

Schwermetallentfernung aus Klärschlammmasche mittels Säureleaching und Sulfidfällung als Vorbehandlung zum PHOS4green®-Verfahren



TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

IWAR



Prof. Dr.-Ing. Markus Engelhart, Peter Kuhn, M.Eng.

Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR - Abwassertechnik

Einleitung

Bei der thermischen Verwertung von Klärschlamm wird die Masse erheblich reduziert, da organische Substanzen verbrennen und Wasser verdampft. Problematische organische Inhaltsstoffe wie Arzneimittelrückstände, pathogene Keime, Mikroplastik usw. sind in der resultierenden Klärschlammmasche (KSA) nicht mehr enthalten. Durch die Massereduktion wird der Phosphorgehalt deutlich aufkonzentriert, selbes gilt jedoch auch für Schwermetalle.

Rahmenbedingungen RePhoRM

Im Rhein-Main-Gebiet gibt es drei Klärschlammverbrennungsanlagen in denen unterschiedliche KSA anfällt. Es wird eine gemeinsame Verbundlösung zum Phosphor-Recycling dieser KSA in einer großtechnischen Anlage im Industriepark Höchst erarbeitet. Dafür wird die PHOS4green®-Technologie durch Vorbehandlungsprozesse zur Schwermetallabscheidung erweitert und individuell auf die Schwermetallgehalte der KSA der Verbundpartner angepasst.

Schwermetall-Leaching aus Klärschlammmasche

Design of experiments:

Box-Behnken-Design mit drei Faktoren

| | | | |
|--------------------------------------|----|-----|----|
| Stufe | - | 0 | + |
| Faktor A: H ₂ O/KSA [g/g] | 4 | 6 | 8 |
| Faktor B: Säure/KSA [g/g] | 1 | 1,5 | 2 |
| Faktor C: Temperatur [°C] | 22 | 45 | 68 |

Versuchsplan mit 15 Versuchspunkten

| Versuch Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| H ₂ O/KSA [g/g] | 4 | 8 | 4 | 8 | 4 | 8 | 4 | 8 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Säure/KSA [g/g] | 1 | 1 | 2 | 2 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Temperatur [°C] | 45 | 45 | 45 | 45 | 22 | 22 | 68 | 68 | 22 | 22 | 68 | 68 | 45 | 45 | 45 |
| Säure-Konz. [mM] | 20% | 11% | 33% | 20% | 27% | 16% | 27% | 16% | 14% | 25% | 14% | 25% | 20% | 20% | 20% |
| Fest zu Flüssig | 33% | 20% | 43% | 27% | 38% | 24% | 38% | 24% | 25% | 33% | 25% | 33% | 29% | 29% | 29% |
| | 67% | 80% | 57% | 73% | 62% | 76% | 62% | 76% | 75% | 67% | 75% | 67% | 71% | 71% | 71% |

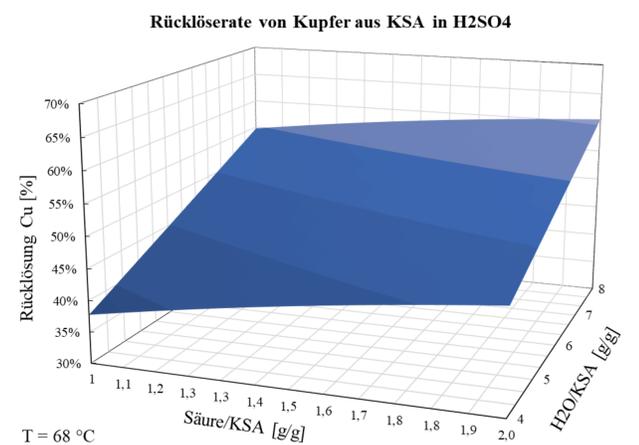
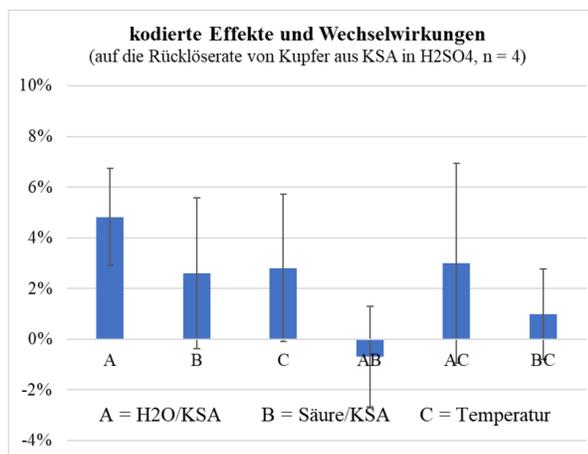
- Reaktionszeit von 60 Minuten, konstant turbulent durchmischt
- mittels Wasserbad extern temperiert, abgedeckt um Verdunstung zu vermeiden
- Fest-Flüssig-Trennung mittels Zentrifuge
- Elementanalytik mittels ICP-OES
- Bilanzierung über gravimetrisch bestimmte Input- und Output-Massen



Im oben beschriebenen Untersuchungsraum:

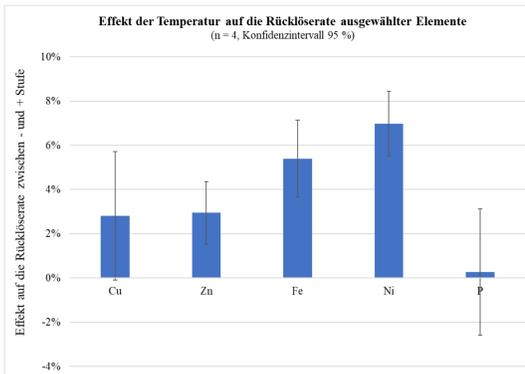
- hat die Wassermenge (Faktor A) den größten positiven Effekt auf die Rücklöserate von Kupfer
- haben die Säuremenge (Faktor B) und die Temperatur (Faktor C) ebenfalls einen positiven Effekt auf die Rücklöserate von Kupfer
- beeinflussen sich die Wassermenge und die Temperatur positiv (Wechselwirkung AC)

➤ Hohe Rücklöseraten erfordern große Mengen an Laugungsmittel



Der Effekt der Temperatur auf die Rücklöseraten ist elementspezifisch:

➤ Schwermetall-Leaching wird durch eine aktive Erhöhung der Temperatur unterstützt, Phosphor-Leaching nicht



Selber Untersuchungsraum mit verschiedenen Laugungsmitteln:

- Je stärker die Säure je höher die Rücklöserate (lässt sich durch Menge ausgleichen)
- Basen nicht geeignet, keine Kupfer-Tetraaminkomplexe beobachtet

| Laugungsmittel | pKs | Kupfer-Rücklöserate |
|--------------------------------|------|---------------------|
| HCl | -7 | Ca. 80 % |
| H ₂ SO ₄ | -3 | Ca. 65 % |
| HNO ₃ | -1,3 | Ca. 60 % |
| H ₃ PO ₄ | 2,1 | Ca. 50 % |
| NaOH | 15 | Ca. 0 % |
| NH ₃ | 23 | Ca. 0 % |

➤ Schwermetall-Leaching funktioniert mit allen Mineralsäuren

Schwermetall-Fällung mittels sulfidischem Fällmittel

Die Sulfidfällung ist effizient und selektiv, aber stark pH-abhängig:

- Kupfer und Arsen fallen ab pH 1 aus, Zink fällt ab pH 2 aus
- Ab pH 3 fallen Phosphor und viele weitere Stoffe aus
- Kupfer, Arsen und Zink lassen sich quantitativ mittels sulfidischem Fällmittel vom Phosphor trennen, Nickel kaum



| Parameter | Fällungsrate (pH 1) | Fällungsrate (pH 2) | Fällungsrate (pH 3) |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Cu | > 99 % | > 99 % | > 99 % |
| As | > 90 % | > 90 % | > 90 % |
| Zn | 0 - 5 % | > 95 % | > 99 % |
| Ni | 0 - 5 % | 0 - 15 % | > 70 % |
| Al | 0 - 5 % | 0 - 15 % | > 95 % |
| Fe | 0 - 5 % | 0 - 15 % | > 80 % |
| Mg | 0 - 5 % | 0 - 15 % | > 20 % |
| P | 0 - 5 % | 0 - 15 % | > 40 % |
| K | 0 - 5 % | 0 - 15 % | > 50 % |

GEFÖRDERT VOM