

URSACHEN FÜR RESTKARBONAT IM GIPS
AUS EINER RAUCHGASENTSCHWEFELUNGSANLAGE

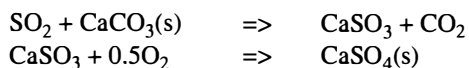
von

P. Wilflingseder¹, R. Abart¹ & K. Bärnthaler²

¹Institut für Mineralogie und Petrologie
Universität Graz, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz

²Babcock Borsig Power
Austrian Energy, Waagner Biro Strasse 105, A-8021 Graz

Kalkstein basierte Flüssig-Gas Entschwefelung - "wet flue gas desulfurization" (WFGD) ist die kosteneffektivste Methode zur Entschwefelung von Rauchgasen im industriellen Maßstab. Das Verfahren basiert auf der Absorption von Schwefeldioxid aus dem Rauchgas an Tröpfchen einer wässrigen Suspension von Kalkpartikeln. Der Rauchgaswäscher ist ein vertikaler, innen gummierter Stahlzylinder. Im unteren Drittel befindet sich der Wäschersumpf, im oberen Drittel die Reingaszonen. Im mittleren Drittel, der sogenannten Kontaktzone, wird die Wäschersuspension über das heraufziehende Rauchgas mittels Sprühdüsen vaporisiert. Die für die Wäschersuspension verwendeten Kalksteine sind gewissen Kriterien der Betreiber unterworfen. Die Kriterien wären über 95 Gew.% CaCO₃, unter 3 Gew.% MgCO₃ und 90 % der Körner sollten eine Größe zwischen 90 und 44 µm haben. In der Suspension erfolgt eine gipsbildende Reaktion, die vereinfacht formuliert werden kann als [1]:



Diese Reaktion läuft nicht immer vollständig ab. Zurückbleibende Restkarbonatsanteile sind störend bei der Weiterverarbeitung des Gipses in der Zement oder Gipsplattenindustrie. Untersucht wurde ein Rauchgaswäscher mit stark schwankenden Restkarbonatgehalten. Das Restkarbonat tritt vor allem in Form von Agglomeraten gemeinsam mit Glimmern, Tonmineralen und dolomitischen Körnern und untergeordnet als korrodierte Körner auf. Das gänzliche Fehlen von Gips/Kalzit Verwachsungen legt nahe, dass die Reaktion auf einer vollständigen Auflösung des Kalzits beruht und es zu keiner Fest-Fest Reaktion zwischen Gips und Kalzit kommt. Die Gipskörner nukleieren somit neu aus der Suspension. Es wurde untersucht ob die auftretenden Restkarbonate durch eine lokale Übersättigung an Kohlendioxid sekundär entstanden sind. Dazu wurde eine Separation des Restkarbonates von Gips mittels Rütteltisch und per Handauslese durchgeführt. Das Rohmaterial und das Restkarbonat wurden auf ihre Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopie analysiert.

Das Ausgangsmaterial und das Restkarbonat stimmen in ihren ^{13}C -Werten innerhalb der analytischen Genauigkeit überein. Die ^{18}O -Werte des Restkarbonates sind gegenüber den ^{18}O -Werten des Ausgangskalkes leicht erhöht. Die Übereinstimmung der Kohlenstoffisotopenwerte von Ausgangskalk und Restkarbonat lässt die Vermutung zu, dass im Restkarbonat vorwiegend aus dem Kalzit des Ausgangskalkes besteht und kein sekundäres Karbonat gebildet wurde. Die Differenz in den Sauerstoffisotopenwerten lässt sich aus der Verunreinigung der Restkarbonatproben mit Gips erklären.

Zusätzlich wurden ausgewählte Spurenelemente (V, Fe, Mn, Sr, Pb, Zn, Cd) mittels ICP-MS analysiert. Das Spurenelementmuster von Ausgangskalk, Gips und Restkarbonat zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Gewisse Abweichungen dürften mit dem Materialeintrag über das Rauchgas oder mit Heterogenitäten im Ausgangskarbonat zusammenhängen. Besonders fällt bei den Spurenelementmustern auf, dass die untersuchten Elemente im Restkarbonat eine Anreicherung gegenüber dem Ausgangskarbonat zeigen.

Das Auftreten der Restkarbonate in den charakteristischen Agglomeraten wird durch die Koagulation von primären Karbonatpartikeln im Rauchgaswäscher erklärt. Das Auftreten von Glimmern in den Agglomeraten lässt vermuten, dass die oberflächenaktiven Schichtsilikate die "Kolloidbildung" fördern. In Form der Agglomerate scheint das Karbonat relativ schlecht löslich zu sein und bildet den Hauptanteil des unerwünschten Restkarbonates. Die Schwankungen im Restkarbonatanteil in der untersuchten Entschwefelungsanlage werden auf die schwankende Qualität des verwendeten Kalkes im Hinblick auf den Glimmer und Tonmineralgehalt zurückgeführt. Diese Ergebnisse lassen eine Erweiterung der Qualitätskriterien für den in der Suspension zu verwendenden Kalk im Hinblick auf den Glimmer- und Tonmineralgehalt als sinnvoll erscheinen.

Literatur

- [1] BROGREN & KARLSSON (1997): A Model for Prediction of Limestone Dissolution in Wet Flue Gas Desulfurization. - Applications Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 3889-3897.