

Recycling der Reaktionsprodukte aus der Abgasreinigung mit Natriumbicarbonat

Thomas Bauer, Peter Fischer und Grzegorz Swieszek

1.	Einführung.....	367
2.	Charakterisierung des Produktes Natriumbicarbonat	368
3.	Verfahrensbeschreibung.....	369
4.	Recycling der Reaktionsprodukte	371
4.1.	Glasindustrie.....	371
4.2.	Sekundärmetallurgie.....	371
4.3.	Abfallverbrennung	372
4.3.1.	Kenndaten der Anlagen SOLVAL und RESOLEST	372
4.3.2.	Verfahrensbeschreibung RESOLEST	373
5.	Ausblick.....	376

1. Einführung

Das Trockenverfahren unter Verwendung von Natriumbicarbonat als Absorptionsmittel ermöglicht mit einfacher Anlagentechnik die unkomplizierte und effiziente Reinigung von Abgasen aus den unterschiedlichsten Prozessen. Die Abgasreinigungsprodukte können entweder direkt im *erzeugenden* Prozess oder nach entsprechender Aufbereitung in der chemischen Industrie verwertet werden. Trotz der einfachen Anlagentechnik lassen sich mit diesem Trockenverfahren die Grenzwerte der europäischen Richtlinie 2010/75/EU mühelos erreichen und bei Bedarf auch deutlich unterschreiten. Die mögliche Verwertung der natriumhaltigen Reaktionsprodukte ist im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung zukunftsweisend.

Das verwendete Reaktionsmittel Natriumbicarbonat – seit langem bekannt u.a. als Backpulver – wird seit mehr als hundert Jahren großtechnisch hergestellt. Es setzt sich nach Eindüsung in den Abgaskanal bei den dort herrschenden Temperaturen oberhalb 140 °C spontan zu Natriumcarbonat (Soda) um. Die auf diese Weise erzeugte Soda weist eine sehr hohe und reaktive innere Oberfläche auf, an der die Neutralisation der sauren Komponenten unmittelbar stattfindet. Diese sog. *Thermische Aktivierung* des Natriumbicarbonates ist Voraussetzung für die hohe Effizienz bei der anschließenden Neutralisation der sauren Abgaskomponenten.



Bild 1:

Schematische Darstellung der Abgasreinigung und des Recyclings der Reaktionsprodukte

2. Charakterisierung des Produktes Natriumbicarbonat

Natriumbicarbonat – auch als Natriumhydrogencarbonat oder doppelt kohlensaures Natron bekannt – wird neben der Anwendung als Sorbens in der Abgasreinigung in vielen anderen Bereichen eingesetzt. Neben der Verwendung als Backpulver bewirkt es in Brausetabletten im Zusammenwirken mit einer Säure den Sprudeleffekt. Bekannt sind Nahrungsergänzungsmittel wie Vitamin- und Mineraltabletten, im Arzneimittelbereich vor allem die Kombination mit Acetylsalicylsäure als Schmerzmittel sowie die Ausnutzung der Säure neutralisierenden und puffernden Wirkung bei Übersäuerung des Magens (*Sodbrennen*). Auch bei der Hämodialyse, der *Blutwäsche* nierenkranker Patienten, wird das Produkt eingesetzt. Ebenso wird Natriumbicarbonat in der Tierernährung seit langem erfolgreich verwendet.

Für die verschiedenen Anwendungsbereiche gibt es entsprechende, hierfür geeignete Produktqualitäten, die von der technischen (z.B. für die Abgasreinigung, chemische Industrie usw.) über die Lebensmittel- (zugelassen als Lebensmittelzusatzstoff E500) bis hin zur pharmazeutischen Qualität reichen.

Natriumbicarbonat ist ein weißes, geruchsneutrales Pulver. Es ist problemlos zu handhaben, denn es ist:

- nicht reizend
- nicht ätzend
- nicht toxisch
- kein Gefahrstoff
- kein Gefahrgut

3. Verfahrensbeschreibung

Das folgende Bild zeigt ein vereinfachtes Schema des Verfahrens bei Einsatz in der thermischen Abfallbehandlung:

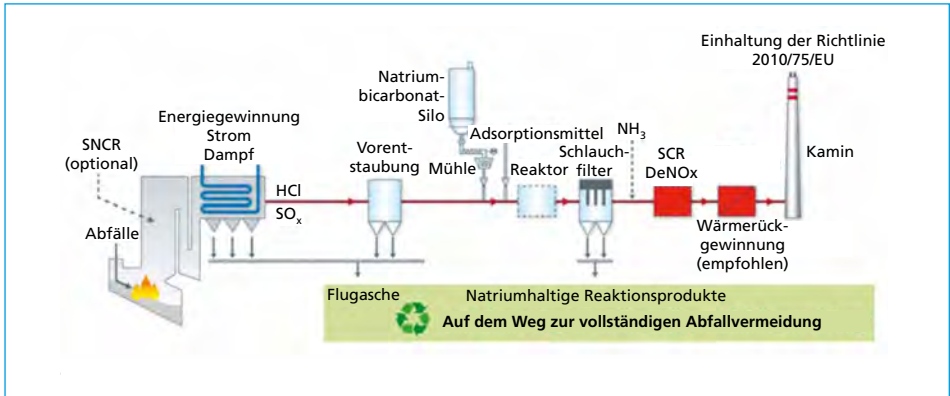


Bild 2: Vereinfachtes Schema einer Abfallverbrennungsanlage

Das Natriumbicarbonat wird in einem Silo oder einer Schüttgutbehälter-Station gelagert. Mit einer Dosiervorrichtung wird es aus dem Silo abgezogen und in eine Mühle gefördert, wo es auf eine für die Abgasreinigung optimale Korngröße aufgemahlen wird. Das gemahlene Natriumbicarbonat wird in den Abgasstrom eingedüst, um die im Gas vorhandenen Säuren zu neutralisieren, insbesondere:

- Chlorwasserstoff (HCl)
- Schwefeloxide (SO_x)
- Fluorwasserstoff (HF)

Zusammen mit Aktivkohle oder -koks erlaubt das Verfahren auch die Adsorption von Schwermetallen und organischen Mikroverunreinigungen.

Die festen natriumhaltigen Reaktionsprodukte, die bei der Neutralisation entstehen, werden im Gewebefilter abgeschieden und stehen bereit zum nachhaltigen Recycling. Ihre Hauptbestandteile sind Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumfluorid und Natriumcarbonat.

Um das spätere Recycling der Reaktionsprodukte zu erleichtern, empfiehlt sich vor der Neutralisation zunächst eine Vorentstaubung zur Entfernung der Flugaschen. Für die Abgasreinigung selbst ist diese Vorentstaubung in der Regel nicht erforderlich.

Die Zusammensetzung der später zu verwertenden Reaktionsprodukte lässt sich anhand der nachfolgend dargestellten Reaktionsgleichungen beschreiben. Es handelt sich um die Neutralisationsreaktionen zwischen der Alkali-Komponente Natriumbicarbonat und den sauren Gaskomponenten HCl, SO_x und HF zu den entsprechenden Neutralisationssalzen.

Anhand des ebenfalls angegebenen Massenverhältnisses zwischen Reaktionsprodukt und Sorptionsmittel ist zu erkennen, dass diese Reaktionen durch Freiwerden von CO_2 und H_2O unter Masseverlust ablaufen, d.h. dass weniger Reststoffmengen entstehen als Natriumbicarbonat eingesetzt wurde. Dies führt zu einer wesentlich geringeren Menge an zu verwertenden Reststoffen als bei Verwendung anderer Sorptionsmittel.

Vereinfachte chemische Reaktionen:

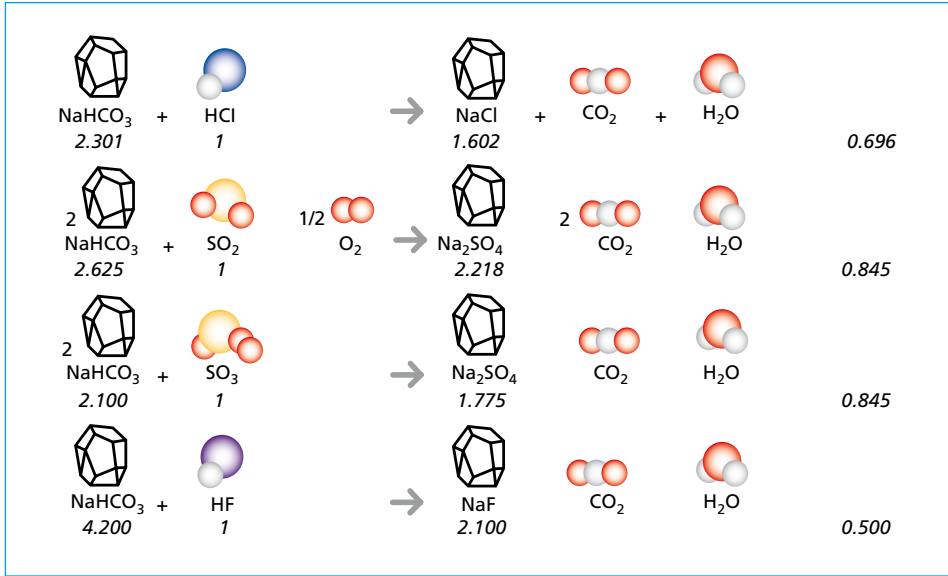


Bild 3: Vereinfachte chemische Reaktionen

Thermische Aktivierung:

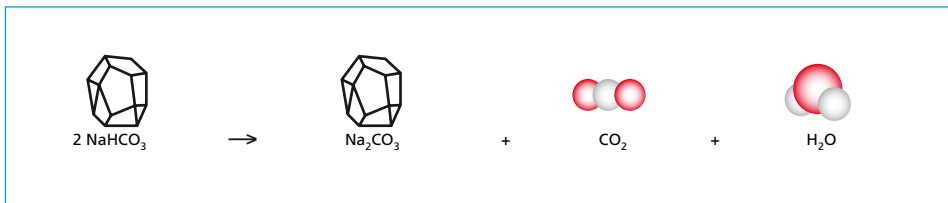


Bild 4: Thermische Aktivierung von Natriumbicarbonat

Die Zahlen unter den Molekülen geben jeweils die stöchiometrisch benötigten Mengen in kg an, d.h. zur Neutralisation von z.B. 1 kg HCl benötigt man theoretisch 2,301 kg Natriumbicarbonat, und es entstehen 1,602 kg NaCl. Somit beträgt das Verhältnis der entstehenden Menge an Reaktionsprodukt zur eingesetzten Menge an Natriumbicarbonat 0,696.

4. Recycling der Reaktionsprodukte

4.1. Glasindustrie

Natriumbicarbonat ist bei Temperaturen oberhalb von 140 °C hochwirksam bei der Entfernung von Schwefeldioxid, dem hauptsächlichsten Schadstoff aus Glasöfen.

Bei der Abgasentschwefelung mit Natriumbicarbonat bestehen die Reaktionsprodukte im Wesentlichen aus Natriumsulfat und Natriumcarbonat (Soda). Sie können deshalb in der Regel direkt als Läutermittel im Rohstoffgemenge recycelt werden. Dies spart Rohmaterialien und vermeidet Reststoffe.

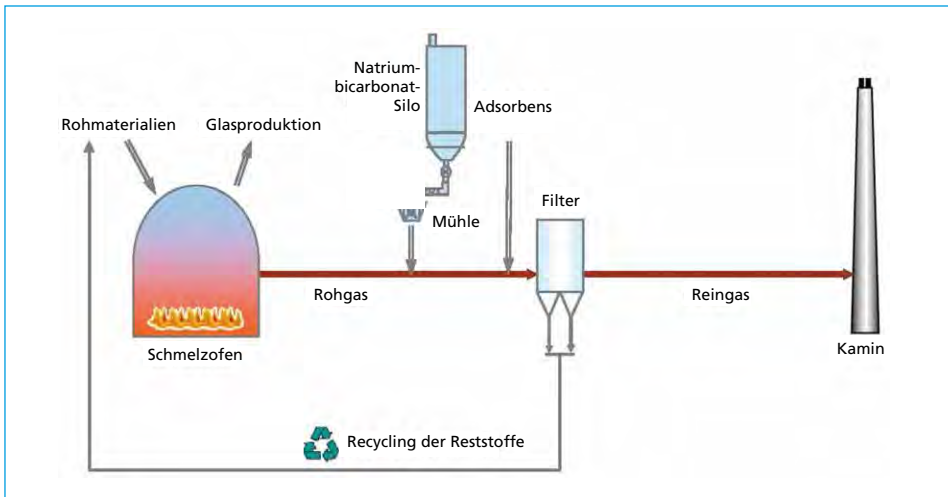


Bild 5: Recycling der Reaktionsprodukte in der Glasindustrie

4.2. Sekundärmetallurgie

In zahlreichen Industrieanwendungen wird die SOLVAir-Solution mit Natriumbicarbonat eingesetzt, wie z.B. bei der Wiedergewinnung von Nichteisenmetallen (Aluminium, Kupfer, Blei), bei Raffination und Recycling von Edel- bzw. Halbedelmetallen (Vanadium, Molybdän, Gold, Platin usw.), der Aufbereitung gebrauchter Katalysatoren aus der Petrochemie u.ä.

Diese Verfahren zur Wiedergewinnung gebrauchter Metalle tragen zur Erhaltung wertvoller Ressourcen bei.

Manche Herstellverfahren gestatten das Recycling der natriumhaltigen Reaktionsprodukte (NRP) aus der Abgasreinigung. So erfolgt z.B. die Erschmelzung von Sekundäraluminium unter einer hauptsächlich aus NaCl und KCl bestehenden Salzdeckschicht, die das flüssige Metall zum Schutz vor Oxydation von der Atmosphäre trennt. Die Abgase enthalten als Schadkomponente hauptsächlich HCl. Das daraus bei der Abgasreinigung mit Natriumbicarbonat entstehende NaCl kann dann direkt als Rohstoff in der Salzdeckschicht auf der Metallschmelze verwendet werden.

4.3. Abfallverbrennung

Die Verordnung 2008/98/EC gibt dem Recycling eine höhere Priorität als der Verwertung oder Entsorgung.

Bei Verwendung von Natriumbicarbonat ist das weitgehende Recycling von Reststoffen möglich und wird seit über zehn Jahren erfolgreich und wirtschaftlich praktiziert.

Jeweils eine Anlage in Frankreich (RESOLEST) und Italien (SOLVAL) arbeiten in industriellem Maßstab nach einer von der Firma SOLVAY patentierten Technologie. Dabei werden die vor allem Natriumchlorid enthaltenden Reaktionsprodukte aus der thermischen Abfallverwertung behandelt und ersetzen anschließend einen Teil des für die Herstellung von Natriumcarbonat (SODA) benötigten Rohstoffes.

4.3.1. Kenndaten der Anlagen SOLVAL und RESOLEST

Aktuell werden zwei Anlagen zum Recycling der natriumhaltigen Reaktionsprodukte in industriellem Maßstab betrieben:

- SOLVAL in Italien:
 - Recycling der natriumhaltigen Reaktionsprodukte aus **doppelter** Filtration zu Sole für die Soda-Herstellung
 - Standort: nahe der Sodafabrik in Rosignano (IT)
 - Betreiber: Solval (hundertprozentiges Tochterunternehmen von SOLVAY)
 - * Inbetriebnahme 1998
 - * 1998 bis 2013: Behandlung von > 150.000 t/a natriumhaltiger Reaktionsprodukte und Herstellung von > 500.000 t/a gereinigter Sole
- RESOLEST in Frankreich:
 - Recycling der natriumhaltigen Reaktionsprodukte aus **einfacher** und **doppelter** Filtration zu Sole für die Soda-Herstellung
 - Standort: Rosières-aux-Salines, nahe der Sodafabrik in Dombasle-sur-Meurthe (FR)
 - Betreiber: RESOLEST (Joint-venture zwischen SOLVAY und SITA)
 - * Inbetriebnahme 2003
 - * 2003 bis 2012: Behandlung von 170.000 t natriumhaltiger Reaktionsprodukte und Herstellung von 600.000 t gereinigter Sole
 - * Lagerung der stabilisierten Reststoffe (Filterkuchen aus der Filterpresse) auf einer zugelassenen Deponie für gefährliche Abfälle in Frankreich



Bild 6: Die SOLVAL-Anlage in Rosignano (Italien)



Bild 7: Die RESOLEST-Anlage in Rosières-aux-Salines (Frankreich)

4.3.2. Verfahrensbeschreibung RESOLEST

Da die in den beiden Anlagen eingesetzten Verfahren grundsätzlich ähnlich sind, wird der Prozess hier exemplarisch am Beispiel von RESOLEST erläutert.

Zur Verdeutlichung nachfolgend ein vereinfachtes Fließbild des Verfahrens mit doppelter Filtration:

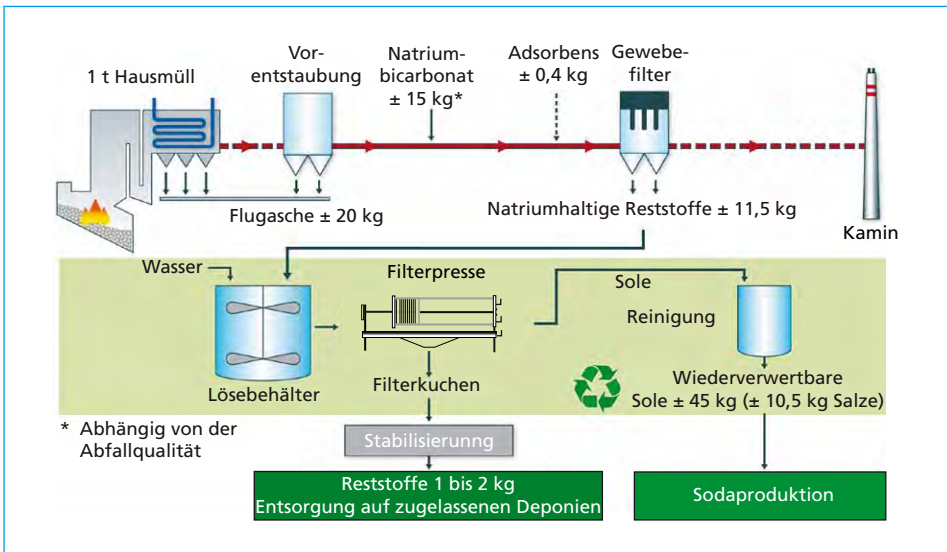


Bild 8: Vereinfachtes Fließbild des Verfahrens zum Recycling der Reaktionsprodukte

Die natriumhaltigen Reaktionsprodukte (NRP) werden unter pH-Kontrolle und Zugabe bestimmter Additive in Wasser gelöst und anschließend durch eine Filterpresse gepumpt. Hier werden die unlöslichen Bestandteile wie Schwermetallhydroxide, Aktivkohle und Flugasche abgetrennt.

Auf diese Weise erhält man eine vorgereinigte Rohsole und einen Filterkuchen. Die Rohsole durchläuft anschließend eine Aktivkohlestufe, in der organische Komponenten

abgeschieden werden. Letzte Schwermetallspuren werden mit Ionenaustauscherharzen entfernt. Die gereinigte Sole kann nun zur Herstellung von Natriumcarbonat (Soda) verwendet werden.

Der Filterkuchen ist das einzige Produkt, welches als Restabfall deponiert werden muss. Dies sind pro Tonne verbrannten Hausmülls jedoch nur 1 bis 2 kg (trocken).

Wie bei der Abgasreinigung fällt auch hier durch Rückführung des Washwassers und der Regenerationslösungen der Ionenaustauscher kein Abwasser an. Die einzigen Produkte sind die wiederverwertbare Sole und der Filterkuchen.

Das folgende Bild zeigt ein detaillierteres Verfahrensschema der Anlage:

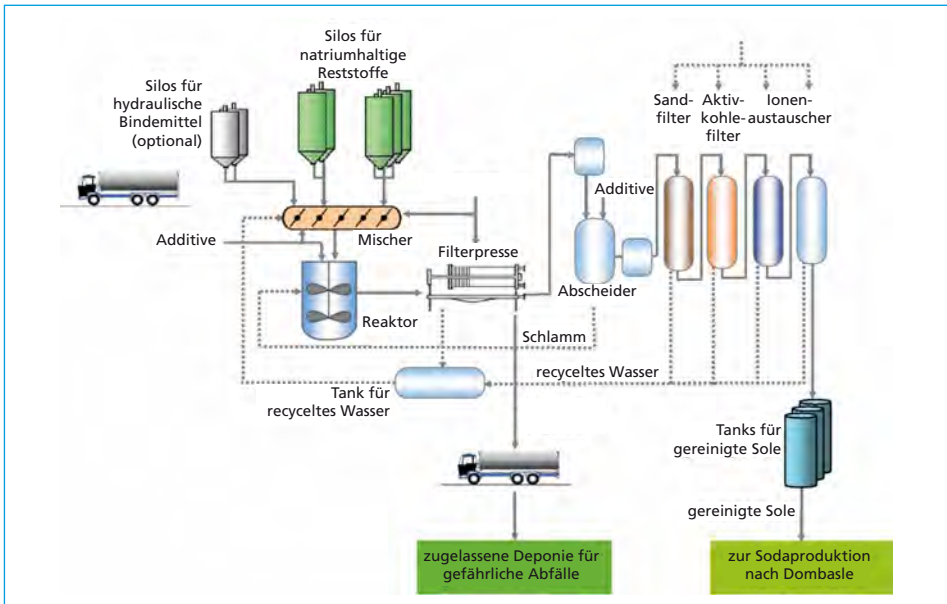


Bild 9: Verfahrensschema der RESOLEST-Anlage

Die nachfolgenden Aufnahmen geben einen Eindruck der Anlage und ihrer Einzelkomponenten:



Bild 10: Silos für Reaktionsprodukte

Die Reaktionsprodukte aus der Abgasreinigung werden per Silo-LKW angeliefert. Nach der Mengenerfassung und Eingangsanalyse werden sie anschließend in den grünen Silos gelagert. Von hier aus werden sie der weiteren Behandlung zugeführt.

Die gesamte Prozesstechnik des Resolest-Verfahrens ist im Gebäude untergebracht.



Bild 11: Vorbereitung der Lösung, Verwiegung der Reststoffe sowie Zugabe von Wasser und Additiven



Bild 12: Lösebehälter/Reaktoren, Zugabe weiterer Additive

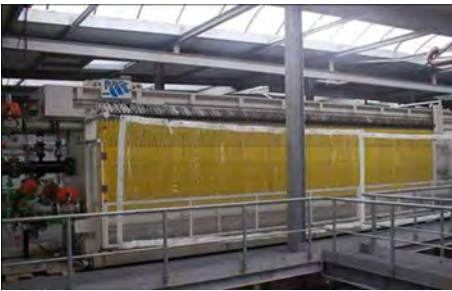


Bild 13: Filterpresse zur Trennung der festen und flüssigen Phase; Produktion der Rohsole



Bild 14: Sole-Reinigung: Sand- und Aktivkohlefilter sowie Ionenaustauscher



Bild 15:

Die natriumchloridhaltige Sole wird in den blauen Tanks zwischengelagert und nach Beprobung und Analyse zum benachbarten SOLVAY-Werk Dombasle gepumpt, wo sie für die Herstellung von Natriumcarbonat verwendet wird

5. Ausblick

SOLVAir hat einen Prozess – REVASOL-Verfahren – entwickelt und patentieren lassen, der die Behandlung der natriumhaltigen Reaktionsprodukte mit der der Flugasche kombiniert. Hierdurch wird ein Recycling/Verwerten nahezu aller Reststoffe aus der Abgasreinigung möglich.

Die Flugasche wird gewaschen und über eine Bandfilteranlage gefahren. Der Filterkuchen wird zunächst chemisch stabilisiert und anschließend thermisch behandelt. Hierdurch entsteht ein Material, welches frei von organischen Schadstoffen ist und z.B. im Straßenbau verwendet werden kann.

Das zur Waschung der Flugaschen verwendete Wasser wird anschließend im bereits erläuterten Reinigungsprozess für die natriumhaltigen Reaktionsprodukte eingesetzt.

Insgesamt können bei diesem Verfahren nicht nur alle in der Flugasche und den Reaktionsprodukten enthaltenen löslichen Salze, sondern auch ein Großteil der unlöslichen Komponenten wiederverwertet werden.

Für die Abgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen zeigt das folgende Schema die SOLVAir-Solution mit dem Ziel der *vollständigen Abfallvermeidung*.

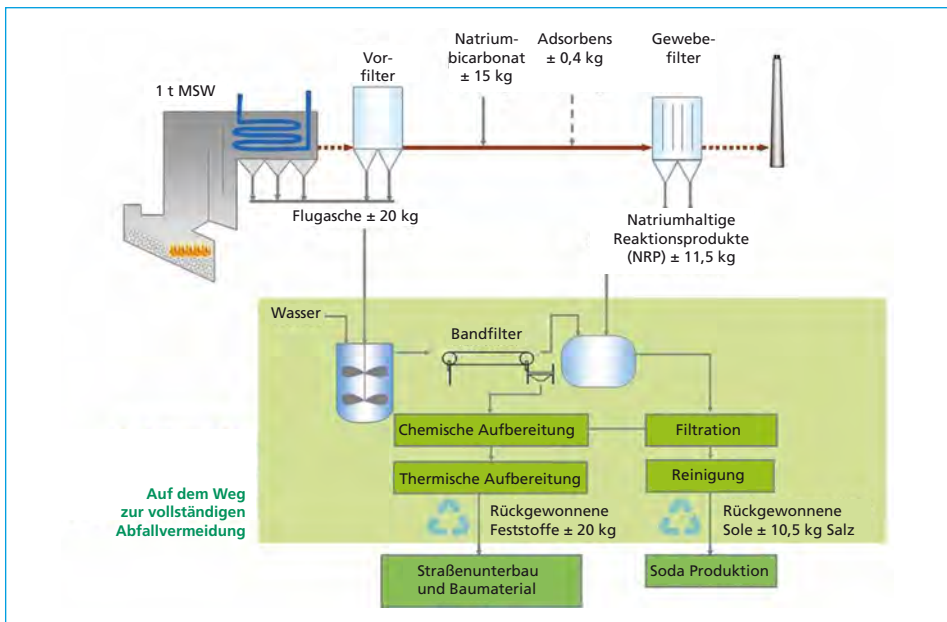


Bild 16: Vereinfachtes Fließbild des REVASOL-Verfahrens

BICAR, SOLVAir, RESOLEST, SOLVAL und REVASOL sind eingetragene Warenzeichen der SOLVAY S.A.