

# Bergtechnische Verwertung von Abgasreinigungsrückständen aus Verbrennungsanlagen

Rainer Werthmann

1.	Materialströme aus der Abgasreinigung von Verbrennungsanlagen .....	761
2.	Verfahren der bergtechnischen Verwertung .....	764
3.	Abbindemechanismen.....	766
4.	Verhalten von Natriumsalzen.....	766
5.	Ausblick.....	768

## 1. Materialströme aus der Abgasreinigung von Verbrennungsanlagen

Die Abgasreinigung einer Hausmüllverbrennungsanlage oder eines Ersatzbrennstoffkraftwerkes dient dazu, Staub, Schwermetallverbindungen und saure Schadgase aus den Abgasen zu entfernen, um die immissionsschutzrechtlichen Grenzwerte einzuhalten.

Staubförmige Bestandteile werden üblicherweise durch Zyklone, Schlauchfilter oder Elektrofilter abgeschieden. Die Grobstäube sind chemisch relativ inert und bestehen im Wesentlichen aus der Asche der verbrannten Pflanzenstoffe wie Holz oder Papier. Das bei der Verbrennung entstehende Calciumoxid reagiert üblicherweise bereits im Brennraum mit Schwefeldioxid und Sauerstoff bzw. Schwefeltrioxid zu Calciumsulfat.

Die Feinstäube enthalten ebenfalls noch echte Aschesubstanzen, in ihnen sind aber bereits Schwermetalle angereichert, die bei der Temperatur der heißen Abgase überwiegend als Chloride in einem gewissen Umfang flüchtig sind und sich bei Abkühlung als Feststoffe niederschlagen.

Die sauren Schadgase, hauptsächlich  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  und  $\text{HCl}$ , in untergeordnetem Maße auch  $\text{HBr}/\text{Br}_2$ ,  $\text{HI}/\text{I}_2$ ,  $\text{HF}$ , werden mit verschiedenen Verfahren aus den Abgasen entfernt:

- Nasse Abgasreinigung: Hier wird üblicherweise in einer ersten Stufe mit Wasser gewaschen. Man erhält eine verunreinigte verdünnte Salzsäure, die gereinigt und aufkonzentriert werden und dann durchaus die Qualitätsanforderungen der DIN-Norm zum Einsatz in der Wasserenthärtung von Kraftwerken erfüllen kann. Das Waschwasser der zweiten Stufe wird mit Kalkmilch alkalisch gestellt. Das so ausgewaschene  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  führt zur Kristallisation von Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bzw. Calciumsulfit. In Verbrennungsanlagen für gefährliche Abfälle wird auch einheitlich mit Natronlauge gewaschen. Es entstehen dann Natriumchlorid  $\text{NaCl}$  und Natriumsulfat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

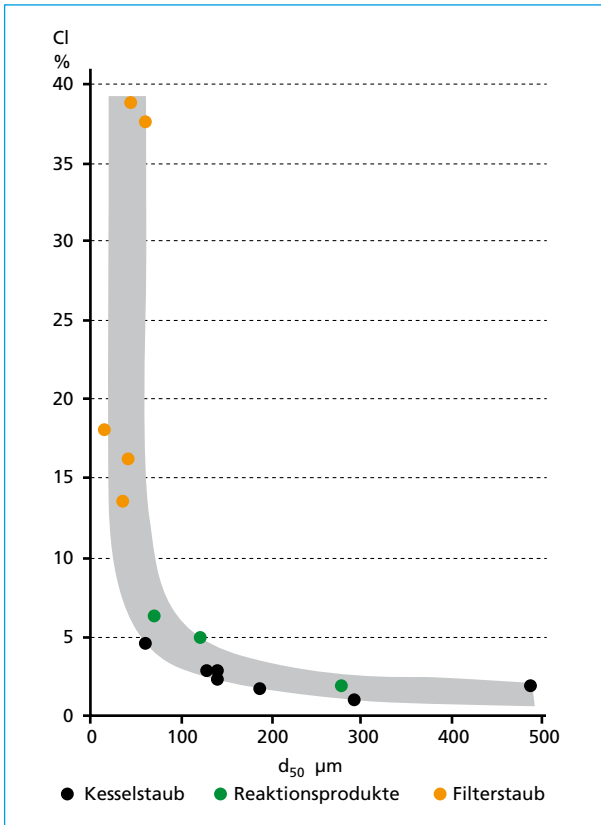


Bild 1:

Korrelation zwischen Kornfeinheit und Chloridgehalt in verschiedenen Stäuben aus Verbrennungsanlagen, Abgasreinigung nach nassen bzw. quasitrockenen Verfahren

Darüber hinaus sind noch verschiedene Varianten und Kombinationen möglich. Werden Salzsäure und Gips in gereinigter Form hergestellt, können sie meist verkauft werden und gelangen nicht zur Entsorgung.

- Quasitrockene Abgasreinigung: Hier wird Kalkmilch, eine wässrige Aufschlämmung von Calciumhydroxid  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , in dem von Staub mehr oder weniger befreiten Abgasstrom fein verteilt.  $\text{HCl}$  und  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  werden zu Calciumsalzen neutralisiert. Das Wasser der Suspension verdampft, und es entsteht ein sprühgetrockneter Feststoff, daher die Bezeichnung *quasitrocken*. Der Schwefel findet sich hier teils als Calciumsulfat in Form von Anhydrit  $\text{CaSO}_4$  oder Bassanit  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , teils als Calciumsulfid  $\text{CaSO}_3$ .  $\text{HCl}$  reagiert unter diesen Bedingungen zunächst zu basischen Calciumchloriden in verschiedenen Hydratstufen, z.B.  $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Temperaturen, bei denen diese Hydrate Kristallwasser abgeben bzw. aufnehmen, liegen im Bereich der Lagertemperaturen in den Rückstandssilos von Verbrennungsanlagen. Bei ungeschicktem Temperaturregime kann dies zu verstärkter Verbackung und Brückenbildung im Silo sowie Korrosionsproblemen führen. Das Neutralsalz Calciumchlorid  $\text{CaCl}_2$  in verschiedenen möglichen Hydratstufen entsteht in größeren Anteilen erst dann, wenn das Calciumhydroxochlorid durch Rezirkulation noch einmal mit den  $\text{HCl}$ -haltigen Abgasen reagieren kann.

- Trockensorption mit Kalkprodukten: Trocken in die Abgase eingeblasenes Kalkhydrat reagiert ebenfalls mit HCl und SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>. Dieses Verfahren ist vor allem im Laufe der letzten zwanzig Jahren durch Optimierung der Reaktoren wie durch die Produktion von immer feinteiligerem Calciumhydroxid mit großer spezifischer Oberfläche so weit entwickelt worden, dass es sich in seiner Wirksamkeit an die quasitrockene Abgasreinigung angenähert hat. Bei den seit wenigen Jahren in Betrieb befindlichen Ersatzbrennstoffkraftwerken ist auch eine Kombination von quasitrockenem und trockenem Verfahren verbreitet.
- Trockensorption mit Natriumbicarbonat: Anstelle von Kalkhydrat kann zur Trockensorption auch Natriumbicarbonat NaHCO<sub>3</sub> eingesetzt werden. Es reagiert mit den Schadgasen zu gut wasserlöslichen Natriumsalzen wie Natriumchlorid NaCl und Natriumsulfat Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabelle 1 zeigt die quantitative Phasenzusammensetzung von kalkbürtigen Abgasreinigungsrückständen aus verschiedenen Verbrennungsanlagen. Die Werte wurden erhalten durch Kombination von Elementanalytik und röntgendiffraktometrischer Phasenbestimmung. Schwermetallverbindungen sind zwar die bedeutendsten Schadstoffe

Tabelle 1: Phasenzusammensetzung der Abgasreinigungsrückstände (kalkbürtig) von drei verschiedenen Hausmüllverbrennungsanlagen

Hausmüllverbrennungsanlage		A	A	B	B	B	C	C
Probenahmestelle		Elektrofilter	Gewebe-filter	Gewebe-filter	Gewebe-filter	Gewebe-filter	Elektrofilter 1. Stufe	Elektrofilter 2. Stufe
Phase	%							
Kaliumcarbonat	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			4	4	2,5		
Calcit	CaCO <sub>3</sub>	6	1,5					
Arcanit	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			3	2	6		
Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>	9,5	9,5	19	18	17		
Bassanit	CaSO <sub>4</sub> • ½ H <sub>2</sub> O						24	24
Halit	NaCl	4	4	16	14	13,5	46,5	46
Sylvin	KCl	4,5	4				2	3
Kaliumtetrachlorozinkat	K <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub>			17	14	13,5	6,5	11
Sinjarit	CaCl <sub>2</sub> • 2 H <sub>2</sub> O						14	6
Calciumhydroxochlorid	CaCl <sub>2</sub> • Ca(OH) <sub>2</sub> • H <sub>2</sub> O	33	27					
Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>	30	32					
Zincit/ Zinkhydroxid	ZnO + Zn(OH) <sub>2</sub>				5	4	4	
Silikatische Glasphase und Quarz	SiO <sub>2</sub>	~ 10	~ 10	23	32	31	~ 4	~ 4
Elementarer Kohlenstoff	C		8,5	6	6	6,5		
	<b>lösliche Salze</b>	<b>27</b>	<b>23,5</b>	<b>42</b>	<b>36</b>	<b>37,5</b>	<b>69</b>	<b>66</b>

in Abgasreinigungsrückständen aus Verbrennungsanlagen, mit Ausnahme der Verbindungen des Zinks und manchmal des Bleis sind sie aber röntgendiffraktometrisch meist nicht nachweisbar. Auffällig ist der hohe Anteil an wasserlöslichen Salzen. Da die Deponieverordnung die Konzentration an löslichen Bestandteilen selbst für die höchste übertägige Deponieklasse auf etwa 10 % (entsprechend 10.000 mg/L im 1:10-Eluat) begrenzt, sind diese Stoffe für eine untertägige Entsorgung in Salzbergwerken prädestiniert, sei es unter dem Regime der Beseitigung in einer Untertagedeponie oder der bergtechnischen Verwertung. Für natriumbicarbonatbürtige Abgasreinigungsrückstände ist der Gehalt an wasserlöslichen Salzen in der Regel noch erheblich höher. Denn während Calciumsulfat oder auch unverbrauchtes Kalkhydrat als Neutralisationsmittel im 1:10-Eluat nur mäßig löslich sind, gilt dies nicht für die analogen Stoffe Natriumsulfat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und unverbrauchtes Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

## 2. Verfahren der bergtechnischen Verwertung

Die bergtechnische Verwertung ist in Deutschland der bedeutendste Entsorgungsweg für Abgasreinigungsrückstände aus Abfallverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoffkraftwerken.

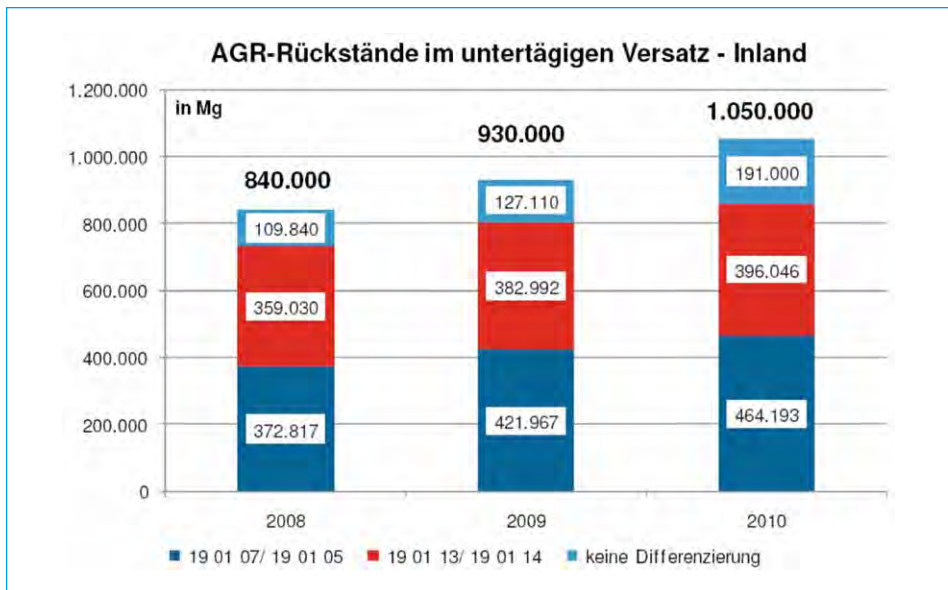


Bild 2: Entsorgung von Abgasreinigungsrückständen AGR aus Verbrennungsanlagen in Deutschland

Quelle: prognos

Die deutsche Versatzverordnung (VersatzV), die am 30. Oktober 2002 in Kraft getreten ist, regelt die Verwendung bergbaufremder Abfälle im Bergbau unter Tage. Im Rahmen eines EU-weiten Notifizierungsverfahrens wurde ihre Konformität mit EU-Recht bestätigt. Für die bergtechnische Verwertung von Abgasreinigungsrückständen

aus Verbrennungsanlagen kommen aufgrund ihres Gehaltes an löslichen Salzen und Schwermetallverbindungen gemäß VersatzV nur Salzbergwerke mit behördlich anerkanntem Langzeitsicherheitsnachweis in Frage. Die Verordnung fordert für konkrete Versatzmaßnahmen in individuellen Bergwerken Versatzmaterialien, die in ihren Eigenschaften den spezifischen örtlichen Verhältnissen und bergtechnischen Zielstellungen angepasst sind. Daher können die einzuhaltenden bauphysikalischen Eigenschaften der Stoffe von Maßnahme zu Maßnahme unterschiedlich sein. Auch die Einbringetechniken variieren: Verwendet werden verpackte und nicht verpackte Abfälle, die Einbringung an den Einsatzort geschieht durch Transport mit Fahrzeugen ebenso wie durch Pumpen mehr oder weniger feststoffreicher Suspensionen. Am Einsatzort sind zur Erfüllung des Versatzzwecks gewisse bauphysikalische Eigenschaften erforderlich, z.B. eine festgelegte minimale einaxiale Druckfestigkeit eines Prüfkörpers aus dem betreffenden Material. Um diese Festigkeit zu erreichen, werden häufig Abbindeprozesse zwischen den verwendeten Abgasreinigungsrückständen und den Anmischflüssigkeiten genutzt, und hier spielt die Chemie der Abgasreinigungsrückstände eine wesentliche Rolle.



Bild 3:

Stapelversatz

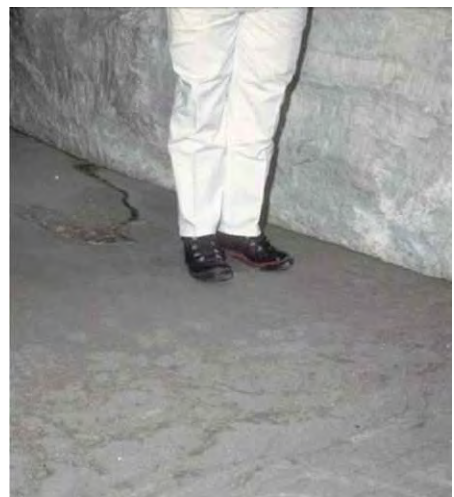
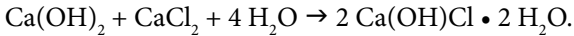
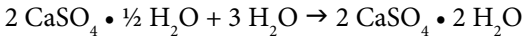
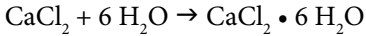


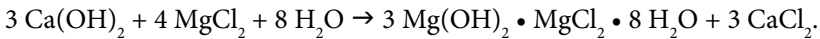
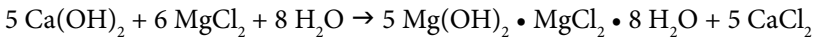
Bild 4: Dickstoffversatz beim Einbringen und nach der Aushärtung

### 3. Abbindemechanismen

Ist die Anmischflüssigkeit Wasser (oder Kochsalz- oder Calciumchloridlösung), bilden sich bei kalkbürtigen Abgasreinigungsrückständen aus wasserarmen Ausgangsstoffen kristallwasserhaltige Verbindungen, die entweder schwerlöslich sind oder zumindest bei wenig Flüssigkeitszusatz aus konzentrierten Lösungen auskristallisieren:



Ist die Anmischflüssigkeit eine magnesiumchlorid- oder magnesiumsulfatreiche Salzlösung, bilden sich aus Kalkhydrat und den gelösten Magnesiumsalzen basische Magnesiumsalze. Es entsteht ein sorelzementähnlicher Baustoff:



So gibt es für kalkbürtige Abgasreinigungsrückstände eine gewisse Anzahl von Abbinde-mechanismen, die zum Festigkeitsaufbau genutzt werden können.

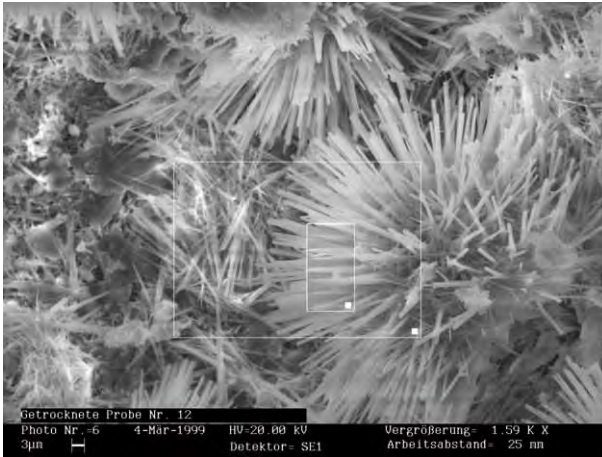


Bild 5:

Sorelzement-Phasen in einem ausgehärteten Versatzmaterial, REM-Aufnahme

### 4. Verhalten von Natriumsalzen

Die Abgasreinigungsrückstände aus dem Natriumbicarbonatverfahren, das sich vor allem in den letzten Jahren immer mehr verbreitet hat, bestehen im Wesentlichen aus Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumcarbonat (entstanden aus nicht umgesetztem Natriumbicarbonat durch thermische Zersetzung). Je nach Anlagenkonfiguration der Abgasreinigung können zusätzlich mehr oder weniger echte Verbrennungsaschen vorliegen, sowie Calciumsulfat  $\text{CaSO}_4$  aus der direkten Reaktion von  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  mit  $\text{CaO}$

aus solchen Aschen. Tabelle 2 zeigt einige Beispiele. Dargestellt ist wie bei Tabelle 1 die aus Elementanalytik und röntgendiffraktometrischer Phasenbestimmung errechnete quantitative Phasenzusammensetzung von Abgasreinigungsrückständen verschiedener Verbrennungsanlagen, angegeben in %.

Verbrennungsanlage	D	E	F 1	F 2	G
%					
Natrit $\text{Na}_2\text{CO}_3$	29,1	27,7	37,5	19,8	9,4
Carbonat-Kohlenstoff TIC	3,3	3,2	4,2	2,2	1,1
Halit $\text{NaCl}$	41,6	34,3	29,6	38,9	43,0
Sylvin $\text{KCl}$	7,2	10,2	1,5	2,5	3,8
Anhydrit $\text{CaSO}_4$	11,3	16,4	–	–	–
Thenardit $\text{Na}_2\text{SO}_4$	–	–	28,6	35,1	20,4
CaO in Schlackemineralen	2,7	3,1	0,3	0,6	5,8
Zwischensumme	91,9	91,7	97,5	96,6	82,4
Summe übrige					
Aschebestandteile	8,1	8,3	2,5	3,4	17,6

Tabelle 2:

Phasenzusammensetzung der Abgasreinigungsrückstände (natriumbicarbonatbütig) von vier verschiedenen Hausmüllverbrennungsanlagen/Ersatzbrennstoffkraftwerken

Die Stabilität kristallwasserhaltiger Phasen, die beim Anmischen dieser Stoffe mit Wasser oder Kochsalzlösung entstehen könnten, zeigt folgende Besonderheiten:

- Natriumchlorid kann zwar prinzipiell ein Dihydrat  $\text{NaCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Mineralname Hydrohalit, bilden, dieses ist aber bereits in rein wässrigen Lösungen nur bei Temperaturen unterhalb  $+0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  beständig. Die Bildung von Natriumchlorid-dihydrat kommt daher als Abbindereaktion in deutschen Salzbergwerken nicht in Frage.
- Natriumsulfat bildet ein Dekahydrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , das in reiner gesättigter wässriger Lösung bis  $34,38 \text{ }^\circ\text{C}$  beständig ist. Durch Anwesenheit von Kochsalz  $\text{NaCl}$  verschiebt sich diese Beständigkeitsgrenze zu tieferen Temperaturen, bei  $\text{NaCl}$ -Sättigung liegt sie bei  $17,9 \text{ }^\circ\text{C}$ . Da in den Bicarbonat-Abgasreinigungsrückständen üblicherweise neben Natriumsulfat auch Natriumchlorid vorhanden ist, sinkt die Stabilitätstemperatur auf Werte, die in deutschen Salzbergwerken häufig überschritten werden. Daher kann auch diese Reaktion nicht als Abbindereaktion genutzt werden, es sei denn,  $\text{NaCl}$  fehlt weitgehend.
- Natriumcarbonat, das in den meisten Abgasreinigungsrückständen auf Bicarbonatbasis als stöchiometrischer Überschuss noch zu einem gewissen Prozentsatz vorhanden ist, bildet mit Wasser verschiedene Hydrate, etwa das Dekahydrat  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  oder das Heptahydrat  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . In wässriger Lösung ohne Begleitsalze können sich diese Hydrate bilden, sie bewirken auch einen gewissen Festigkeitsaufbau. Störend wirkt hier jedoch das meist gleichzeitig vorhandene Natriumsulfat. Mit ihm bildet sich das kristallwasserfreie Mischsalz Burkeit  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Auch beim Anmischen mit  $\text{MgCl}_2$ - oder  $\text{MgSO}_4$ -reicher Salzlösung reagieren Natriumchlorid und -sulfat unter den herrschenden Temperaturbedingungen mit den gelösten Magnesiumsalzen nicht zu kristallwasserhaltigen Phasen, die eine gewisse

Festigkeit aufbauen könnten. Natriumcarbonat reagiert mit gelösten Magnesiumsalzen zwar zu schwerlöslichen Magnesiumcarbonaten. Diese führen zwar zum Andicken der Suspension, im Unterschied zu den basischen Magnesiumchloriden (s.o) aber nicht zu einem nachhaltigen Festigkeitsaufbau.

## 5. Ausblick

Die Herstellung von Bergbaubaustoffen und Versatzmaterialien für Salzbergwerke mit Hilfe kalkbürtiger Abgasreinigungsrückstände ist aufgrund der guten Abbindeigenschaften seit Langem etabliert. Im Vergleich damit führen die natriumbicarbonatbürtigen Abgasreinigungsrückstände in verschiedenen Verfahren der bergtechnischen Verwertung zu einem geringeren Festigkeitsaufbau. Auch mit ihnen die behördlich vorgegebenen Versatzaufgaben zu erfüllen ist häufig nur mit zusätzlichem Aufwand machbar, z. B. durch Änderung der Anlagentechnik oder den Einsatz von Hilfsstoffen. Daher ist es nachvollziehbar, dass eine kürzlich von Prognos herausgegebene Studie<sup>1</sup> über die Entsorgung von Abgasreinigungsrückständen aus Verbrennungsanlagen für natriumbicarbonatbürtige Materialien auch erhöhte Entsorgungskosten ansetzt.

---

<sup>1</sup> Erhältlich z.B. über: <http://www.vks-kalisalz.de/entsorgung/>