

German Notes on BAT for the production of

**Large Volume Solid Inorganic
Chemicals**

Natriumperborat

Endbericht

1 Allgemeine Informationen

Die Herstellung von Natriumperborat erfolgt zunächst als Tetrahydrat, das in einem weiteren Bearbeitungsschritt mittels Entwässerung zum Monohydrat umgeformt werden kann. Sowohl Natriumperborat-Tetrahydrat als auch Natriumperborat-Monohydrat werden zur Produktion von Waschmittel eingesetzt. Das Monohydrat wird zudem auch zur Herstellung von Geschirreiniger verwendet.

Einziger Produzent von Natriumperborat in Deutschland ist die Firma Degussa-Hüls AG in Rheinfelden. Die Degussa-Hüls AG stellt Perborat am Standort Rheinfelden bereits seit dem Jahr 1907 her. In den letzten Jahren wurden nur geringe Änderungen am Verfahren durchgeführt. Die genehmigte Produktionskapazität des Perborat-Betriebes beträgt 144.000 t/a. Die Produktion erfolgt derzeit im vollkontinuierlichen Schicht-Betrieb.

Tabelle 1: Hersteller und genehmigte Produktionskapazität

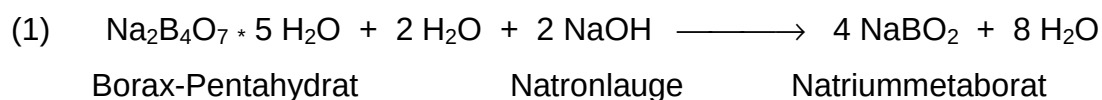
Unternehmen	Produktionsstandort	genehmigte Produktionskapazität
Degussa-Hüls AG	Rheinfelden	144.000 t/a

2 Herstellung von Natriumperborat

2.1 Chemische Grundlagen

2.1.1 Natriumperborat-Tetrahydrat

Die Herstellung von Natriumperborat-Tetrahydrat erfolgt aus Borax-Pentahydrat über die Zwischenstufe Natriummetaborat und dessen Umsetzung mit Wasserstoffperoxid entsprechend den Reaktionsgleichungen (1) und (2):



Das auskristallisierte Natriumperborat-Tetrahydrat wird anschließend in Schälzentrifugen abgetrennt. Die Mutterlauge wird in Laugebehältern gesammelt und überwiegend zur Herstellung der Metaboratlösung wieder in den Lösebehälter zurückgeführt. Ein Teilstrom der Mutterlauge wird zum Betrieb der Abluftwäscher eingesetzt. Das abzentrifugierte Natriumperborat mit einer Restfeuchte von etwa 4 - 6 % wird in Nasssalzbunkern gesammelt. Anschließend erfolgt die Trocknung in einem Drehrohr. Die entweichende Trocknerablufte wird vor Abgabe in die Atmosphäre über den mit Mutterlauge betriebenen Abluftwäscher geführt.

Vor der Einlagerung in die Perborat-Silos wird das getrocknete Material in einem Fließbettkühler, der mit gefilterter, gekühlter Luft betrieben wird, abgekühlt und anschließend gesiebt. Die Reinigung der Kühler-Abluft erfolgt ebenfalls mittels Abluftwäscher.

2.2.2 Natriumperborat-Monohydrat

Abbildung 2 zeigt das Grundfließbild zur Herstellung von Natriumperborat-Monohydrat aus Natriumperborat-Tetrahydrat. Das Tetrahydrat wird kontinuierlich aus den Vorratsbunkern auf Fließbetttrockner aufgegeben und über mehrere Trocknungszonen bei Temperaturen zwischen 60 und 95 °C zu Natriumperborat-Monohydrat entwässert (vgl. Reaktionsgleichung 3).

Die zur Trocknung benötigte warme Luft wird in Lufterhitzern erzeugt. Das warme Produkt wird im Anschluss in Fließbettkühlern auf ca. 25 °C abgekühlt. Die hierzu erforderliche kühle Luft wird über einen Wasserkühler bereitgestellt.

Trocknung und Abkühlung werden teilweise mit Trockenluft vorgenommen, deren Entfeuchtung in einer Lufttrocknungsanlage durch Kühlung und Trocknung mittels Silicagel erfolgt. Die Kälte für die Luftkühler wird von einer Kältekompressionsanlage erzeugt. Dabei wird Kaltwasser in einer Vorlage auf ca. 5 °C abgekühlt. Die Rückkühlung erfolgt mit Betriebswasser.

Die in den Fließbetttrocknern und -kühlern entstehende staubhaltige Abluft wird über Gebläse abgesaugt und dem Nasswäscher mit Tropfenabscheider zugeführt. Ein weiterer Tröpfchenabscheider ist in der Abluftleitung installiert. Die gewaschene Abluft wird in die Atmosphäre abgegeben und die eingesetzte Waschflüssigkeit (Mutterlauge) wird im Kreis gefahren und kontinuierlich durch Rückführung in den Prozess zur Tetrahydrat-Herstellung ausgetauscht.

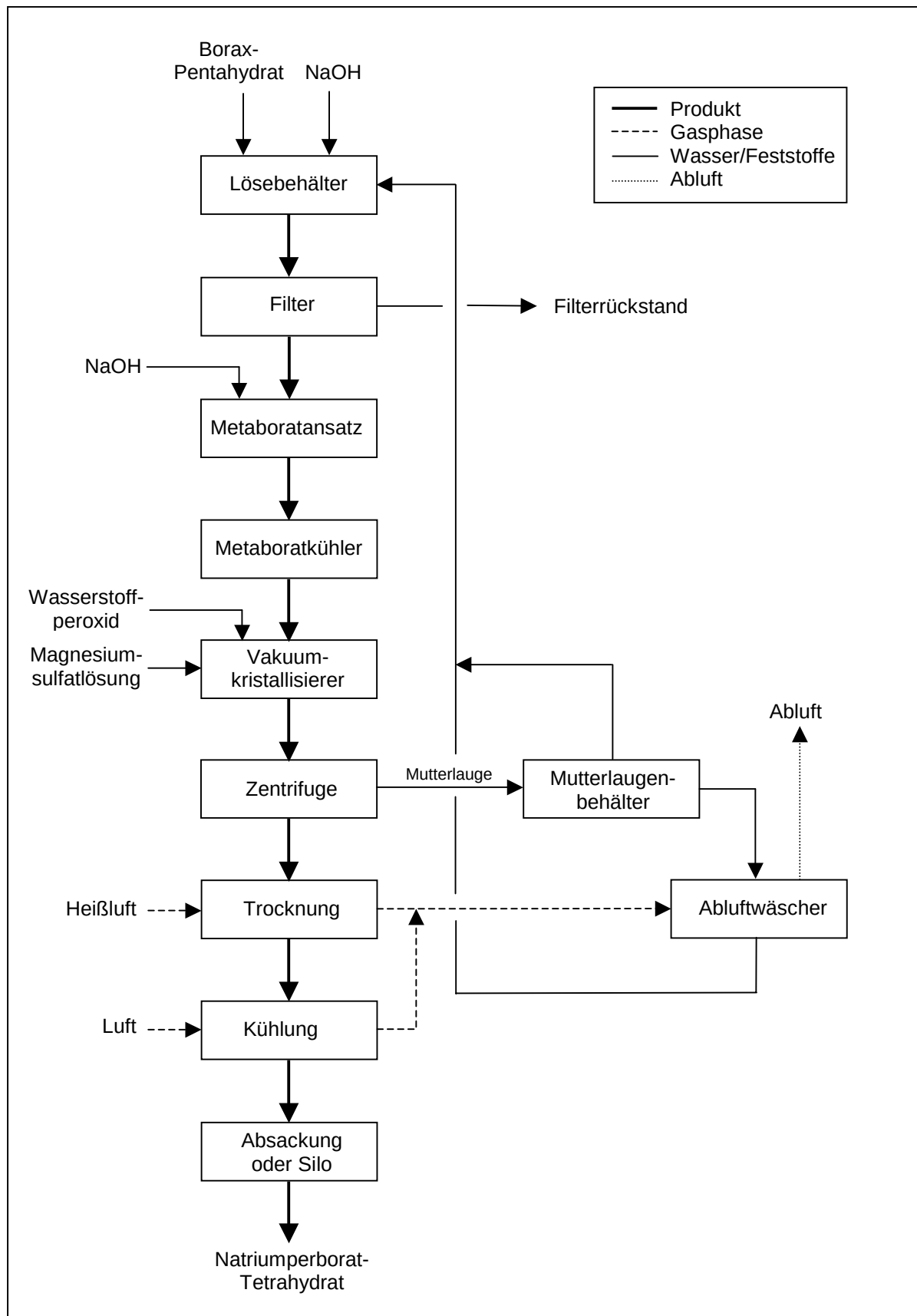


Abbildung 1: Grundfließbild zur Herstellung von Natriumperborat-Tetrahydrat

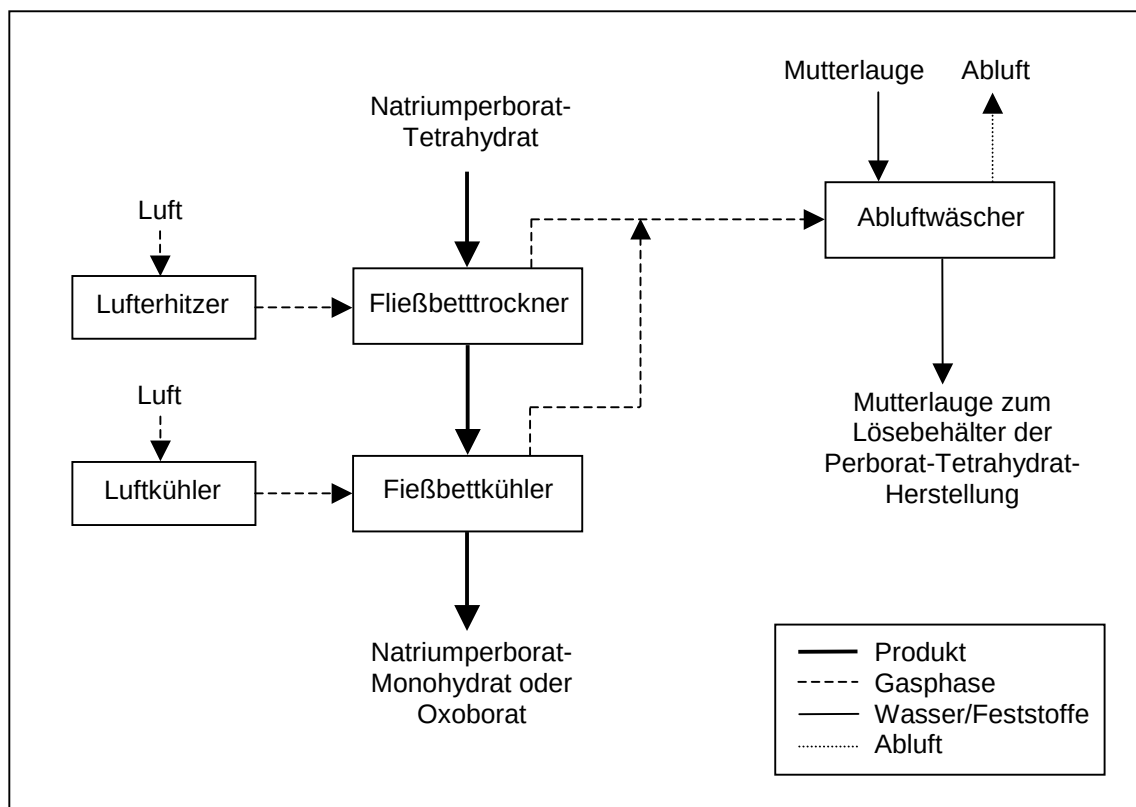


Abbildung 2: Grundfließbild zur Herstellung von Natriumperborat-Monohydrat oder Oxoborat

2.2.3 Emissionsdaten

2.2.3.1 Abluftemissionen

Bei der Herstellung von Natriumperborat sind im Wesentlichen folgende Emissionsquellen zu betrachten:

1. Be- und Entladevorgänge am Boraxsilo

Das in der Abluft enthaltene staubförmige Borax wird über ein Gewebefilter abgereinigt.

2. Absaugen von Fördereinrichtungen, Perborat-Silos

Das in der Abluft enthaltene staubförmige Natriumperborat wird über Gewebefilter abgereinigt.

3. Trocknen bzw. Kühlen von Tetrahydrat und Monohydrat

Die staub- und tröpfchenhaltige Abluft wird über Strahlwäscher mit Tropfenabscheidern abgereinigt. Als Waschflüssigkeit wird Mutterlauge eingesetzt, die im Kreis gefahren und kontinuierlich durch Rückführung in den Prozess zur Tetrahydrat-Herstellung ausgetauscht wird. Die gewaschene Abluft wird in die Atmosphäre abgegeben

Die Staubemissionskonzentrationen sowie den Gesamtauswurf dieser Emissionsquellen zeigt **Tabelle 2**. In **Abbildung 3** sind die Emissionsquellen und –konzentrationen sowie die Abluftmengen nochmals dargestellt. Die angegebenen Werte beziehen sich auf eine mittlere Auslastung der Anlage.

Tabelle 2: Staubemissionskonzentrationen und –frachten

	Parameter	
	[mg/m ³] *	[kg/a]
<u>Borgehalt im Abgas</u>	3	
Be- und Entladevorgänge am Boraxsilo (Staub)	5 – 10	200 – 300
Absaugen von Fördereinrichtungen, Perborat-Silos (Staub)	1 – 5	10 – 15
Trocknen bzw. Kühlen von Tetrahydrat und Monohydrat (Staub)	5 – 20	5.000 – 15.000

* Die angegebenen Konzentrationen sind Halbstundenwerte.

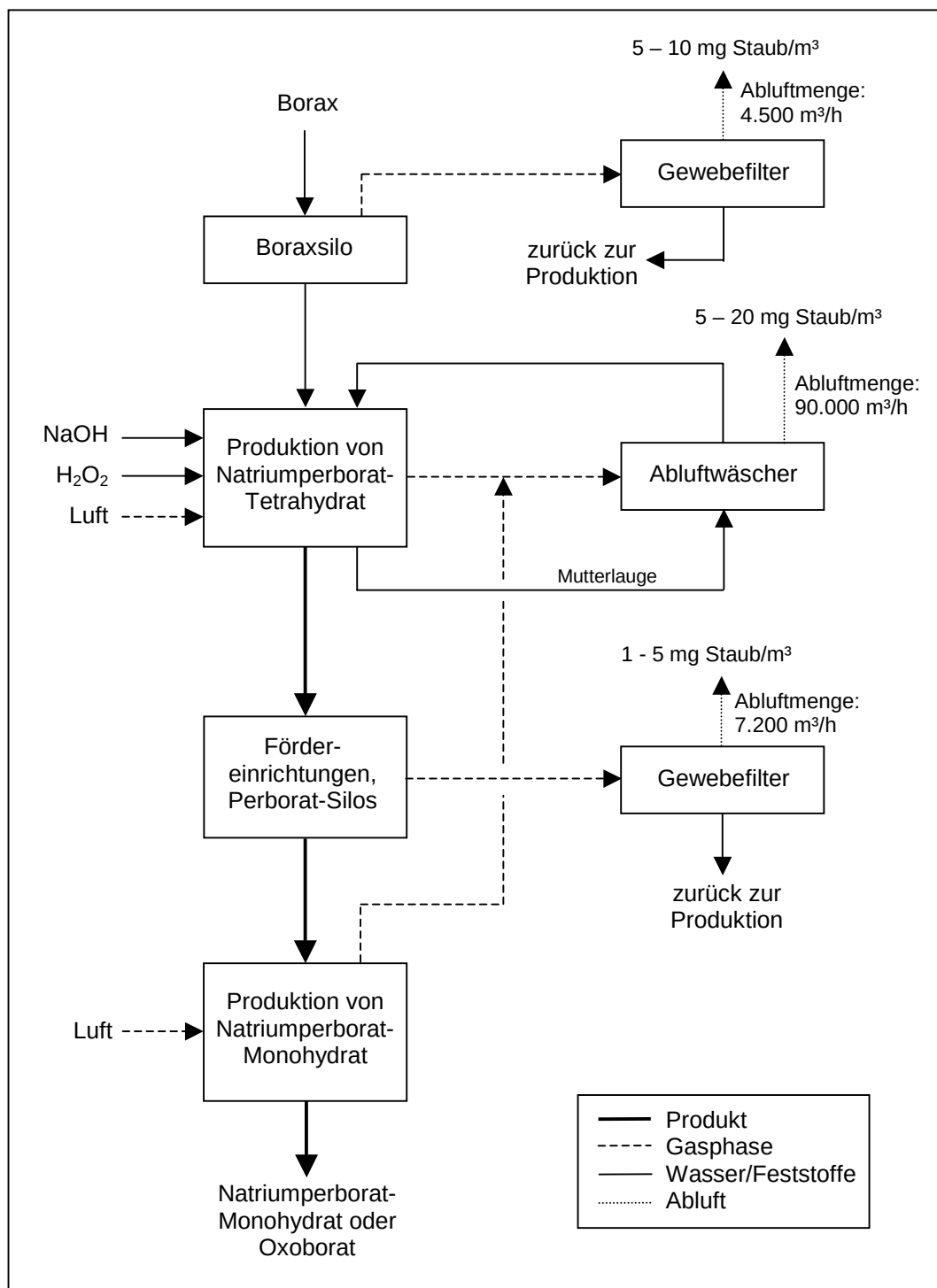


Abbildung 3: Emissionsquellen und -konzentrationen

2.2.3.2 Abwasser

Je nach Randbedingungen sind bei der Herstellung von Natriumperborat nach dem beschriebenen Verfahren vier verschiedene Abwasseranfallstellen zu erwarten:

1. Überschüssige Mutterlauge

Überschüssige Mutterlauge fällt nur an, wenn die Wasserbilanz des Verfahrens nicht ausgeglichen ist, was im Wesentlichen von den eingesetzten Rohstoffen abhängt (Borax-Penta- bzw. Dekahydrat, Verunreinigungsgrad des Bor-Rohstoffes, Wassergehalt der Wasserstoffperoxidlösung). Durch Vakuumkristallisation wird dem Kreislauf Wasser entzogen.

Überschüssige Mutterlauge beinhaltet im Wesentlichen nicht umgesetzte Edukte und die mit den Edukten in den Prozess gebrachten Verunreinigungen. Denkbar sind z. B. lösliche Anteile der mit dem Rohstoffmineral vergesellschafteten Tonminerale sowie Spuren organischer Verunreinigungen.

Am Produktionsstandort Rheinfelden fällt derzeit keine überschüssige Mutterlauge an.

2. Abwasser aus den Abluftwäschern der Produkttrockner

Je nach Randbedingungen (Wasserbilanz) kann das Abwasser aus den Abluftwäschern der Mutterlauge zugeführt werden und somit im Prozess verbleiben. Das Waschwasser aus den Abluftwäschern enthält anorganische Borverbindungen (Perborat zerfällt in wässriger Lösung in Natriumborat, Sauerstoff und Wasser).

Am Produktionsstandort Rheinfelden wird derzeit das gesamte Abwasser aus den Abluftwäschern in den Prozess zurückgeführt.

3. Abwasser aus der Vakuumerzeugung (Kühlwasser)

Die Wasserring-Vakuumpumpen sowie die Einspritzkühler der Vakuumkristallisation werden mit Kühlwasser betrieben, wobei das abgezogene Wasser geringe Mengen der gelösten Stoffe mitreißt.

4. Spül- und Reinigungswässer

Am Produktionsstandort Rheinfelden werden lediglich die anfallenden Spül- und Reinigungswässer in einer Abwasserreinigungsanlage hinsichtlich pH-Wert und Feststoffen behandelt. Spül- und Reinigungswässer fallen häufig und in unregelmäßigen Abständen an.

Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung der spezifischen Borfrachten im Abwasser für den Zeitraum 1994 – 1999. Die Verminderung der Borfrachten basiert vorwiegend auf den derzeitigen Verzicht auf eine Feinreinigung der Mutterlauge mittels Filtration, wodurch jedoch Einbußen bei der Produktreinheit auftreten (Verlagerung vom Abfall-/ Abwasserpfad in das Produkt), sowie auf die Rückführung von höherkonzentrierten Reinigungswässern in den Prozess.

Tabelle 3: Spezifische Borfracht bezogen auf Perborat-Tetrahydrat (g/t)

Jahr	Spez. Borfracht bez. auf Perborat-Tetrahydrat (g/t)
1994	47
1995	56
1996	49
1997	24
1998	17
1999	13

2.2.3.3 Abfall

Bei der Filtration der Natriummetaboratlösung fällt ein Filtrerrückstand an, dessen Menge entscheidend von der Qualität des eingesetzten Borax abhängt. Die Qualität des derzeit von der Fa. Degussa-Hüls AG eingesetzten Borax ist so hoch, dass ein Abfallanfall quasi vollständig vermieden werden kann.