

ANGEWANDTE MINERALOGIE IN RAUCHGASENTSCHWEFELUNGSANLAGEN

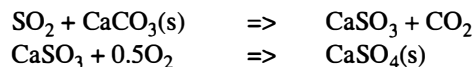
von

**Philipp Wilflingseder**

Diplomarbeit zur Erlangung des Magisterrgrades an der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Graz

Institut für Mineralogie und Petrologie  
Graz, Juli 2001

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 mit einer korrosionsbeständigen Schicht ausgekleideter Stahlzylinder. Im unteren Drittel befindet sich der Wäschersumpf, im oberen Drittel die Reingaszone. 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.%  $\text{CaCO}_3$ , unter 3 Gew.%  $\text{MgCO}_3$ , und 90 % der Körner sollten eine Größe zwischen 90 und 44  $\mu\text{m}$  haben. In der Suspension erfolgt eine gipsbildende Reaktion, die vereinfacht formuliert werden kann als :



Diese Reaktion läuft nicht immer vollständig ab. Zurückbleibende Restkarbonatsanteile sind störend bei der Weiterverarbeitung des Gipses in der Zement oder Gipsplattenindustrie. Dabei gilt es einen Grenzwert von 5 Gew.% Restkarbonat nicht zu überschreiten. Untersucht wurde ein Rauchgaswäscher mit Restkarbonatgehalten die zwischen 3 und 13 Gew.% schwanken. Für die Arbeit wurde der Problemwäscher mit seinen Edukten und Produkten gegen zwei als für in Ordnung befundene Wäscher verglichen.

Als erstes wurde eine Dünnschliffanalyse zwecks Erfassung der Korngrößenverteilung in den verschiedenen Ausgangskarbonaten gemacht. Dabei wurde eine eher für die Rauchgasentschwefelung positive Verteilung im Ausgangskarbonat des Problemwäschers festgestellt.

Als nächstes wurde eine Hauptelementanalyse (Ca, Mg, Fe, Si, Al, Na, K, S, Cl) mittels Röntgenfluoreszenzmethode durchgeführt. Hier konnten die Qualitätskriterien der Betreiber hinsichtlich  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$ -Gehalt verifiziert und keine wesentlichen Unterschiede, die die schwankenden Restkarbonatgehalte erklären, in den Ausgangskarbonaten erfasst werden.

Weiters wurde eine thermogravimetrische Untersuchung an den Proben angewandt. Dabei wurde eine zögerliche Entgasung des Restkarbonats in den Proben des Problemwäschers, die auf eine besondere Variante des Restkarbonats hindeutet, gemessen. Im Zuge dessen wurde eine Differential-Thermo-Analyse durchgeführt. Hierbei konnte ein vermehrtes Auftreten von Schichtsilikaten, die eine Rolle für den Prozess spielen, in den Proben des Problemwäschers erfasst werden. Als nächstes wurde die Rasterelektronenmikroskopie zur Charakterisierung der Proben angewandt. Das Restkarbonat tritt im Problemrauchgaswäscher zu 80 Vol.% in Form von Agglomeraten, gemeinsam mit Glimmern, Tonmineralen und dolomitischen Körnern und untergeordnet als korrodierte Körner, auf. Im Gegensatz dazu tritt in den zwei weiteren Wäschern das Restkarbonat nur in isolierten Körnern 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 auch 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  $^{13}\text{C}$ -Werten innerhalb der analytischen Genauigkeit überein. Die  $^{18}\text{O}$ -Werte des Restkarbonats sind gegenüber den  $^{18}\text{O}$ -Werten des Ausgangskalkes leicht erhöht. Die Übereinstimmung der Kohlenstoffisotopenwerte von Ausgangskalk und Restkarbonat lässt die Vermutung zu, dass das 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, Co, Ni, Sr, Pb, Zn, Cd) mittels ICP-MS analysiert. Das Spurenelementmuster von Ausgangskalk, Gips und Restkarbonat zeigt 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 in Vojany, 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.