatzstoff	Menge an Zusatzstoff (kg/m ³ Schlamm)	Feststoffanteil (TR) im Filterkuchen (g/kg)	Leitfähigkeit des Eluats (mS/g)	CSB-Wert des Eluats (mg O ₂ /l)	Erforderliche Preßdauer (min)
Vergleichsbeispiel 5: Ca(OH) ₂ CaCO ₃	7-10 90-120	35, 2-40, 7	2, 11-2, 20	97-109	120
Beispiel 16: Ca(OH) ₂ CaCO ₃ Ton	5 30 10	38, 1-46, 3	1, 65-1, 69	61-73	55-70
Beispiel 17: Ca(OH) ₂ CaCO ₃ Ton	5 60 5				
Beispiel 18: Ca(OH) ₂ CaCO ₃ Ton	5 30 5				

[0095] Zur Entwässerung kommunaler Schlämme werden häufig Zentrifugen und Bandfilterpressen eingesetzt. Als Flockungshilfsmittel dienen hierbei organische Polymere. Die Entwässerungsergebnisse mit Trockenrückständen von etwa 18 bis maximal 30 % sind insbesondere im Hinblick auf eine spätere Deponierung der Filterkuchen meist unzureichend. Aus diesem Grund wird, wie eingangs beschrieben, herkömmlicherweise eine Nachbehandlung mit Feinkalk nachgeschaltet.

[0096] Die nachstehenden Beispiele zeigen die erfindungsgemäß erzielbare Verbesserung.

Vergleichsbeispiele 6 und 7 und Beispiel 19

[0097] Kommunaler Klärschlamm wurde an einer Bandfilterpresse unter Zusatz eines üblichen Flockungsmittels in einer Menge von 180 g/m^3 Schlamm zur Konditionierung entwässert. Die in Tabelle 8 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß sich überraschenderweise eine Konditionierung durch die Zusätze gemäß der Erfindung erzielen läßt, die sich bei Bandfilterpressen vorteilhaft ausnützen läßt. Damit ist eine betriebssichere Konditionierung auf Bandfilterpressen ohne Fehlchargen unter Einhaltung eines vorgegebenen hohen Trockenrückstands möglich. Zugleich kann eine gewünschte hohe Scherfestigkeit eingestellt werden.

Tabelle 8
Konditionierung von Klärschlamm

Beispiel/Zusatzstoff	Menge an Zusatzstoff (kg/m ³ Schlamm)	Feststoffanteil (TR) des Filterkuchens (g/kg)	Anfangs-Flü- gelscherfestig- keit (kN/m ²)
Vergleichsbeispiel 6:	0	22,6	3,2-4,4
Vergleichsbeispiel 7: CaCO ₃ Ton	30 5	36,2	8,4-9,7
Beispiel 19: Ca(OH) ₂ CaCO ₃ Ton	5 30 5	39,3	13,6

[0098] Die gleichen Vorteile lassen sich bei der Schlamm entwässerung durch Zentrifugieren erzielen.

Beispiel 20

[0099] An einer Zentrifuge wurde Klärschlamm unter Zusatz von 200 g eines organischen Polymers pro Kubikmeter Schlamm auf einen Trockenrückstand von 24 bis 26 g/kg entwässert. Der Zusatz eines Gemisches von 15 kg Kalkhydrat und 15 kg Ton je m³ Ausgangsschlamm steigerte den Trockenrückstand im Austrag auf 38,5 %. Auch bei Zentrifugen zeigt sich also die vorteilhafte Konditionierungswirkung.

[0100] Durch die erfindungsgemäßen Zusatzstoffe lassen sich somit auch Flockungshilfsmittel einsparen.

Beispiel 21

[0101] Das Beispiel bezieht sich auf die zeitliche Zunahme der Scherfestigkeit eines erfindungsgemäßen Deponiegutes.

[0102] Es wurde eine Versuchsmischung aus Zentrifugenschlamm und einem Gemisch aus 90 % Feinkalk und 10 % Ton hergestellt und in einem 2-m³-Container unter definierten Bedingungen abgelagert.

[0103] Der Trockenrückstand des eingebauten verfestigten Schlammes betrug am Anfang 37,6 % und war nach 3 Jahren auf 42,7 % angestiegen. Die Scherfestigkeit des Deponiegutes nahm, in Abhängigkeit von der Tiefe, von 4 bis 8 kN/m² am Anfang innerhalb von 3 Jahren auf 57 bis 61 kN/m² zu, obwohl das verfestigte Mischgut vor dem Einbau einer dreiwöchigen Regenperiode ausgesetzt war.

[0104] Die erfindungsgemäß erhältlichen deponiefähigen Schlämme können in Verbrennungsanlagen, z.B. in Müllverbrennungsanlagen, vorteilhaft eingesetzt und mitverbrannt werden. Hierdurch wird aufgrund der Kalkregeneration und der Schadstoffbindung ein hervorragender zusätzlicher Abgasreinigungseffekt erzielt.

Patentansprüche

1. Zusatzstoffe zur Verfestigung von vorentwässerten Klärschlämmen und von vorentwässerten anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen

auf der Basis von gebrannten Kalkprodukten, gekennzeichnet durch folgende Merkmale:

(I) Sie enthalten mindestens zwei Komponenten,

wovon mindestens eine Komponente aus der Gruppe A ausgewählt ist, die umfaßt:

(A) Feinkalk (CaO) und

Kalkhydrat (Ca(OH)₂),

und eine weitere oder zwei weitere Komponenten aus der Gruppe B ausgewählt sind, die umfaßt:

(B) Tone und

Kieselgur,

und

(II) die Mengenanteile der Komponenten A bzw. B in der Gesamtmasse aus A und B, deren Summe stets 100 Masse-% beträgt, sind wie folgt:

Gesamt-Mengenanteil A: 50 bis 98 Masse-%,

Gesamt-Mengenanteil B: 2 bis 50 Masse-%,

jeweils auf die Trockensubstanzen bezogen.

2. Zusatzstoffe zur Konditionierung von Klärschlämmen und von anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen,

gekennzeichnet durch folgende Merkmale:

(I) Sie bestehen aus mindestens zwei Komponenten,

wovon mindestens eine Komponente aus der Gruppe A ausgewählt ist, die umfaßt:

(A) Feinkalk (CaO) und

Kalkhydrat (Ca(OH)₂),

und eine weitere oder zwei weitere Komponenten aus der Gruppe B ausgewählt sind, die umfaßt:

(B) Tone und

Kieselgur,

und

(II) die Mengenanteile der Komponenten A bzw. B in der Gesamtmasse aus A und B, deren Summe stets 100 Masse-% beträgt, sind wie folgt:

Gesamt-Mengenanteil A: 5 bis 98 Masse-%,

Gesamt-Mengenanteil B: 2 bis 95 Masse-%,

jeweils auf die Trockensubstanzen bezogen.

3. Zusatzstoffe nach den Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch folgende Bereiche der Mengenanteile der Komponenten der Gruppen A und B im Zusatzstoff:

Gruppe A: 70 bis 97 Masse-%,

Gruppe B: 3 bis 30 Masse-%.

4. Zusatzstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet durch folgende Bereiche der Mengenanteile

der Komponenten der Gruppen A und B im Zusatzstoff:

Gruppe A: 90 bis 97 Masse-%,

Gruppe B: 3 bis 10 Masse-%.

5. Zusatzstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet durch folgende Bereiche der Mengenanteile der Komponenten der Gruppen A und B im Zusatzstoff:

Gruppe A: 95 bis 97 Masse-%,

Gruppe B: 3 bis 5 Masse-%.

6. Zusatzstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner als Komponente C Kalksteinmehl (CaCO_3) in einem Mengenanteil von 5 bis 50 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse aus A und B, enthalten.

7. Zusatzstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner als Komponente C Kalksteinmehl (CaCO_3) in einem Mengenanteil von 5 bis 15 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse aus A und B, enthalten.

8. Zusatzstoffe nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner als Komponente C Kalksteinmehl (CaCO_3) enthalten, wobei der Mengenanteil an C

– zur Konditionierung von kommunalen Klärschlämmen 10 bis 60 Masse-%

und

– zur Konditionierung von anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen 60 bis 95 Masse-% beträgt, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse aus A und B.

9. Zusatzstoffe nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner als Komponente C Kalksteinmehl (CaCO_3) enthalten, wobei der Mengenanteil an C

– zur Konditionierung von kommunalen Klärschlämmen 30 bis 40 Masse-%

und

– zur Konditionierung von anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen 80 bis 90 Masse-% beträgt, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse aus A und B.

10. Zusatzstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Feinkalk (CaO) hochreaktiver Feinkalk mit einem t_{60} -Wert von weniger als 2 min ist.

11. Zusatzstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner eine Komponente D, die hydraulisch wirksam ist oder deren hydraulische Wirksamkeit durch Produkte der Gruppe A angeregt wird, in einer Menge von 5 bis 50 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse aus A und B bzw. A, B und C, enthalten.

12. Zusatzstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten gemischt vorliegen.

13. Zusatzstoffe zur Konditionierung von Schlämmen nach den Ansprüchen 2 bis 4 und 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form von wäßrigen Suspensionen vorliegen.

14. Zusatzstoffe zur Konditionierung von Schlämmen nach den Ansprüchen 2 bis 4 und 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form von wäßrigen Suspensionen in einer Konzentration von 10 bis 40 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Suspension, vorliegen.

15. Verfahren zur Herstellung der Zusatzstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 14, gekennzeichnet durch Mischen der Komponenten der Gruppen A und B und gegebenenfalls C in trockenem Zustand in in den angegebenen Bereichen liegenden gewünschten Mengenverhältnissen.

16. Verfahren zur Verfestigung von vorentwässerten Klärschlämmen und von vorentwässerten anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen durch Einmischen von gebrannten Kalkprodukten in die zu behandelnden Schlämme, gekennzeichnet durch Mischen des zu behandelnden Schlamms mit einem Zusatzstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 14 in einer üblichen Mischvorrichtung.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß in zwei aufeinanderfolgenden Mischstufen gemischt wird.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß beim Mischen gebildetes Ammoniak ausgegast und durch einen nachgeschalteten Gaswäscher entfernt wird.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzstoffe den zu behandelnden Schlämmen in einer Menge zugesetzt werden, daß ein Trockenrückstand (TR) ≥ 25 Masse-% resultiert.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzstoffe den zu behandelnden Schlämmen in einer Menge zugesetzt werden, daß ein Trockenrückstand (TR) von 35 bis 45 Masse-% resultiert.

21. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzstoffe in einer Menge eingesetzt werden, daß unmittelbar nach dem Mischen eine Mindest-Scherfestigkeit ≥ 20 kN/m² erreicht wird.

22. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzstoffe in einer Menge eingesetzt werden, daß unmittelbar nach dem Mischen eine Mindest-Scherfestigkeit ≥ 50 kN/m² erreicht wird.

23. Verfahren zur Konditionierung von Klärschlämmen sowie von anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen, gekennzeichnet durch Mischen des zu behandelnden Schlamms vor der Filtration oder vor der Zentrifugierung mit einem Zusatzstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 14 und anschließende Filtration oder Zentrifugierung.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff in Form einer wäßrigen Suspension eingesetzt wird.

25. Verfahren nach den Ansprüchen 23 und 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff in Form einer wäßrigen Suspension eingesetzt wird, deren Konzentration 10 bis 40 Masse-% beträgt.

26. Verfahren nach den Ansprüchen 23 und 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff in einer Menge von 10 bis 150 kg/m³ zu behandelnden Schlamms bei kommunalen Klärschlämmen und in einer Menge von 70 bis 100 kg/m³ bei anorganischen bzw. mineralischen Schlämmen eingesetzt wird.

27. Verfahren nach den Ansprüchen 23 und 25 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff in einer Menge von 10 bis 30 kg/m³ zu behandelnden Schlamms bei kommunalen Klärschlämmen eingesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen