

Diplomarbeit

Einfluss der Kalksteinqualität auf das Betriebsverhalten einer Rauchgasentschwefelungsanlage

erstellt für

Austrian Energy & Environment AG

Vorgelegt von:

Bernhard Ludwig

0235012

Betreuer/Gutachter:

aO.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.techn. Christian Weiß

Leoben, 16. März 2009

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Kurzfassung

Einfluss der Kalksteinqualität auf das Betriebsverhalten einer Rauchgasentschwefelungsanlage

Das nasse Kalksteinverfahren ist eines der Standardverfahren zur Reinigung SO₂-belasteter Abgase aus der Industrie. Um Betriebs- bzw. auch Kapitalkosten zu senken, ist ein ständiger Forschungsbedarf gegeben. Von besonderem Interesse hierbei sind die Erhöhung des Abscheidegrades und auch die Qualität des gewonnenen Gipses. Das zur Verwendung kommende Absorptionsmittel ist ein die oben angesprochenen Zielgrößen stark beeinflussender Faktor.

Es wurden Versuche mit Kreide, gelöschtem Kalk und Kalksteinen verschiedener Reinheit und Feinheit durchgeführt. Dabei zeigte sich eine große Streuung der erzielten Ergebnisse. Die Kalksteinlösung und die damit verbundene Verfügbarkeit der Ca²⁺-Ionen spielt für die Leistung der Rauchgasentschwefelung eine entscheidende Rolle. Als die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Kalksteinlösung wurden in zahlreichen Studien der pH-Wert der Lösung, die Temperatur, die Art des Minerals das die Kalziumionen zur Verfügung stellt, die CO₂-Konzentration im Abgas sowie überhaupt die Konzentration verschiedener Ionen in der Lösung und die Korngrößenverteilung des Kalksteins identifiziert.

Im Zuge dieser Arbeit wurden die Einflussgrößen Korngrößenverteilung, der Kalksteinreinheit und Art des die Ca²⁺-Ionen zur Verfügung stellenden Minerals untersucht. Es zeigte sich, dass sich die feinen Partikel schneller und besser lösten als die wesentlich gröberen. Des Weiteren konnten mit dem gelöschten Kalk wesentlich höhere Abscheidegrade erzielt werden und auch die diesbezügliche Leistung der Kreide war besser als die der anderen Kalksteine.

Abstract

Influence of limestone quality on the performance of a flue gas desulphurization plant

The wet limestone process is one of the standard processes for the cleaning of SO₂ containing flue gases in industry. In order to reduce capital and operating costs an increasing separation efficiency and the quality of the gypsum are very important. The absorbent material has great influence on the above-mentioned criteria.

Experiments with chalkstone, calcium hydroxide and limestones of different purity and grain size have been performed. Results differ in a wide range. Limestone dissolution and therefore Ca²⁺ availability influence the performance of the flue gas desulphurization. The fundamental influencing factors on the limestone dissolution are pH, the absorbent material, CO₂ concentration in the flue gas, the concentration of different ions in the slurry and the particle size distribution of the limestone.

This study deals with the influence of particle size distribution and the different absorbent materials. Results show that finer particles dissolve faster than the coarser ones. In addition the separation efficiency was way better with calcium hydroxide and also chalkstone did show a better desulphurization performance compared to standard quality limestone.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	4
1.1 Problemstellung.....	5
1.2 Zielsetzung.....	5
2 THEORIETEIL	6
2.1 Literaturstudie zur Kalksteinlösung.....	6
2.1.1 Gleichgewichtsbedingungen bei der Kalksteinlösung [1]	6
2.1.2 Bestimmende Mechanismen der Kalksteinlösung.....	8
2.1.2.1 Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Kalksteinlösung.....	9
2.1.2.2 Einfluss der Korngrößenverteilung	12
Kalksteinzusammensetzung	14
2.2 Literaturstudie zur SO ₂ -Absorption	17
2.2.1 Einfluss der Korngrößenverteilung.....	17
2.2.2 Einfluss anorganischer Additive.....	18
2.2.2.1 Sulfit.....	18
2.2.3 Einfluss des Sumpf-pHs	19
3 METHODENABSCHNITT	20
3.1 Beschreibung der Versuchsanlage.....	20
3.2 Beschreibung des Versuchsablaufs	23
3.2.1 Versuchsparameter	23
3.2.2 Berechnung des Kalksteinbedarfs	24
3.2.3 Anfahren.....	26
3.2.4 Ablauf der pH-geregelten Versuche.....	27
3.2.5 Ablauf der stöchiometrischen Versuche.....	29
3.2.6 Probenahmeprozedur.....	31
3.2.7 Herunterfahren	32
3.3 Vorbereitung der Absorptionsmittel	33
4 VERSUCHSPROGRAMM	37
4.1 Spezifikation der Absorptionsmittel	38



4.2	Die unterschiedlichen Absorptionsmittel.....	38
4.2.1	Kreide.....	38
4.2.2	Kalkstein.....	38
4.2.3	Gelöschter Kalk.....	39
4.3	Beschreibung der Absorptionsmittel.....	39
4.3.1	Absorptionsmittel 94G1.....	39
4.3.2	Absorptionsmittel 98G2.....	40
4.3.3	Absorptionsmittel 94F1.....	40
4.3.4	Absorptionsmittel 94F2.....	41
4.3.5	Absorptionsmittel K1.....	41
4.3.6	Absorptionsmittel K2.....	42
4.3.7	Absorptionsmittel WK1.....	42
4.3.8	Absorptionsmittel WK2.....	43
4.3.9	Absorptionsmittel RR1.....	43
4.3.10	Absorptionsmittel RR2.....	44
4.3.11	Absorptionsmittel MG1.....	44
4.3.12	Absorptionsmittel MG2.....	45
4.3.13	Absorptionsmittel GF451.....	45
4.3.14	Absorptionsmittel GF452.....	46
5	AUSWERTUNG.....	48
5.1	Restkarbonat.....	48
5.1.1	Restkarbonat der pH-geregelten Versuche.....	48
5.1.2	Restkarbonat der stöchiometrischen Versuche.....	50
5.2	Abscheidegrad.....	54
5.2.1	Auswahl des Betrachtungszeitraumes.....	54
5.2.2	Abscheidegrade der pH-geregelten Versuche.....	58
5.2.3	Abscheidegrade der stöchiometrischen Versuche.....	63
5.2.3.1	Zusammenhang von Abscheidegrad und pH.....	65
5.3	Regelbarkeit der Versuche und pH-Verlauf.....	67
5.3.1	Betrachtung der pH-geregelten Versuche.....	67
5.3.2	Betrachtung der stöchiometrischen Versuche.....	70
5.4	Reaktivität der Absorptionsmittel.....	71
6	ZUSAMMENFASSUNG.....	73



7 VERZEICHNISSE	75
7.1 Literatur	75
7.2 Abkürzungsverzeichnis.....	77
7.3 Verzeichnis der chemischen Formelzeichen	79
7.4 Tabellen.....	80
7.5 Abbildungen	81
ANHANG	I



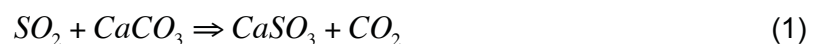
1 Einleitung

Die Verbrennung von fossilen Brennstoffen in Kraftwerken ist aufgrund des Schwefelgehaltes des Brennstoffes, der bei Braunkohle bis zu 3 % betragen kann, mit der Emission von Schwefeloxiden verbunden. Auch bei der Müllverbrennung kommt es zur Emission von Schwefelverbindungen. Diese Schwefelverbindungen können größtenteils mittels der Rauchgasentschwefelung aus dem Abgas entfernt werden.

Es gibt mehr als hundert verschiedene Verfahren zur Rauchgasentschwefelung, die als Endprodukt Gips oder Ammoniumsulfat liefern.

Prinzipiell kann zwischen regenerativen und nicht regenerativen Verfahren unterschieden werden. Das vor allem in Raffinerien angewandte Wellmann-Lord-Verfahren ist das am weitesten verbreitete regenerative Verfahren. In Kraftwerken wird allerdings den nichtregenerativen Verfahren, und hier besonders der Nasswäsche, der Vorzug gegeben. Dabei wird das ungereinigte Rauchgas in einem Absorberturm mit Kalksteinsuspension besprüht und das Schwefeldioxid absorbiert. Als Absorptionsmittel kann Kalkstein oder auch Kalziumhydroxid, also gelöschter Kalk, verwendet werden.

Das absorbierte SO_2 reagiert mit den Ca^{2+} -Ionen in der Lösung zum CaSO_3 weiter, welches in weiterer Folge zum CaSO_4 oxidiert wird. Die dazugehörigen Reaktionen können wie folgt angeschrieben werden:



Der entstehende Gips kann für Gipswandbauplatten, für Gipskartonplatten für den Trockenbau, als Grundstoff für verschiedene Putze und Trockenestriche, als Grundierung und Füllmittel sowie in der Medizin für Gipsverbände verwendet werden. Es entsteht also ein Produkt, für das es einen Markt gibt und für das ein Preis erzielt werden kann. Dadurch ist auch eine gewisse Qualität zu gewährleisten. Das Absorptionsmittel hat hierbei sowohl auf die Gipskristallbildung als auch auf den Weißheitsgrad Einfluss.

Es liegt viel Literatur zum Thema der Rauchgasentschwefelung vor. Dabei wurden vor allem die Betriebsbedingungen bezüglich der Kalksteinlösung und der Absorption des SO_2 optimiert. Allerdings stellen diese Arbeiten meist nicht den direkten Zusammenhang zur Abscheideleistung dar, da die Versuche oft nicht an Versuchsanlagen sondern im Labormaßstab durchgeführt wurden.



1.1 Problemstellung

Die Rauchgasentschwefelung ist durch den Bedarf an frischem Kalkstein und auch der Entsorgung der anfallenden Abfälle mit Kosten verbunden. Wie in jedem Bereich wird natürlich auch in diesem an der Minimierung der Kosten gearbeitet.

Schon bei der Anschaffung des Absorptionsmittels gibt es Preisunterschiede. Das wesentlich reaktivere Kalziumhydroxid ist zum Beispiel teurer als ein Standardkalkstein. Und auch bei den Kalksteinen gibt es Preisdifferenzen, vor allem auch aufgrund der unterschiedlichen Aufbereitung. So muss bei einem Kalkstein, der feiner aufgemahlen wird, mehr Energie in die Aufbereitung gesteckt werden, als bei einem der als Produkt gröber vorliegt. Dadurch ergeben sich auch unterschiedliche Produktionskosten und somit auch Preise für das Produkt. Des Weiteren kann ein Produkt, das weniger Verunreinigungen enthält, durchaus auch teurer sein, als eines mit einer geringeren Reinheit.

Allerdings haben die Reaktivität, die Reinheit als auch die Korngrößenverteilung des Absorptionsmittels einen Einfluss auf die Betriebsbedingungen einer Rauchgasentschwefelungsanlage. So können die erzielbaren Abscheidegrade, die einzusetzende Menge Absorptionsmittel wie auch die Regelbarkeit der Anlage stark beeinflusst werden.

Die Leistung der Anlage wie auch die Betriebskosten können also in Abhängigkeit der Art, der Reinheit und der Feinheit des Absorptionsmittels stark variieren.

1.2 Zielsetzung

Im Zuge dieser Arbeit sollen die Einflüsse der Art und der Reinheit und Feinheit des Absorptionsmittels auf die Betriebsbedingungen und da vor allem auf den Abscheidegrad, einer Rauchgasentschwefelungsanlage untersucht werden.

Dafür wurden folgende Schritte durchgeführt:

- Durchführung einer Literaturstudie um die wesentlichen Einflussgrößen zu erfassen und abschätzen zu können, mit welchen Ergebnissen zu rechnen wäre,
- Durchführung der Versuche an einem Versuchswäscher mit den unterschiedlichen Absorptionsmitteln,
- Darstellung des Einflusses der Beschaffenheit des Absorptionsmittels auf die Rauchgasentschwefelung und direkter Vergleich der Absorptionsmittel untereinander und
- Verknüpfung der gewonnen Erkenntnisse mit den aus der Literatur vorhandenen Daten.



2 Theorieteil

In diesem Kapitel soll mittels einer Literaturrecherche die für die Arbeit grundlegende Theorie erarbeitet werden. Dabei wird auf die Kalksteinlösung und auf die SO_2 -Absorption eingegangen und die wesentlichen Einflussfaktoren auf diese beiden Prozesse diskutiert. Es gibt eine Vielzahl an Quellen und auch zahlreiche Einflussfaktoren. Ziel des Theorieteils ist es, zuerst einen guten Überblick über den zugrunde liegenden Chemismus zu schaffen und anschließend die für diese Arbeit relevanten Einflussfaktoren detailliert zu betrachten. Vor allem sollen auch Ergebnisse von Versuchen, bei denen ähnliches wie in dieser Arbeit untersucht wurde, dargestellt werden, um in weiterer Folge bei der Auswertung und Interpretation der eigenen Daten darauf Bezug nehmen zu können.

2.1 Literaturstudie zur Kalksteinlösung

Bei der Rauchgasentschwefelung wird der Kalkstein in Wasser gelöst und formt Ca^{2+} - und CO_3^{2-} -Ionen. Die CO_3^{2-} -Ionen bilden, abhängig vom pH, CO_2 (g) und werden in die Gasphase desorbiert. Die Dispersion mit den Ionen wird als Absorbent im Sprühwäscher mit dem Rauchgas in Kontakt gebracht. Dabei wird das SO_2 absorbiert und formt mit den gelösten Ca^{2+} -Ionen CaSO_3 das in weiterer Folge entweder durch Einblasen von Oxidationsluft (erzwungene Oxidation) oder durch Sauerstoff aus dem Rauchgas (natürliche Oxidation) zum CaSO_4 aufoxidiert wird. Die dem zugrunde liegende Gesamtreaktion ist nachfolgend angeführt:



Da die Menge an gelöstem Kalkstein die Absorptionskapazität der Lösung im Wäscher bestimmt, ist sie daher für die Leistung des Rauchgasentschwefelungssystems von großer Bedeutung. Die Kalksteinlösung beeinflusst nicht nur die notwendige Verweilzeit im Sumpf sondern auch die Stoffübergangsrate des SO_2 (g) im Wäscher.

Als die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Kalksteinlösung wurden in zahlreichen Studien der pH der Lösung, die Temperatur, die Art des Minerals das die Kalziumionen zur Verfügung stellt, die CO_2 -Konzentration im Abgas sowie überhaupt die Konzentration verschiedener Ionen in der Lösung und die Korngrößenverteilung des Kalksteins identifiziert.

Im Folgenden sollen die Lösung allgemein, im speziellen für den Kalkstein und die verschiedenen angesprochenen Einflussfaktoren diskutiert werden.

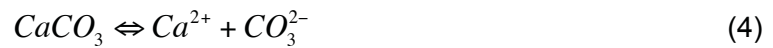
2.1.1 Gleichgewichtsbedingungen bei der Kalksteinlösung [1]

Die Zusammensetzung der Lösung bei der Kalksteinlösung in einem gerührten Kessel kann entweder als offenes oder geschlossenes System betrachtet werden und mit einer Reihe fundamentaler Gleichungen beschrieben werden. So ein System beinhaltet zum Beispiel die Beziehungen zwischen den Gleichgewichtskonstanten, die Elektroneutralitätsbedingung,



Gas – flüssig Gleichgewichte für das offene System bzw. einfache Bilanzen auf atomarer Ebene. Die in dem System vorkommenden und damit relevanten Spezies sind $\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , Ca^{2+} , und generell die Additive, die als H_2A , HA^- und A^{2-} angegeben sind, aber für diese Arbeit nicht von Bedeutung sind.

Kalkstein (CaCO_3) löst sich in Wasser (H_2O) und formt Kalzium- (Ca^{2+}) und Karbonationen (CO_3^{2-}):



$$K_{\text{CaCO}_3} = \gamma \text{Ca}^{2+} * [\text{Ca}^{2+}] * \gamma \text{CO}_3^{2-} * [\text{CO}_3^{2-}] \quad (5)$$

Die CO_3^{2-} Ionen reagieren mit H^+ und formen Bikarbonate:



$$K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{\gamma \text{H}^+ * [\text{H}^+] * \gamma \text{CO}_3^{2-} * [\text{CO}_3^{2-}]}{\gamma \text{HCO}_3^- * [\text{HCO}_3^-]} \quad (7)$$

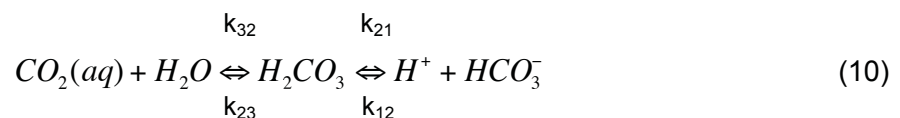
Das Wasser dissoziiert nach:



$$K_w = \gamma \text{H}^+ * [\text{H}^+] * \gamma \text{OH}^- * [\text{OH}^-] \quad (9)$$

Bei der Betrachtung der Kalksteinlösung als offenes System ist das Wasser in ständigem Kontakt mit der Luft bzw. mit $\text{CO}_2(\text{g})$, wodurch dessen Partialdruck konstant und unabhängig von der im Wasser absorbierten Menge Gas ist. Der Partialdruck von $\text{CO}_2(\text{g})$ in der Luft beträgt in etwa 0.0003 bar, im Rauchgas eines kohlebefeuerten Kraftwerkes ist er bei etwa 0.14 bar.

Die Verteilung des $\text{CO}_2(\text{g})$ zwischen der Gas- und der Wasserphase ist vom Henry Gesetz abhängig. Die errechnete Menge $\text{CO}_2(\text{aq})$ steht mit den Spezies H^+ and HCO_3^- der Lösung in direktem Gleichgewicht.



$$K_{\text{CO}_2} = \frac{\gamma \text{H}^+ * [\text{H}^+] * \gamma \text{HCO}_3^- * [\text{HCO}_3^-]}{\gamma \text{CO}_2(\text{aq}) * [\text{CO}_2(\text{aq})]} \quad (11)$$

Wenn der Massenaustausch mit dem umgebenden Gas nicht stattfinden kann, so spricht man von einem geschlossenen System. Angenommen, man betrachtet ein Karbonatsystem, das im Gleichgewicht mit einer Gasphase steht und in dem sich eine gewisse Menge an



Karbonatspezies befindet. Wenn dann das System geschlossen wird und die Bedingungen wie pH oder Temperatur geändert werden, bleibt die gesamt vorhandene Kohlenstoffmenge (C_{tot}) konstant, aber die Verteilung unter den einzelnen Spezies wird sich ändern.

$$[H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = C_{\text{tot}} = \text{konst.} \quad (12)$$

wobei

$$[H_2CO_3^*] = [CO_2(aq)] + [\text{echtes } H_2CO_3] \quad (13)$$

Der Prozess der Kalksteinlösung wird leicht von löslichen Ionen beeinflusst. Einige dieser Ionen, wie zum Beispiel Cl^- und Ca^{2+} , kommen typischerweise in einem Rauchgasentschwefelungssystem vor. Die dazugehörigen Gleichgewichte für die einzelnen Ionen würden hier den Rahmen sprengen, die für diese Arbeit wichtigen Ionen werden in der Folge noch genauer diskutiert.

2.1.2 Bestimmende Mechanismen der Kalksteinlösung

Prinzipiell wird zwischen diffusions- und reaktionskontrollierten Mechanismen unterschieden. Das heißt, die Reaktionen werden entweder durch einen Transportschritt (Diffusion) oder durch eine Oberflächenreaktion bestimmt. Eine Reaktion kann nur so schnell ablaufen, wie der langsamste Schritt abläuft. Wenn der Diffusionsschritt viel länger dauert und die Geschwindigkeit der Reaktion limitiert, spricht man von einem diffusionskontrollierten Mechanismus. Sind allerdings die Reaktionen an der Oberfläche langsamer als der Transport von der Oberfläche weg, so ist der Mechanismus reaktionskontrolliert.

Laut einem von Morse und Arvidson [2] ausgearbeiteten Konzept können heterogene Reaktionen an festen Oberflächen in eine Reihe von chemischen und physikalischen Prozessen untergliedert werden. Für die Auflösung wären dies:

1. Diffusion der Reaktanten durch die Lösung zur Oberfläche des Feststoffes
2. Adsorption der Reaktanten an der Oberfläche
3. Migration der Reaktanten an der Oberfläche zur active site
4. Chemische Reaktion der adsorbierten Reaktanten und des Feststoffes
5. Migration der Produkte weg vom Ort der Reaktion
6. Desorption der Produkte in die Lösung
7. Diffusion der Produkte von der Oberfläche in die Bulklösung.

Der langsamste Schritt bestimmt die Geschwindigkeit der Reaktion. Wenn entweder Schritt 1 oder 7 der oben angeführten der langsamste ist, so ist die Reaktion diffusionskontrolliert. Von einer reaktionskontrollierten Auflösung spricht man, wenn einer der Schritte 2 - 6 die Geschwindigkeit limitiert.

Im Fall der Kalksteinlösung berichten mehrere Autoren [3, 4, 5], dass im pH-Bereich < 4 die



Oberflächenreaktion schnell abläuft und die Auflösung diffusionskontrolliert ist. Im pH-Bereich von pH 5 bis pH 7 können laut diesen Quellen beide Varianten auftreten während im pH-Bereich darüber eher die Oberflächenreaktionen limitierend wirken. Abbildung 1 zeigt den bereits erwähnten diffusionskontrollierten Bereich bei pH < 4 bzw. 5. Mit steigendem pH wird der Einfluss der Oberflächenreaktionen auf die Kinetik des Gesamtprozesses größer.

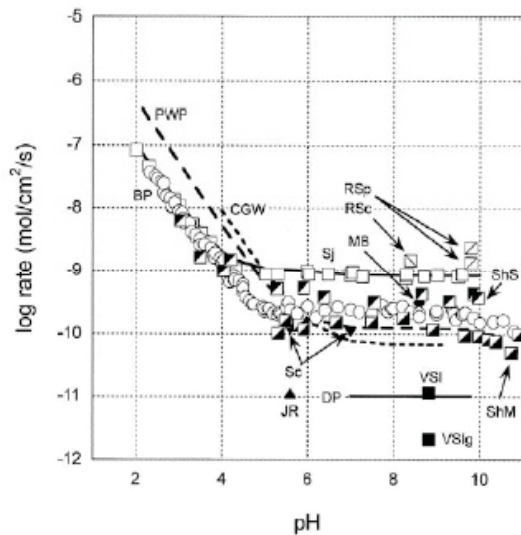


Abbildung 1: Veröffentlichte Auflösungsdaten des Kalzits Sj = Sjöberg (1978); RSp = Rickard und Sjöberg (1983), Auflösungsdaten in 0.7 mol/l und 0.1 mol/l KCl; RSc = Rickard und Sjöberg (1983), rotierende Scheibe Auflösungsrate in 0.7 mol/l KCl; PWP = Plummer et al. (1978); CGW = Chou et al. (1989); BP = Busenberg und Plummer (1986); MB = MacInnis und Brantley (1992); Sc = Schott et al. (1989); ShM = Shiraki et al. (2000), unter Verwendung der AFM Methode; ShS = Shiraki et al. (2000); JR = Jordan und Rammensee (1988); VSI und Vsig = Arvidson et al. (2003), [6]

2.1.2.1 Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Kalksteinlösung

Prinzipiell werden bei Laborversuchen, bei denen versucht wird die Kalksteinlösung, wie sie in einer Rauchgasentschwefelungsanlage abläuft, abzubilden, die Laborbedingungen den üblichen Betriebsbedingungen angepasst. Im Wäscher wird der pH der Lösung durch Zudosierung frischer Kalkmilch in einem Bereich von 4 - 6 gehalten. Typischerweise herrschen Temperaturen von ca. 55 °C. Diese Parameter beruhen auf umfassenden Versuchen zur Optimierung der Kalksteinlösung. Denn während die Wahl der Rührergeschwindigkeit nur einen geringen Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit hat [5], ist die Lösung von Kalksteinen in aquatischen Systemen stark von pH und Temperatur abhängig. Dewi [1] reiht die Einflussfaktoren auf die Auflösungsgeschwindigkeit mit pH-Änderung > Temperatur > Rührergeschwindigkeit.

So zeigen Versuche von Chan und Rochelle [3], dass die Auflösungsrate des Kalksteins um einen Faktor zwischen 1,6 und 1,8 steigt, wenn die Temperatur von 25 °C auf 55 °C erhöht wird. Bei einem pH > 6 wird die Kalksteinlösung von der Diffusion der OH⁻- und HCO₃⁻-Ionen



von der Feststoffoberfläche kontrolliert. Dieses Gleichgewicht verändert sich stark mit der Temperatur. Deshalb steigt die Auflösungsrate in diesem pH Bereich bei der gleichen Temperaturerhöhung (25 auf 55 °C) um einen Faktor 3. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass auch bei den im Zuge dieser Diplomarbeit durchgeführten Versuchen auffällig war, dass während der Aufheizphase des Sumpfes der pH schlechter regelbar und der Abscheidegrad geringer als im späteren Verlauf war.

In derselben Versuchsreihe wurde auch der Einfluss des pHs untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Auflösungsrate um einen Faktor 6,7 mit Erhöhung des pHs von 4,0 auf 5,0 sank. Auch die Ergebnisse von Meserole et al. [5] zeigen, dass in einer Umgebung niedrigen pHs die Kalksteinlösung schneller abläuft. Die angesprochenen Ergebnisse der Versuche von Chan und Rochelle sind in Abbildung 2 graphisch dargestellt.

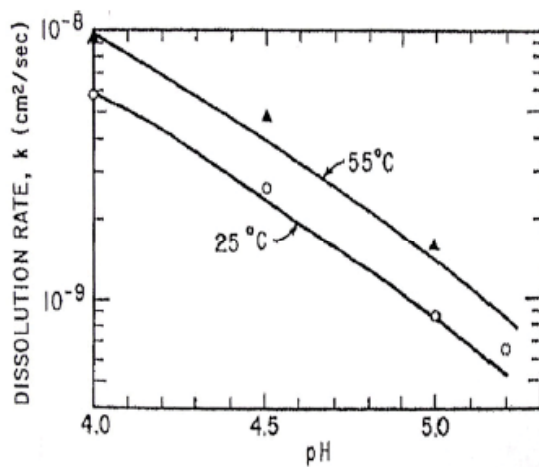


Abbildung 2: Einfluss der Temperatur und des pHs bei der CaCO_3 -Auflösung bei Einblasen von $\text{CO}_2(\text{g})$ in 0,1 M CaCl_2 [3]

Laut Dewi [1] ist die Auflösungsgeschwindigkeit umso schneller und wird die Sättigung des Systems umso früher erreicht, je niedriger der pH ist. Die von ihr gemessenen Ergebnisse des Einflusses von pH und Temperatur auf die Auflösungsgeschwindigkeit sind in Abbildung 3 dargestellt.

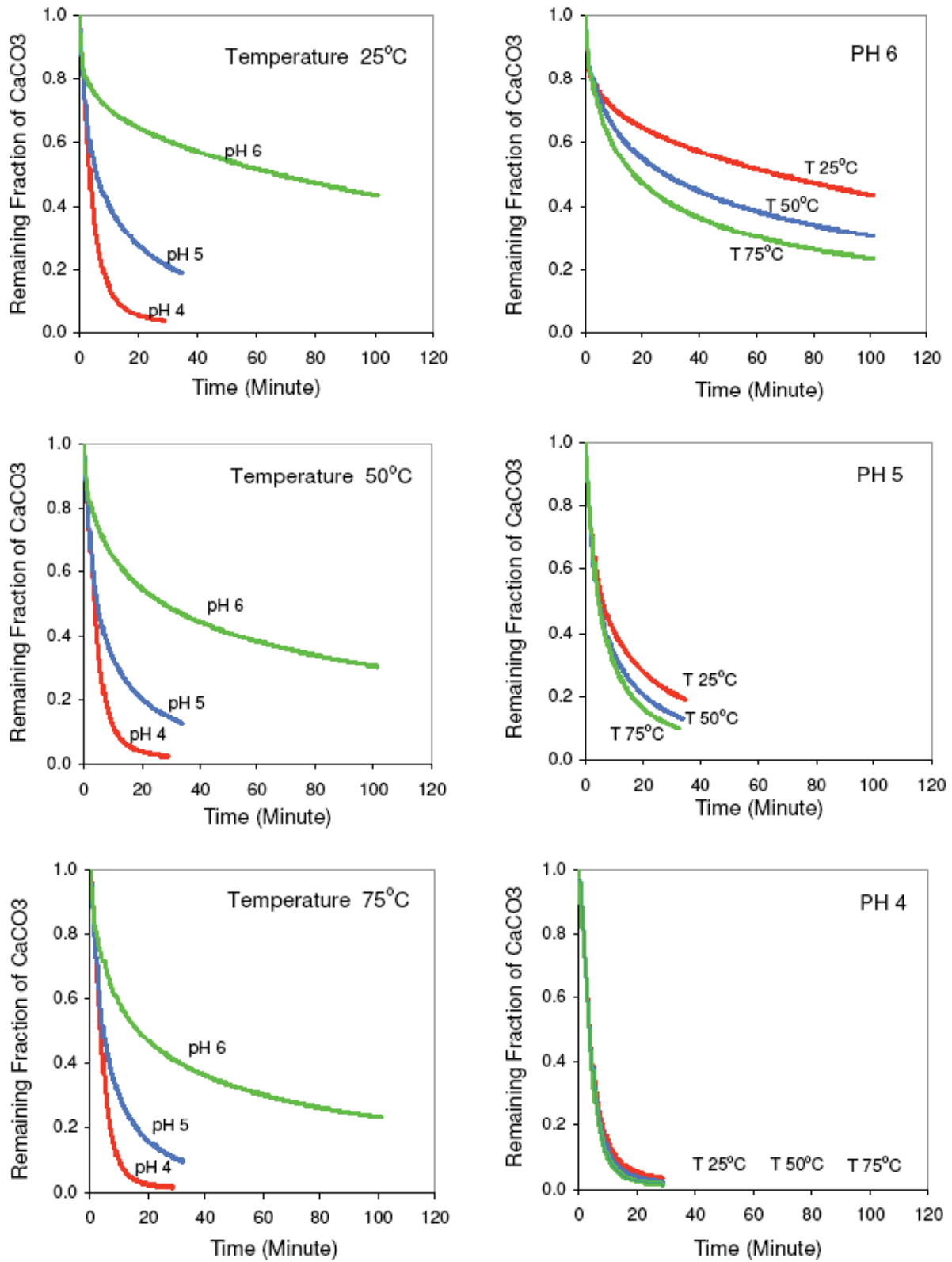


Abbildung 3: Einfluss des pHs auf die Auflösungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen (linke Spalte) und Zusammenhang Temperatur und Auflösungsgeschwindigkeit bei verschiedenen pH-Werten (rechte Spalte) [1]



Von besonderem Interesse für diese Arbeit ist der Einfluss der Korngrößenverteilung und auch jener der Kalksteinzusammensetzung auf die Kalksteinlösung. Aus diesem Grund soll auf diese auch genauer eingegangen werden.

2.1.2.2 Einfluss der Korngrößenverteilung

Zum Einfluss der Korngrößenverteilung auf die Kalksteinlösung liegen verschiedene Ergebnisse vor. Während Shin-Min et al. [4] als auch Stergarsek et al. [7] davon berichten, dass die Lösungsratenkonstante unabhängig von der Korngröße sei, widersprechen dem die Ergebnisse anderer Untersuchungen.

So sprechen Hunek und Gal. [8] davon, dass sich zuerst die feinen Partikel lösen, dabei der Anteil der säureunlöslichen ungelösten Partikel steigt und auch die Korngrößenverteilung leicht gröber wird (vgl. Abbildung 4).

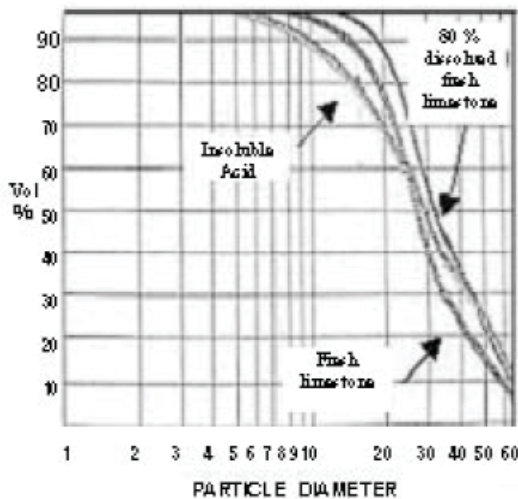


Abbildung 4: Änderung der Korngrößenverteilung während der Kalksteinlösung [8]

Auch Chan kommt zu dem Ergebnis, dass die Korngrößenverteilung und die Kalksteinzusammensetzung die Auflösung bestimmen [9]. Der dabei gefundene Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Auflösungsrate ist in Abbildung 5 dargestellt.

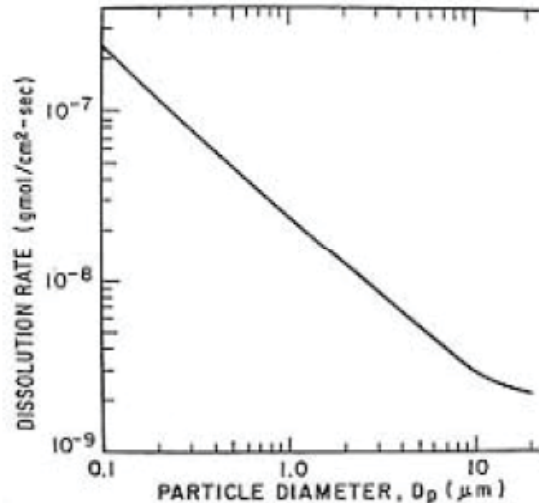


Abbildung 5: Effekt des Partikeldurchmessers auf die Auflösungsrate bei pH 5, 0,01 M Ca²⁺, 1 atm pCO₂ (g) [9]

Versuche von Dewi [1] mit Kalksteinen verschiedener Korngrößenverteilungen zeigten, dass bei pH 4 die Zeit, bis 50 % des Kalksteins gelöst sind, für alle Proben annähernd gleich ist und auch die Auflösungsgeschwindigkeiten sehr ähnlich sind. Offensichtlich hat bei diesem pH die Partikelgröße keinen Einfluss. Bei pH 5 und pH 6 allerdings werden Unterschiede merklich. So waren bei den feineren Proben früher 50 % gelöst und auch die Auflösungsgeschwindigkeiten schneller.

Abbildung 6 zeigt den Verlauf der Auflösungsgeschwindigkeit über die Zeit für verschiedene Proben. Dabei ist der Kalkstein OMC 15 an und für sich gröber als die Probe CaCO₃ 99 %. Jedoch hat die Probe OMC 15 im Gegensatz zu CaCO₃ 99 % einen 20 % Anteil an Partikeln zwischen 1,1 und 2,8 μm. In den ersten Minuten ist die Auflösungsgeschwindigkeit von OMC 15 so lange höher, bis die angesprochenen feinen Partikel gelöst sind, dann verschiebt sich die Korngrößenverteilung und die Auflösungsgeschwindigkeit sinkt unter jene der Probe CaCO₃ 99 %. Daraus lässt sich ablesen, dass sich am Anfang des Auflösungsprozesses die feineren Partikel lösen.

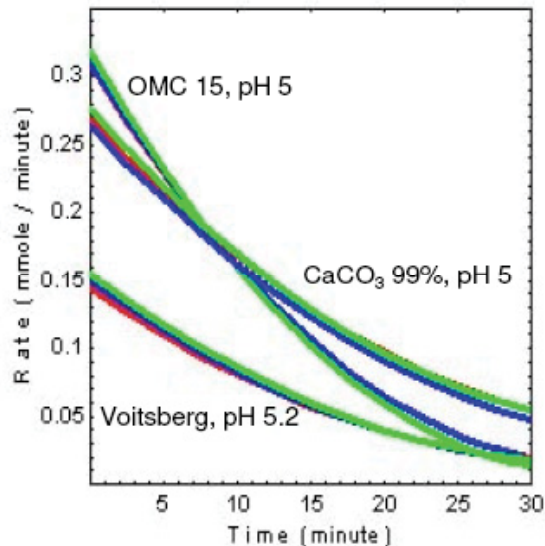


Abbildung 6: Auflösungsgeschwindigkeit des CaCO₃ über der Zeit bei 55 °C [1]

Chung-Shih et. al. [10] untersuchte den Einfluss der Korngrößenverteilung und der Art des Kalksteins auf die SO₂-Wäscherleistung. Dabei wurden vier verschiedene Kalksteine so gemahlen, dass von jedem Proben in mehreren verschiedenen Korngrößenverteilungen vorlagen. Es stellte sich heraus, dass die feineren Partikeln nicht nur eine höhere Reaktivität aufwiesen, sondern auch der Kalksteinverbrauch geringer war. Allerdings zeigte sich auch, dass dieser Effekt limitiert ist, denn ab einem gewissen Punkt brachte das weitere Aufmahlen kein nennenswert verbessertes Ergebnis mehr.

Es bestehen also durchaus widersprüchliche Ergebnisse bezüglich des Einflusses der Korngrößenverteilung auf die Kalksteinlösung. Hierbei ist vor allem anzumerken, dass bei einem Vergleich darauf zu achten ist, dass die Auflösungsrate nicht immer auf dieselbe Größe bezogen wurde. So können Ergebnisse die sich auf die Masse des gelösten CaCO₃ beziehen nur bedingt mit Ergebnissen, die sich auf die gelöste Oberfläche in [cm²/s] beziehen, verglichen werden.

Kalksteinzusammensetzung

Versuche von Shin-Min et al. [4] zeigen, dass eine Abhängigkeit der Zeit, die es dauert, bis ein gewisser Anteil eines Kalksteins gelöst ist, von der Art des Kalksteins besteht, da eine Proportionalität zwischen der notwendigen Zeit und der molaren Konzentration von CaCO₃ und MgCO₃ im Kalkstein und der ursprünglichen Korngrößenverteilung nachgewiesen werden konnte.

2.1.2.2.1 Sulfit

Sulfit kann je nach vorliegender Konzentration und pH der Lösung die Auflösung des Kalksteins verbessern oder hemmen. So wirkt es bei niedriger Konzentration als Puffer und



verbessert die Auflösung. Bei Konzentrationen über 1 mM jedoch wirkt es als Inhibitor (vgl. Abbildung 7).

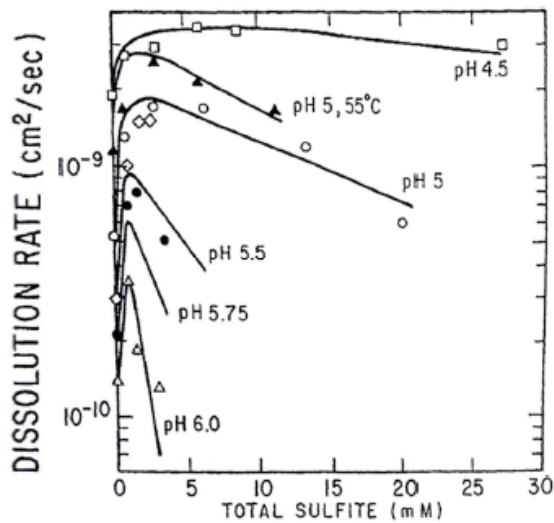


Abbildung 7: Effekt des Sulfits bei Einblasen von N_2 und $55\text{ }^\circ\text{C}$ [3]

Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen dem Bereich der Sulfit-Konzentrationen, die die Kalksteinlösung hemmen, und der Löslichkeit von CaSO_3 Feststoffen in Lösungen mit höherem pH-Wert. Bei niedrigeren pH-Werten ist der Effekt auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Kalksteins nicht so signifikant, bis die Löslichkeitsgrenze des CaSO_3 in der Lösung erreicht wird.

Dieser Effekt des Verbesserns oder Blockierens kann als Änderung des Gleichgewichtes an der Oberfläche des Kalksteins modelliert werden. So wird die Gleichgewichtskonzentration des CaCO_3 [CaCO_3°] bei steigender [CaSO_3] reduziert. Die maximalen Auflösungsgeschwindigkeiten bei den verschiedenen pH-Werten hängen mit der Löslichkeit des CaSO_3 zusammen und verschieben sich zu höheren Sulfit-Konzentrationen bei niedrigerem pH. Dieser Trend setzt sich ungebrochen auch bei Erhöhung des Acetat-Puffers durch. Das Sulfit beeinflusst also das Oberflächengleichgewicht, nicht die Oberflächenkinetik.

Gerade bei SO_2 -Wäschern in der Industrie, bei denen CaCO_3 zur Produktion von CaSO_3 -Feststoffen verwendet wird, spielt das Sulfit eine große Rolle. Wenn Mg^{2+} -Ionen oder gelöste Eisenionen, die beide als Inhibitoren der CaSO_3 -Kristallisation wirken, vorliegen, steigt folglich die Konzentration von CaSO_3 . Dies wiederum blockiert die CaCO_3 -Lösung. Bei starker Übersättigung von CaSO_3 kann an der Oberfläche der CaCO_3 -Partikel so genanntes irreversibles Blinding auftreten. [3]

Beim Blinding lagern sich Substanzen an der Oberfläche der Kalksteinpartikel als dünner Film ab und verlangsamen oder verhindern überhaupt die Auflösung des Kalksteins [11].

Auch Jarvis et al. [12] beobachteten den Einfluss des Sulfits auf die



Auflösungsgeschwindigkeit des Kalksteins. Nach deren Ergebnissen lösen sich Partikel derselben Größe unterschiedlich schnell, je nachdem wie lange sie schon im System sind. Dieser Effekt wird hier „aging“ genannt und ist abhängig von der Art des Kalksteins, ist aber nur signifikant wenn Sulfid in der Lösung vorhanden ist.

2.1.2.2 Metallionen

Prinzipiell blockieren Metallionen die Kalksteinlösung analog der Inhibition der Sulfate [3]. So sind Metallkarbonate recht unlösliche Salze die eine Adsorptionsschicht an der Oberfläche des Kalzits bilden können. [1]

Morse und Arvidson [2] berichten davon, dass selbst bei mikromolaren Konzentrationen der Metalle die Reaktionsrate sank. Im Zuge ihrer Arbeit reiheten sie die Metalle nach der Schwere ihrer blockierenden Wirkung: Ni > Cu > Mn > Co.

Bei Konzentrationen von maximal 5 ppm beeinflussen Spurenmetalle wie Fe^{2+} , Fe^{3+} oder Mn^{2+} allerdings die Auflösungsgeschwindigkeit noch nicht. Die Anwesenheit von Aluminiumfluorid (AlF_3) allerdings führt zu einer signifikanten Reduktion der Lösungsrate. [12]

Da im Zuge dieser Arbeit auch Versuche durchgeführt wurden, bei denen der Magnesiumanteil im Kalkstein künstlich erhöht wurde, ist hier der Einfluss von Mg^{2+} -Ionen von besonderem Interesse. Bei den Versuchen von Alkattan et al [13] zeigte sich keine Beeinflussung der Auflösungsgeschwindigkeit von Kalzit in der Gegenwart von gelöstem MgCl_2 bei pH-Werten von 1 und 3. Die fehlende Inhibition könnte an der möglicherweise positiven Oberflächenladung des Kalzits im stark sauren Milieu liegen. Oder der Effekt ist im sauren Milieu einfach zu gering, um betrachtet werden zu können. Allerdings berichtet Sjöberg (1978) von einer starken Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit bei 25 °C mit steigender MgCl_2 -Konzentration im neutralen und basischen Bereich.

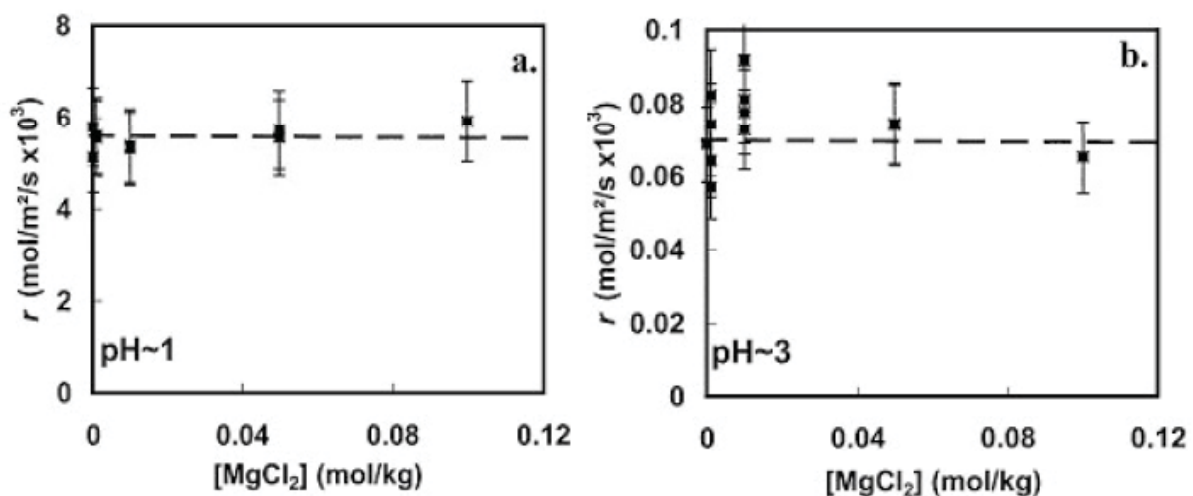


Abbildung 8: Gemessene Kalzit Auflösungsgeschwindigkeit bei 25 °C und pH 1 und 3 als Funktion der MgCl_2 -Konzentration [13]



2.2 Literaturstudie zur SO₂-Absorption

Im Folgenden sollen die direkten Einflüsse von pH der Lösung und Korngrößenverteilung des Kalksteins auf die Leistung des SO₂-Wäschers anhand der bereits in der Literatur vorhandenen Daten diskutiert werden.

2.2.1 Einfluss der Korngrößenverteilung

Die in Abbildung 9 dargestellten Ergebnisse von Chung-Shih et. al. [10] weisen einen ausgeprägten Einfluss der Korngrößenverteilung auf die Leistung eines Wäschers nach. Dabei ist der Abscheidegrad über dem stöchiometrischen Verhältnis der Mol CaCO₃ zugeführt zu Mol SO₂ (g) absorbiert aufgetragen. Die verwendeten Kalksteine haben folgende dp₅₀ Werte: feedbelt 3-10 µm, fine 2-5 µm, coarse 20-90 µm und very coarse 45-180 µm. Dabei zeigten die feineren Kalksteine eine bessere Reaktivität und auch der Kalksteinverbrauch war in diesen Fällen für eine bestimmte SO₂-Abscheidung geringer als bei den gröberen. Wie bereits im Abschnitt über die Kalksteinlösung erwähnt, ist der verbesserte Effekt bei feineren Partikeln aber limitiert – ab einem gewissen Punkt bringt das weitere Aufmahlen keine weitere Verbesserung. So liegen auch die Kurven der Proben feedbelt und fine übereinander.

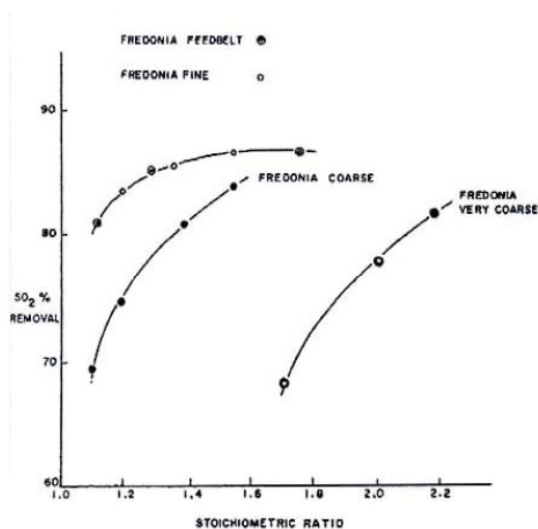


Abbildung 9: Abscheidegrad in Abhängigkeit des stöchiometrischen Verhältnisses für Kalksteine verschiedener Feinheit [10]

Auch Versuche von Olausson et al. [14] zeigen eine verbesserte Abscheideleistung beim Einsatz feinerer Kalksteine. Die dabei untersuchten Kalksteine hatten einen dp₅₀ (±15) von 52, 78 und 100 µm. Der Unterschied im Abscheidegrad von der feinsten zur größten Probe betrug in diesem Fall 0,5 % (vgl. Abbildung 10).

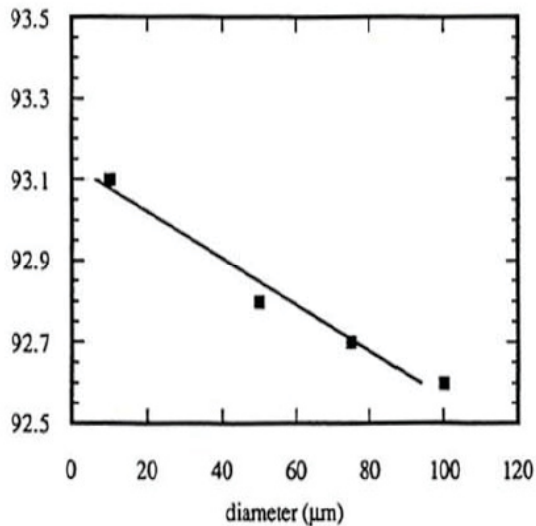


Abbildung 10: Einfluss der Korngrößenverteilung auf den Abscheidegrad [14]

2.2.2 Einfluss anorganischer Additive

Die Zugabe von anorganischen Substanzen kann unterschiedliche Auswirkungen auf die Kalksteinlösung haben. Während Na_2SO_4 die Auflösungsgeschwindigkeit zum Beispiel leicht erhöht, verringert sich diese in Gegenwart von CaCl_2 . Da diese Substanzen allerdings in den für diese Versuche verwendeten Absorptionsmitteln und Suspensionen nicht oder nur in geringen und zu vernachlässigenden Konzentrationen vorkamen, soll lediglich auf das Sulfit Bezug genommen werden. [1]

2.2.2.1 Sulfit

Bei hohen Sulfit-Konzentrationen im Sumpf, kristallisiert das Sulfit an der Oberfläche des CaCO_3 . Dadurch zeigt sich eine verschlechterte SO_2 -Abscheidung, wie in Abbildung 11 zu sehen ist. [15]

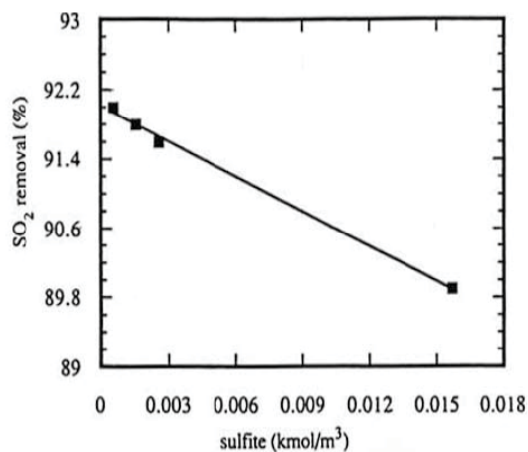


Abbildung 11: Einfluss verschiedener Sulfit-Konzentrationen auf die Abscheideleistung [15]



2.2.3 Einfluss des Sumpf-pHs

Frandsen et al. [16] führten Wäscherexperimente mit unterschiedlichen Sumpf-pH-Werten durch. Als Ergebnis ist der Grad der Entschwefelung im Absorber mit Mikrovit Kalkstein (d_p 4 μm) bei verschiedenen pH-Werten und zum Vergleich der Kalkstein Bryozo (d_p 20 μm) in Abbildung 12 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die Entschwefelung im Gegensatz zur Kalksteinlösung im Bereich von pH 5,5 bis 5,9 mit steigendem pH besser wird.

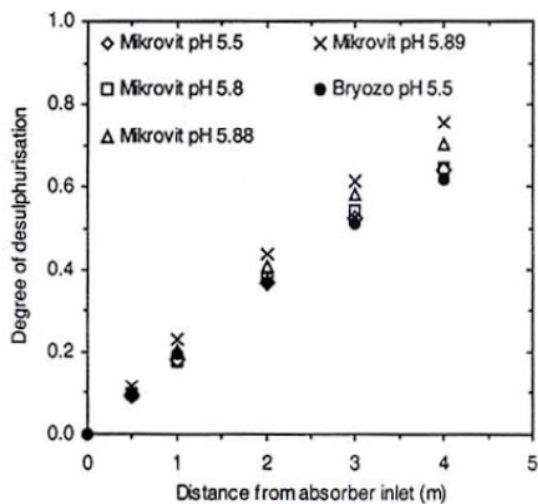


Abbildung 12: Die Entschwefelung im Absorber in Abhängigkeit des Sumpf-pHs [16]

3 Methodenabschnitt

In diesem Kapitel soll die Methodik behandelt werden. So werden die Versuchsanlage, an der gearbeitet wurde, als auch die Versuchsabläufe inklusive der Betriebsparameter beschrieben. Des Weiteren wird auf die Vorbereitung der Absorptionsmittel eingegangen.

3.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Bei der Anlage handelt es sich um einen Wäscher im Gegenstromverfahren. Es wird ein synthetisches Rauchgas zusammengemischt und mit einer definierten Menge SO_2 beladen (Abbildung 13 - Teil 1). Über ein Gebläse (Abbildung 13 - Teil 7) kann der gewünschte Gasvolumenstrom eingestellt werden. Die Gaszusammensetzung wird kurz vor der Absorptionssäule und nach dem Tropfenabscheider mittels optischer IR bzw. UV-Messung bestimmt. Dafür wird eine kleine Menge Gas aus dem Strom gesaugt. Die Schläuche, die dafür zur Verwendung kommen, sind beheizt, damit kein Wasser auskondensiert. Das Gas wird im Kreislauf geführt (d.h. V32 in Abbildung 14 ist geschlossen) und die entwichene Menge Gas bzw. die absorbierte Menge SO_2 wird bei der Mixing Station ergänzt, um konstante Betriebsbedingungen zu gewährleisten. Das Gas tritt in der Kolonne (Abbildung 13- Teil 4) mit dem Absorptionsmittel in Berührung. Um die mit dem Gas mitgerissene Menge Waschflüssigkeit zu entfernen, durchströmt das Gas nach der Kolonne einen Tropfenabscheider (Abbildung 13- Teil 5).

Angefahren wird die Anlage mit einer Start Suspension aus dem Kraftwerk Mellach. Diese wird aus dem Sumpf (Abbildung 13- Teil 2, Volumen von ca. 240 Litern) an die Spitze der Absorptionssäule gepumpt (Abbildung 13- Teil 3) und mittels einer Düse in die Kolonne gesprüht. Sie fließt am Boden der Kolonne wieder ab und in den Sumpf zurück. Ein Rührer (Abbildung 14 - R1) im Sumpf hält die Suspension in Bewegung und verhindert so, dass sich der Feststoff absetzt. Des Weiteren wird in den Sumpf, der beheizbar ist, Oxidationsluft eingeblasen. Am Ausgang des Sumpfes wird der pH der Suspension kontinuierlich bestimmt. Über eine Schlauchpumpe kann frisches Absorptionsmittel (eine wässrige Kalksteinsuspension) aus einem in der Ebene über dem Sumpf angeordneten Behälter (Abbildung 13 - Teil 6) in den Sumpf gepumpt werden. Die Fördermenge der Pumpe ist von der Drehzahl abhängig, die entweder direkt vorgegeben werden kann oder bei Einstellung eines Sollwertes für den pH bei dessen Unterschreitung langsam steigt, aber erst bei 50 U/min zu dosieren beginnt.

Das Ventil V12 (vgl. Abbildung 14) kann so gestellt werden, dass die Suspensionspumpe Washwasser aus dem Absetzbecken pumpt, um die Anlage zu reinigen. Dann muss auch das Ventil V11 (vgl. Abbildung 14) so gestellt sein, dass der Rücklauf in das Absetzbecken und nicht in den Sumpf rinnt. Des Weiteren kann durch Wasserzufuhr in den



Tropfenabscheider dieser gespült werden. Das Wasser rinnt dabei ebenfalls in das Absetzbecken ab.

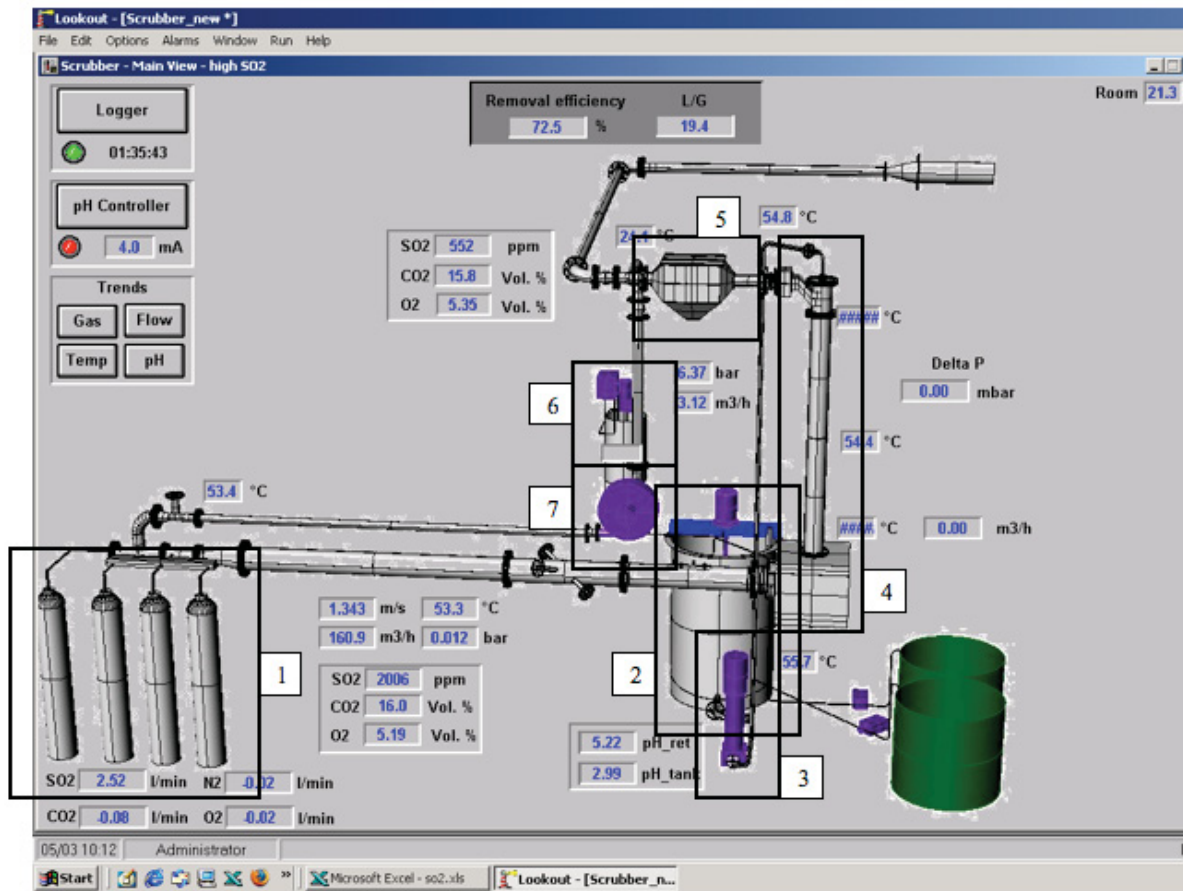


Abbildung 13: Darstellung der Versuchsanlage



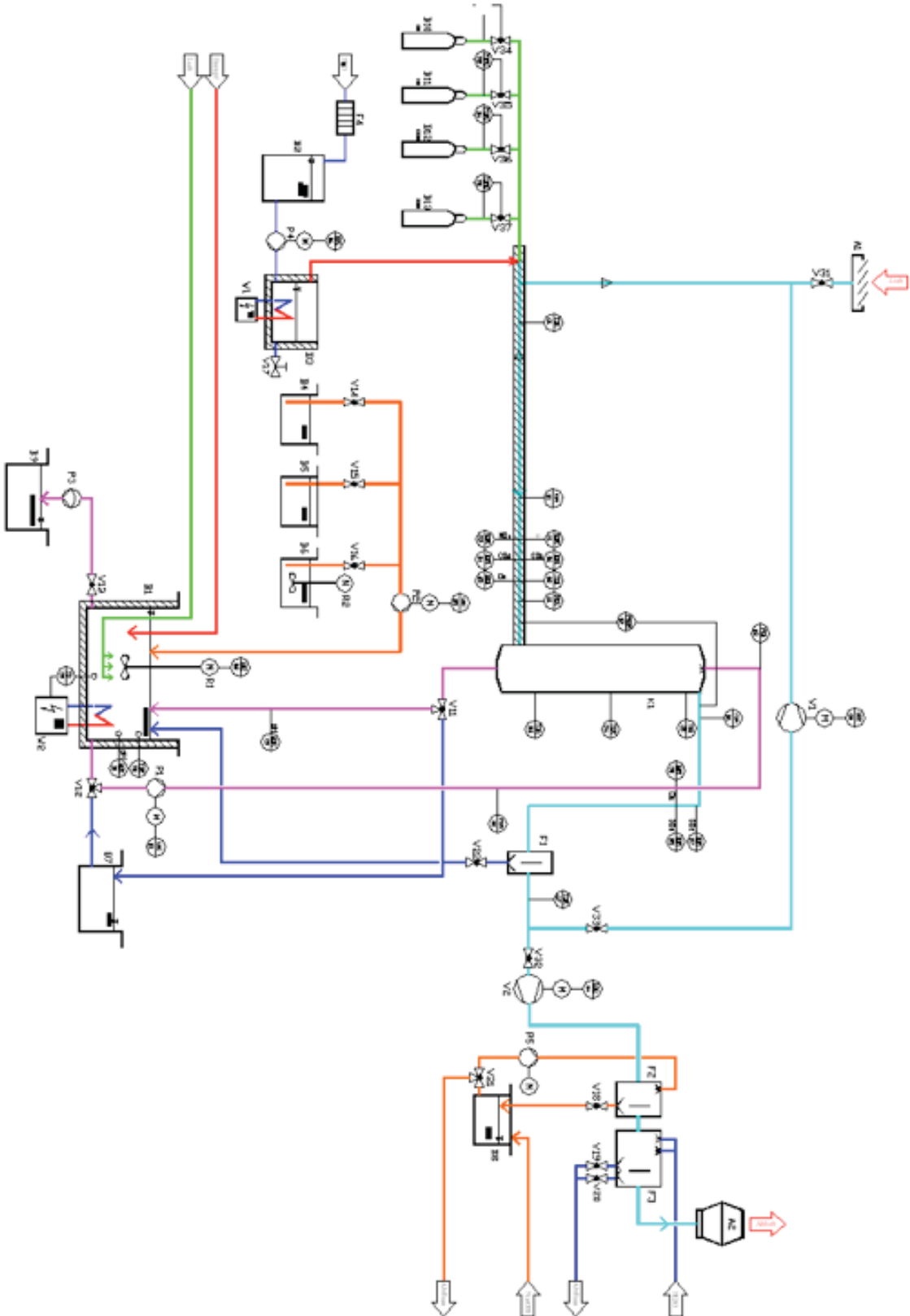


Abbildung 14: P & I der Versuchsanlage



3.2 Beschreibung des Versuchsablaufs

Prinzipiell ist zwischen zwei Versuchsarten zu unterscheiden, den Versuchen, bei denen auf einen bestimmten pH-Wert geregelt wurde und den Versuchen, bei denen frische Kalksteinsuspension stöchiometrisch zudosiert wurde. Die Versuchsdauer betrug jeweils acht Stunden, wobei nach drei, fünf und acht Stunden jeweils eine Probe gezogen wurde. Aufgrund verschiedener Umstände kann der Zeitpunkt der Probenahme variieren.

In diesem Abschnitt soll die Durchführung der Versuche dargestellt werden. Im ersten Teil erfolgt die Darstellung der Versuchsparameter und der für die Proben relevanten Analyseparameter. Anschließend wird zuerst das Anfahren der Anlage (für beide Versuchstypen gleich) erläutert und dann für jeden der beiden Fälle ein Versuch im Detail beschrieben. Abschließend wird noch auf die Probenahmeprozedur und das Herunterfahren der Anlage eingegangen.

3.2.1 Versuchsparameter

Die Versuchsparameter wie Gasvolumenstrom, Temperatur, Flüssigkeits-zu-Gas-Verhältnis und die Gaszusammensetzung waren für alle Versuche dieselben und sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 1: Versuchsparameter

Volumenstrom	Temperatur	L/G
[Bm ³ /h]	[°C]	
160	60	20

Tabelle 2: Gaszusammensetzung

N ₂	CO ₂	O ₂	c(SO ₂)
[%]	[%]	[%]	ppm _v , tr]
80	16	4	2000



In Tabelle 3 sind die Parameter, auf die die gezogenen Proben untersucht wurden, aufgelistet. Dabei wird zwischen Parametern, die direkt aus der Suspension und jenen, die aus dem Feststoff oder aus der klaren Flüssigphase bestimmt wurden, unterschieden.

Tabelle 3: Analyseparameter

untersuchte Phase	Parameter
Suspension	Feststoffgehalt
Feststoff	Restkarbonat
	Sulfit
Flüssigphase	SO ₄ ²⁻
	Cl ⁻
	Ca ²⁺
	Mg ²⁺

3.2.2 Berechnung des Kalksteinbedarfs

Bevor auf den eigentlichen Ablauf der Versuche eingegangen wird, soll hier die Berechnung der notwendigen Kalksteinmenge erläutert werden. Diese zu kennen war notwendig, um zum einen vor Beginn der Versuchsreihe die benötigte Kalkmenge zu bestimmen und zum anderen, um die stöchiometrische Menge für die Zudosierung bei den stöchiometrischen Versuchen zu kennen.

Im ersten Schritt wurde die in Tabelle 2 angeführte Konzentration SO₂ von [ppm_v tr] in [mg/Nm³ tr] umgerechnet.

$$ppm_{v,tr} \times \frac{MM_{SO_2}}{MV} = \frac{mg_{SO_2}}{m^3} \quad (14)$$

Dann wird der Gasvolumenstrom von Betriebskubikmeter in Normkubikmeter feucht umgewandelt.

$$m_{N,feucht}^3 = m_B^3 \times \frac{T_N}{T_B} \quad (15)$$

Der Wassergehalt des Gases kann über folgende Gleichung bestimmt werden:

$$X_w \left[\frac{gH_2O}{gGas} \right] = 0,622 \times \frac{\varphi \times p_s}{p - \varphi \times p_s} \quad (16)$$

Der dafür notwendige Sättigungsdampfdruck bei der Betriebstemperatur kann über die Antoinegleichung errechnet werden.



$$\log p_s = A - \frac{B}{C + T} \quad (17)$$

Es handelt sich hierbei um eine empirische Formel. Die Parameter A, B und C sind daher nur für einen gewissen Bereich gültig. Im Temperaturbereich von 0 bis 100 °C haben diese Parameter für Wasser folgende Werte: A = 8,19625; B = 1730,63; C = 233,42 [17].

In weiterer Folge wird die Wasserbeladung von einem Massenanteil auf die Dichte umgerechnet. Dafür muss zuerst die Molmasse des Gases aus der Gaszusammensetzung berechnet werden.

$$MM_{Gas} = Vol - \%_{N_2} \times MM_{N_2} + Vol - \%_{O_2} \times MM_{O_2} \quad (18)$$

$$X \left[\frac{gH_2O}{gGas} \right] \times \frac{MM_{Gas}}{MV} = X \left[\frac{gH_2O}{m^3} \right] \quad (19)$$

Anschließend kann durch Umstellen der Gleichung

$$V_{feucht} = V_{tr} + V_{tr} \times \frac{X \left[\frac{gH_2O}{m^3} \right]}{1000} \times \frac{MV}{MM_{H_2O}} \quad (20)$$

der trockene Volumenstrom in [Nm³ tr/h] berechnet werden.

Nun kann mit der Konzentration und dem so errechneten Volumenstrom die Fracht SO₂ bestimmt werden:

$$m_{SO_2} = V_{tr} \times \frac{mg_{SO_2}}{m^3} \quad (21)$$

Aus Gleichung (1) ist ersichtlich, dass pro Mol SO₂ ein Mol CaCO₃ benötigt wird. Wenn nun die Fracht in [Mol/h] umgerechnet wird, entspricht dieser Molenstrom auch dem Bedarf an Kalziumkarbonat-Molen. Diese können schließlich mit der Molmasse des Kalziumkarbonates auf benötigte Masse Kalziumkarbonat umgerechnet werden.

$$n_{SO_2} = \frac{m_{SO_2}}{MM_{SO_2}} \quad (22)$$

$$n_{SO_2} = n_{CaCO_3} \quad (23)$$

$$m_{CaCO_3} = n_{CaCO_3} \times MM_{CaCO_3} \quad (24)$$

Für die Berechnung der stöchiometrischen Menge Kalziumhydroxid wird in Gleichung (24) statt der Molmasse des Kalziumkarbonates einfach die Molmasse des Kalziumhydroxids eingesetzt.



Die Rechenergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Rechenergebnisse

c(SO₂)	[ppm]	2000
	[mg/Nm ³ tr]	5710
Vol	[Nm ³ f/h]	131
	[Nm ³ tr/h]	105
X	[g H ₂ O/kg Gas]	152
MM Gas	[kg/kmol]	30,72
p_s	[hPa]	198,90
n SO₂	[mol/h]	9,27
n CaCO₃	[mol/h]	9,27
m CaCO₃	[kg/h]	0,94
m Ca(OH)₂	[kg/h]	0,70

3.2.3 Anfahren

Um die Anlage hochzufahren, wird der Gasweg kontrolliert, ob die richtigen Ventile offen (V33) bzw. geschlossen (V31, V32) sind und das Gebläse eingeschaltet. Anschließend werden die Ventile der Gasflaschen (O₂, N₂, CO₂, V34 – V36) geöffnet. Die Gaszusammensetzung wird darauf mittels PC Steuerwarte festgelegt und die Gasregelung aktiviert.

Im Anschluss werden die Ventile des Flüssigkeitsweges geöffnet/geschlossen. Das Ventil am Sumpfausgang (V12) und der Suspensionsrücklauf in den Sumpf (V11) müssen so gestellt sein, dass die Suspension aus dem Sumpf zirkulieren kann. Wenn der Flüssigkeitsweg offen ist und die Suspensionspumpe aus dem Sumpf pumpen kann, wird die Suspensionspumpe eingeschaltet. Je nach gewünschtem L/G-Verhältnis werden die Fördermenge der Pumpe und die Leistung des Gebläses reguliert.

Erst wenn das Absorptionsmittel zirkuliert, kann das Gas mit SO₂ beladen werden (Öffnen von V37), da sonst die SO₂-Konzentration durch die ständige Zudosierung die maximale Konzentration der Messgeräte überschreiten würde. Während die Gaszusammensetzung eingestellt wird, kann in den Behälter B6 eine bestimmte Masse Kalk gegeben und im gewünschten Verhältnis mit Wasser verdünnt werden. Sobald die Suspension angesetzt wurde, ist der Rührer R2 einzuschalten, damit sich der Kalk nicht absetzt.

Wenn sich die Gaszusammensetzung eingependelt hat und das gewünschte L/G-Verhältnis eingestellt wurde, kann mit der Aufzeichnung der Daten begonnen werden. Es wird hierfür



ein Logger eingeschaltet, der in einem wählbaren Intervall (in unserem Fall alle 10 Sekunden) alle Daten in ein Textfile exportiert, die dann bequem ins Excel importiert werden können.

Wie bereits in der Anlagenbeschreibung erwähnt, werden die Versuche mit einer Start suspension aus dem Kraftwerk Mellach gefahren. Die Zusammensetzung dieser Start suspension hat vor allem in der Anfangsphase der Versuche großen Einfluss. Die anschließende Tabelle soll nicht nur die Start suspension näher spezifizieren, sondern auch aufzeigen, dass die Zusammensetzung der Start suspension durchaus Schwankungen unterlag.

Tabelle 5: Chemische Analyse mehrerer Start suspensionen

Nr.	Flüssigphase						Feststoff	
	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl	Fe	Mn	Al	CaCO ₃	SO ₃
	[mg/l]	[mg/l]	[g/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[%]	[%]
1	34,4	2750	18,938	0,05	17,4	0,12	9,0	1,05
2	32,8	2100	18,535	0,03	16,5	0,02	8,3	0,79
3	23,2	1940	16,501	0,03	19,7	0,01	3,84	0,44
4	47,2	1830	16,15	0,03	18,4	< 0,1	5,98	0,51
5	2,4	2460	16,77	0,03	17,4	< 0,1	8,80	0,96
6	10,4	1970	15,283	0,03	19,5	< 0,1	9,14	0,57
7	20,0	2780	19,017	0,03	21,4	0,01	8,1	0,54
MW	24,35	2261	17,310	0,03	18,61	0,04	7,59	0,69

3.2.4 Ablauf der pH-geregelten Versuche

Üblicherweise hat die Start suspension bei Versuchsbeginn einen pH von ca. 6,2. Es wurde automatisch auf einen pH von 5,5 geregelt. Dafür wurde der bei der Anlagenbeschreibung schon erwähnte pH-Controller verwendet. Das Funktionsprinzip der automatischen pH-Regelung ist wie folgt: Wenn der pH unter den an der PC Steuerwarte vorgegebenen Wert sinkt, wird über die Schlauchpumpe frisches Absorptionsmittel (im Fall der pH-geregelten Versuche 1:6 verdünnt) in den Sumpf gepumpt. Die Fördermenge der Pumpe ist von der Drehzahl bzw. vom Pumpenspeisestrom abhängig, es wird allerdings erst bei einem Pumpenspeisestrom von 5 mA gefördert. Bei Unterschreiten des gewünschten pHs steigt der Speisestrom langsam an und ab 5 mA beginnt die Drehzahl der Pumpe langsam zu steigen. Je tiefer der pH fällt, desto mehr wird gefördert. Wenn der pH wieder den gewünschten Wert erreicht hat, beginnt die Drehzahl bzw. der Speisestrom wieder langsam auf null zu sinken. Dadurch wird über den gewünschten pH-Wert dosiert und der pH pendelt sich um den



gewünschten Wert herum ein. Es wird also genau so viel frische Kalksuspension zudosiert, wie zum Halten des pHs in der Nähe von 5,5 notwendig ist.

Vor allem in der Startphase war es enorm wichtig, die zudosierte Menge im Auge zu behalten. Aus den dem Versuch vorangegangenen Berechnungen lag vor, wie viel Kalk man zur Abscheidung der eingestellten SO_2 -Konzentration benötigte (ca. 1 kg Kalk pro Stunde bei 2000 ppm_v, tr). Da es jedoch etwas Zeit brauchte, bis sich die Suspension regeln ließ und sich der Kalk löste, konnte der pH am Anfang trotz Zudosierung in manchen Fällen sehr stark sinken. Wenn man in dieser Phase den pH-Controller nicht zeitweise stoppte, bestand die Möglichkeit, dass er stark überstöchiometrisch zudosieren und der pH in Folge sehr hoch steigen würde. Es empfahl sich, wenn diese Problematik absehbar war, maximal 2 kg Kalk (entspricht bei der verwendeten Verdünnung 14 kg Suspension) zuzudosieren und dann bis zum Ablauf von 1,5/2 Stunden keine weitere Suspension zuzuführen und erst dann den pH-Controller wieder zu aktivieren. In den meisten Fällen war in der Folge ein problemloser Betrieb möglich.

Nach der Anlaufphase verlief der Versuch normalerweise ohne weitere Komplikationen und musste, aufgrund der automatischen Zudosierung, eigentlich nur überwacht werden und es mussten die Proben gezogen werden.

In Abbildung 15 ist der typische Verlauf des pH-Wertes und des Abscheidegrades eines pH-geregelten Versuches am Beispiel des Absorptionsmittels MG1 grafisch dargestellt. Dabei ist schön zu sehen, wie der pH am Anfang stark sinkt, da das Gas schon mit SO_2 beladen ist, aber noch keine Kalksuspension zudosiert wird, und anschließend um den Wert 5,5 pendelt und auch der Abscheidegrad mit steigendem pH besser wird.



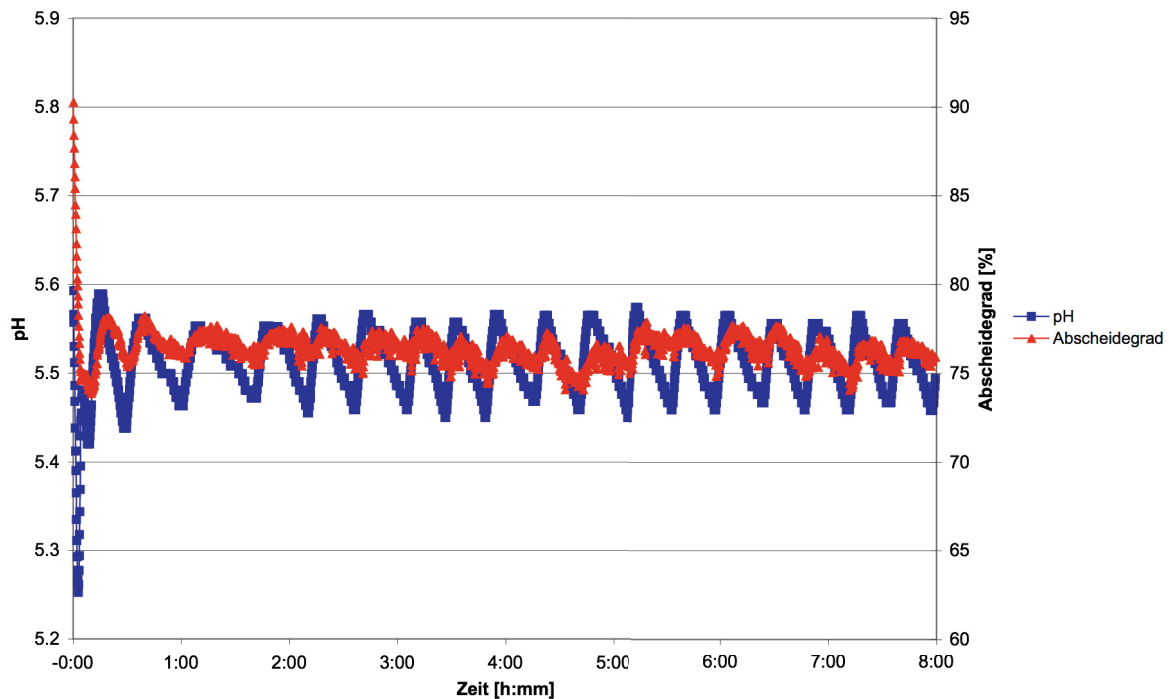


Abbildung 15: Verlauf des pHs und des Abscheidegrades eines pH-geregelten Versuches

3.2.5 Ablauf der stöchiometrischen Versuche

Im ersten Schritt wurde, wie bereits beschrieben, über die Beladung an SO_2 im Rauchgas die stöchiometrische Menge CaCO_3 bestimmt. Stöchiometrisch heißt, dass genau so viele Mol Ca bzw. CaCO_3 zugeführt werden, dass für jedes Mol SO_2 im Rauchgas ein Reaktionspartner in Form eines Mols Ca zur Verfügung steht.

Zur Vorbereitung der stöchiometrischen Versuche wurde anschließend experimentell der Zusammenhang des Pumpenspeisestroms, der an der Steuerwarte vorgegeben werden kann, und der Fördermenge (vgl. Abbildung 16) der Schlauchpumpe bestimmt. Da die Pumpe wie bereits erwähnt, so programmiert ist, dass erst ab einem Pumpenspeisestrom von 5 mA gefördert wird, kann die stöchiometrische Menge nicht gleichmäßig über eine Stunde hinweg dosiert werden. Stattdessen wurde der Speisestrom mit 5,5 mA so eingestellt, dass bei einer Dosierung von 30 min je Stunde und einer Verdünnung von 1:8 genau die stöchiometrische Menge an CaCO_3 zudosiert wird (1 kg CaCO_3 /Stunde bzw. 9 kg Suspension/Stunde). Die Zudosierung erfolgte im 15 min Takt (15 min Dosierung, 15 min Pause).



Als Ausnahme ist der Versuch WK2 zu nennen. Durch den aufgrund der Zusammensetzung höheren Anteil Ca pro kg Absorptionsmittel müssen nur ca. 0,7 kg Absorptionsmittel pro Stunde zudosiert werden. Um auf die einstellbare Fördermenge der Pumpe von 9 kg/30 min zu kommen, wird eine Verdünnung von 11,5 gewählt. Des Weiteren zeigte sich, dass der pH bei tatsächlich stöchiometrischer Zudosierung innerhalb kürzester Zeit so schnell steigt, dass der basische Bereich erreicht und ein Vergleich mit den anderen Versuchen erschwert werden würde. Aus diesem Grund wurde die Zudosierung so getaktet, dass 5 Minuten dosiert und anschließend 10 Minuten die Dosierung ausgesetzt wurde.

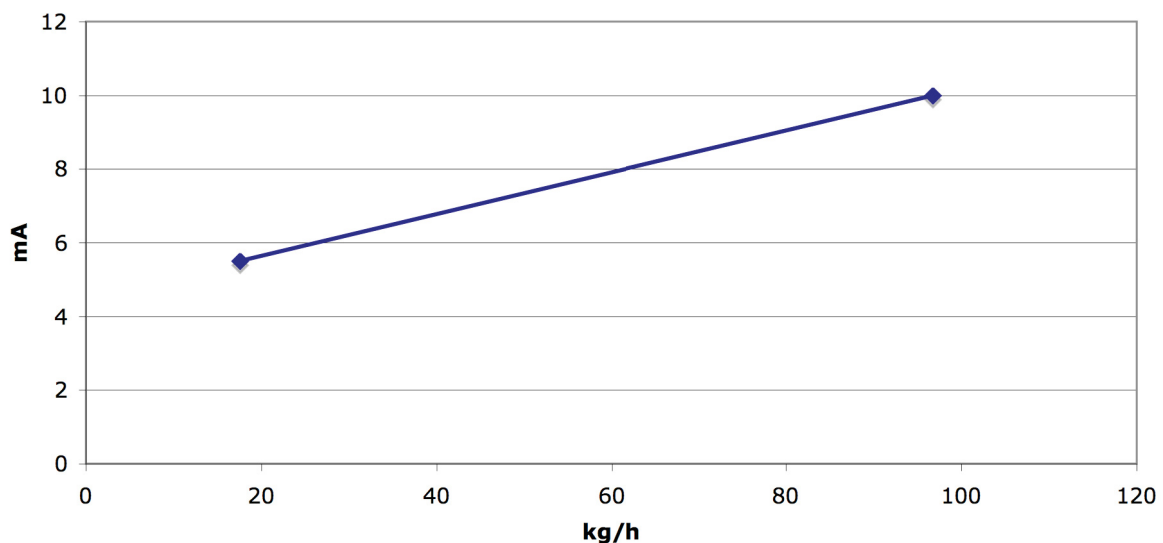


Abbildung 16: Zusammenhang Pumpenspeisestrom und Fördermenge

Die stöchiometrischen Versuche wurden prinzipiell mit derselben Suspension wie der entsprechende pH-geregelte Versuch gefahren. Das heißt, dass zum Beispiel vor dem pH-geregelten Versuch K1 die Sumpfsuspension gewechselt und der entsprechende stöchiometrisch Versuch K2 dann mit derselben Suspension gefahren wurde. Dadurch hatte sich die Suspension schon eingestellt, die Kalksteinlösung erfolgte schneller und die Startphase gestaltete sich meistens unproblematisch. Nach Abschluss des stöchiometrischen Versuches wurde die Suspension schließlich wieder gewechselt.

Zu Beginn wurde so lange keine frische Suspension zudosiert, bis der pH auf einen Wert um 5,25 sank. Es wurde deswegen ein niedriger Start-pH gewählt, weil, obwohl die Zudosierung stöchiometrisch erfolgte, der pH im Verlauf des Versuches stieg, da kein Abscheidegrad von 100 % erzielt wurde und daher immer mehr Kalk in der Suspension vorlag.

Abbildung 17 zeigt den typischen Verlauf eines stöchiometrischen Versuches, in diesem Fall des Absorptionsmittels MG2. Man sieht deutlich die Taktung und den damit verbundenen



Anstieg des pHs und auch, dass der pH ab einem bestimmten Wert nicht bzw. nur mehr kaum ansteigt. Auch der Abscheidegrad steigt zuerst stärker an und bleibt dann annähernd gleich.

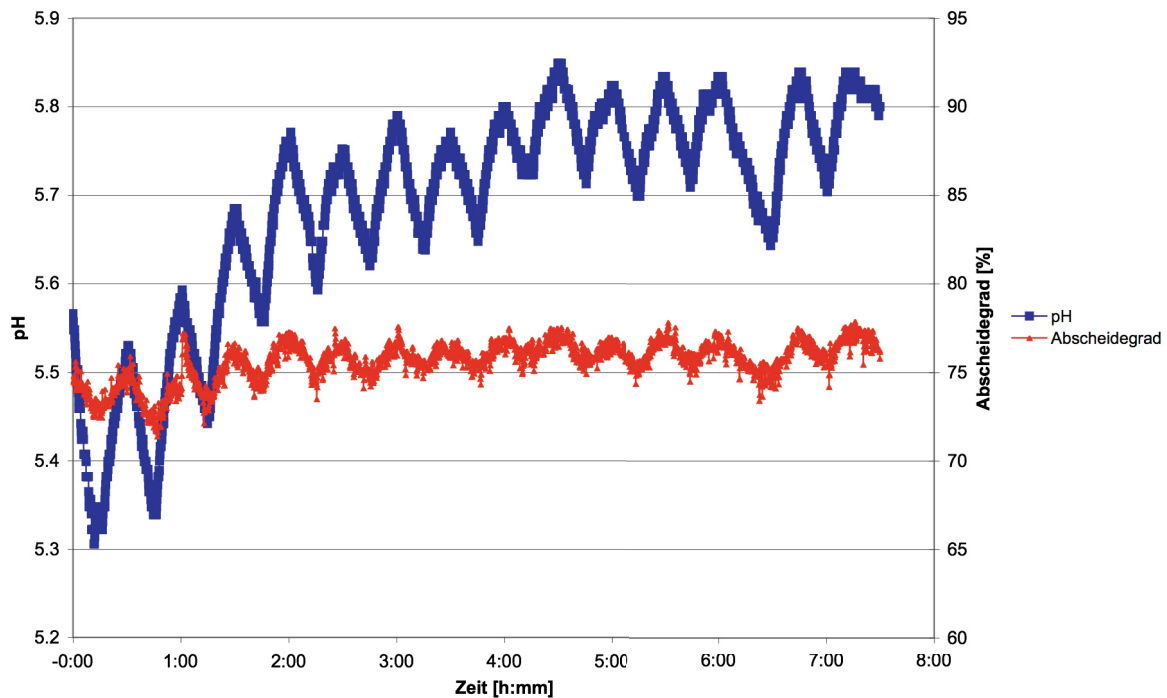


Abbildung 17: Verlauf des pHs und des Abscheidegrades eines stöchiometrischen Versuches

3.2.6 Probenahme-prozedur

Die Proben der Kalksuspension für weitere Analysen werden direkt aus dem Sumpf entnommen. Über eine Pumpe wird das gewünschte Volumen an Suspension aus dem Behälter gepumpt. Der Zulauf zur Pumpe ist durch einen Dreiwegehahn verschlossen. Bevor die Pumpe eingeschaltet wird, muss dieser auf die Position zur Entnahme aus dem Mischbehälter gedreht werden. Wenn die Probenahme abgeschlossen ist, wird der Hahn in eine dritte Position gedreht, um die Spülung der Pumpe und des Probenahmeschlauchs zu ermöglichen. Überschüssige Suspension sowie Spülwasser werden in einem Kunststoffbottich gesammelt.

Wie anfangs erwähnt, werden während eines Versuches drei Proben gezogen. Der Feststoffgehalt der Proben wurde vor Ort bestimmt (die genaue Prozedur ist im Anhang erklärt).



Für die Bestimmung der anderen Parameter wurden Proben in 250 ml Fläschchen gefüllt. Um ein weiteres Reagieren der Inhaltstoffe zu vermeiden, wird anschließend eine Trennung der flüssigen von der festen Phase durchgeführt. Dafür wird der Inhalt einer 250 ml Flasche mittels Wasserstrahlpumpe durch ein Filterpapier gesaugt. Der abgeschiedene Filterkuchen wird mit Ethanol gespült und dann im Trockenschrank bei maximal 60 °C getrocknet und kann dann zur weiteren Analyse ins Labor gebracht werden. Das Filtrat wird für die weitere Flüssigphasenanalytik verwendet.

3.2.7 Herunterfahren

Für das Herunterfahren der Anlage wird zuerst die Zudosierung der Gase beendet und die Gasflaschen geschlossen. Das im closed loop zirkulierende Gas ist auch ohne weitere Zudosierung von SO₂ noch beladen, da kein Abscheidegrad von 100 % erreicht wird. Das Gas wird deshalb noch so lange im Kreis geführt, bis so gut wie das ganze SO₂ ausgewaschen ist und auch in der Gasanalytik nicht nach Abschalten der Anlage noch höhere Konzentrationen vorliegen. Wenn dies der Fall ist, kann das Gebläse ausgeschaltet werden.

Anschließend wird das Ventil V12 so gestellt, dass die Suspensionspumpe Washwasser aus dem Absetzbecken durch die Anlage pumpt, um diese zu reinigen. Dafür muss auch das Ventil V11 so gestellt sein, dass der Rücklauf in das Absetzbecken und nicht in den Sumpf rinnt. Des Weiteren kann durch Wasserzufuhr in den Tropfenabscheider dieser gespült werden. Das Wasser rinnt dabei ebenfalls in das Absetzbecken ab.



3.3 Vorbereitung der Absorptionsmittel

Um den Einfluss der Reinheit der verschiedenen Absorptionsmittel auf den Abscheidegrad darzustellen, musste versucht werden, den Einfluss der Korngrößenverteilung (KGV) auszublenden. Aus diesem Grund wurde versucht, Kalksteine mit sehr ähnlichen Korngrößenverteilungen zu betrachten. Für die Versuche, bei denen der Einfluss der Korngrößenverteilung auf den Abscheidegrad quantifiziert werden sollte, wurden die Absorptionsmittel so aufbereitet, dass sich deren KGV untereinander so wenig wie nur möglich unterschieden, aber doch ein möglichst großer Unterschied zu den KGV der groben Absorptionsmittel bestand.

Bei den groben Absorptionsmitteln konnten Kalksteine mit sehr ähnlichen Korngrößen gefunden werden, wodurch eine Aufbereitung nicht nötig war.

Für die Absorptionsmittel 94F1 und 94F2, die aus einer Mischung zweier Kalksteine (Kalksteinmehl R905 und Kalksteinmehl Körnung 20/90) bestanden, wurden diese beiden Kalksteine so aufbereitet, dass beide zu 100 % kleiner 45 μm waren. Dabei ist zu beachten, dass besonders feinkörnige Pulver oft nicht mittels eines einfachen Maschensiebes ohne zusätzliche Maßnahmen gesiebt werden können. Dies liegt daran, dass aufgrund der geringen Korngröße des Pulvers und der damit verbundenen geringen Masse der einzelnen Körner die beim Siebvorgang ausgenutzten Massenkräfte sehr klein sind. Dadurch können Störeinflüsse, wie z. B. elektrostatische Aufladung oder Luftströmungen, die Siebung extrem behindern. Falls die Massenkräfte so klein sind, dass die Störeinflüsse überwiegen, so ist eine Siebung herkömmlicher Art völlig undurchführbar. [18]

Aus den oben genannten Gründen gestaltete sich die Aufbereitung der beiden Kalksteinmehle schwierig. Das Kalksteinmehl R905 konnte mittels Siebhilfen, kleinen Keramikugeln die das Verstopfen des Siebes verhindern und die molekularen Haftkräfte zwischen den Partikeln auflösen, bei 45 μm abgesiebt werden. Die Siebkurven des Aufgabematerials und des Materials nach der Siebung sind in Abbildung 18 dargestellt.

Bei dem Kalksteinmehl Körnung 20/90 gestaltete sich die Aufbereitung schwieriger, da eine Siebung aufgrund der elektrostatischen Aufladung des Materials nicht möglich war. Dieses Kalksteinmehl wurde mittels einer Walzenmühle (vgl. Abbildung 20) im Labor der Fa. CEMTEC aufbereitet. Dabei wurde der Drehteller benutzt um das Kalksteinmehl möglichst gut aufzubreiten, wobei die Mahlkörper ruhten. Die Walzenmühle wurde so umgebaut, dass über einen Staubsauger mit verstellbarer Saugstärke eine Sogwirkung, ähnlich wie bei einem Zyklon, erzeugt wurde und die feinen Partikel abgezogen werden konnten. In mehreren Vorversuchen wurde die Einstellung des Staubsaugers so bestimmt, dass eine Trennung bei



genau 45 μm erreicht wurde. Abbildung 19 zeigt die Siebkurven des Materials KSM 20/90 vor und nach der Aufbereitung.

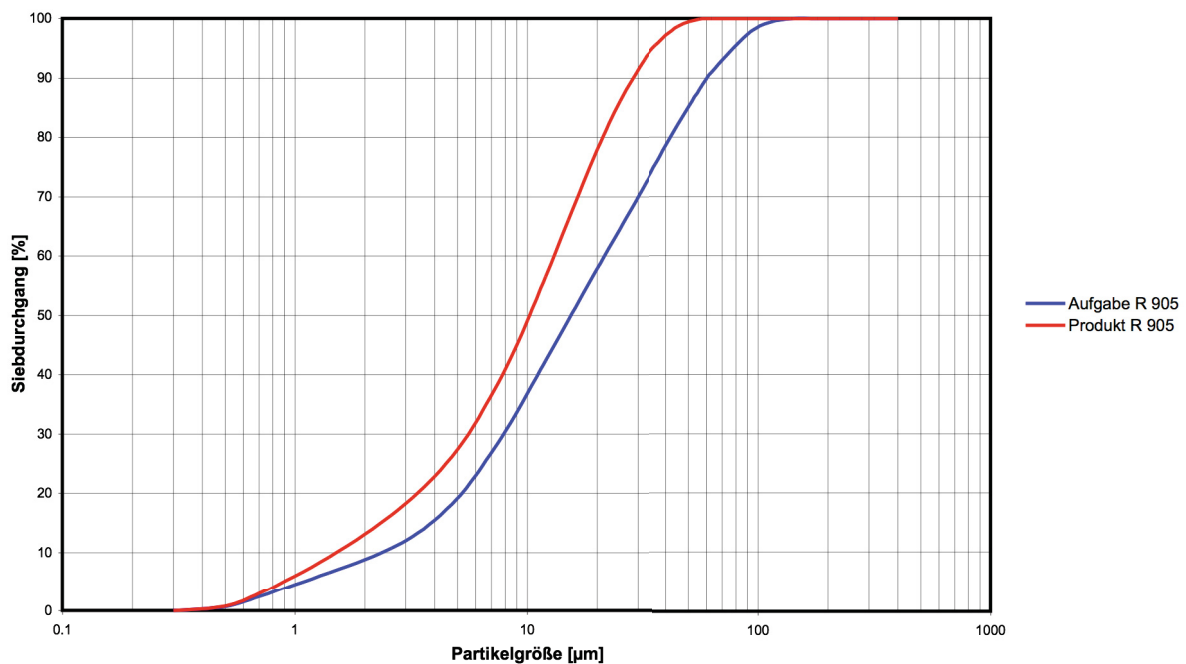


Abbildung 18: Siebkurven des Kalksteinmehls R905 vor der Aufgabe (blaue Kurve) und nach der Siebung (rote Kurve)

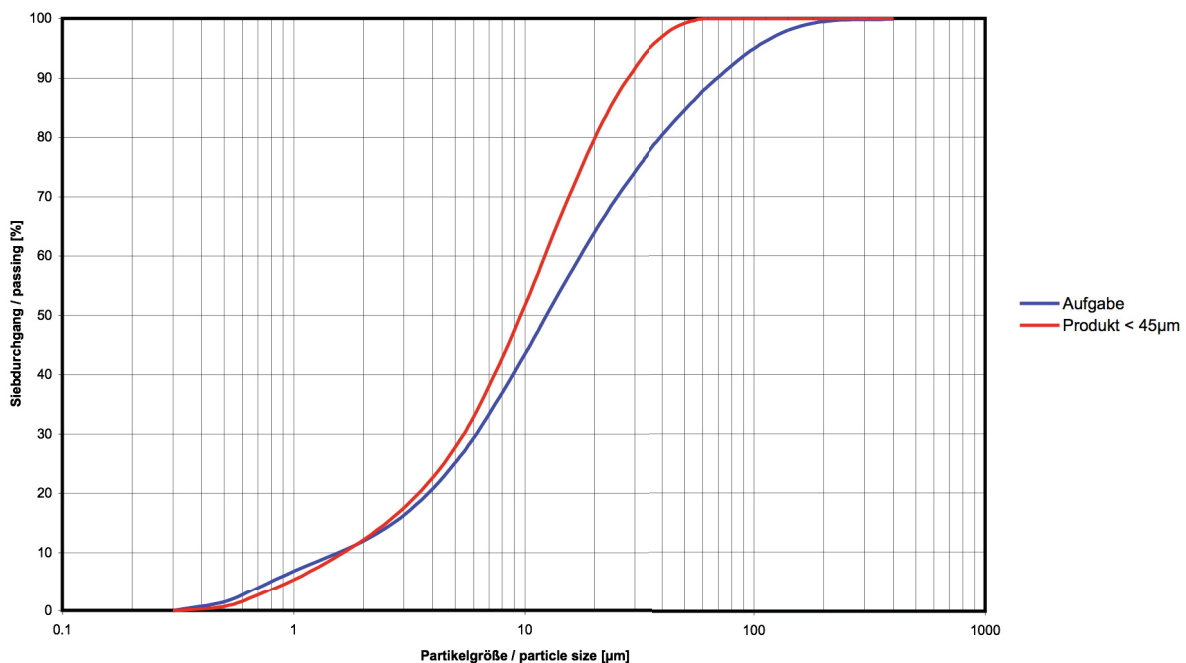


Abbildung 19: Siebkurven des Kalksteinmehls KSM 20/90 vor der Aufgabe (blaue Kurve) und nach der Aufbereitung (rote Kurve)



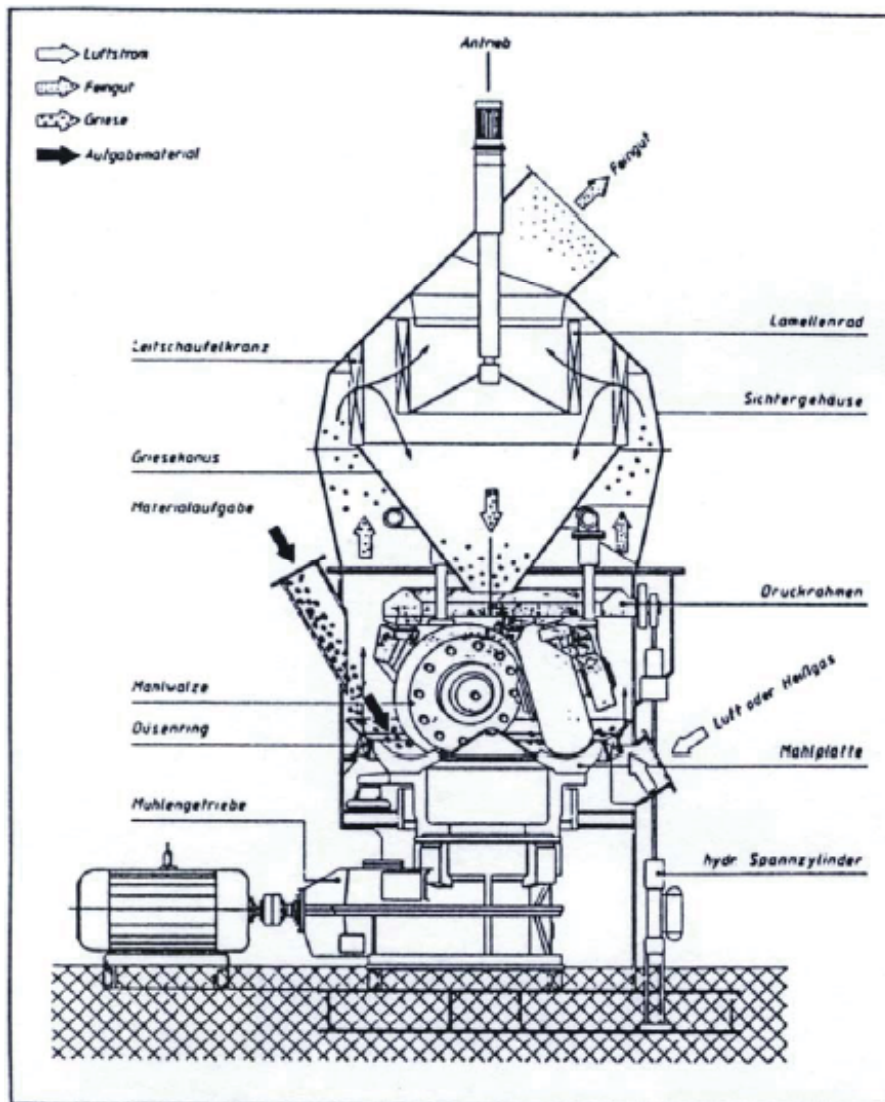


Abbildung 20: Walzenmühle [19]

Die beiden Kalksteinmehle wurden im weiteren Verlauf miteinander gemischt. Da sie nicht dieselbe Zusammensetzung hatten und die Zusammensetzung der Mischung unabhängig von der betrachteten Korngröße sein sollte, war es wichtig, dass die beiden Produkte nicht nur das gleiche Maximalkorn hatten, sondern die Korngrößenverteilungen überhaupt möglichst ähnlich waren. Unter der Voraussetzung, dass es sich um homogene Materialien handelt, kann angenommen werden, dass die Zusammensetzung dann wirklich unabhängig von der Korngrößenverteilung ist. Dies scheint plausibel, da es sich bei den Kalksteinmehlen um ein aus großen Brocken fein gemahlenes Material handelt. Würde diese Annahme nicht getroffen, müsste die bivariate Häufigkeitsverteilung angeschaut werden, was im Zuge dieser Arbeit nicht getan wurde. Wie aus Abbildung 21 ersichtlich, hatten die beiden Kalksteinmehle im Anschluss an die beiden Aufbereitungsschritte wirklich dieselbe Korngrößenverteilung. Die beiden Produkte konnten also, unter Berücksichtigung der bereits erwähnten Annahme, bedenkenlos miteinander vermischt werden.

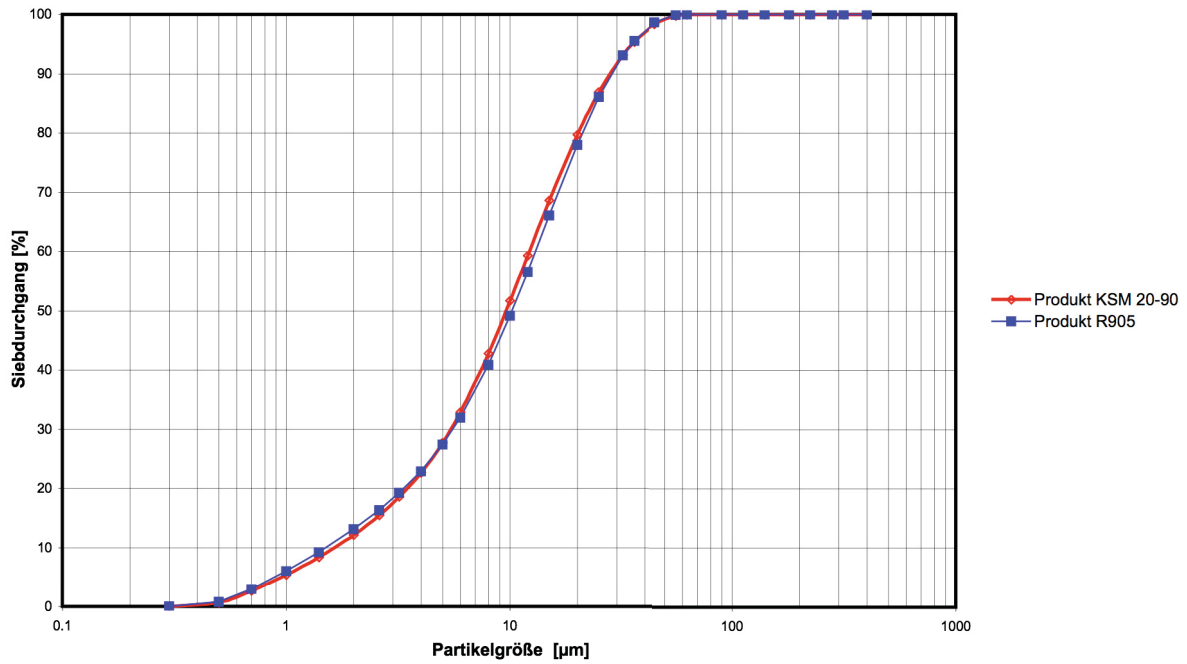


Abbildung 21: Vergleich der Produkte der Aufbereitung der beiden Kalksteinmehle R905 und KSM 20/90

Die bei den beiden Aufbereitungsschritten gewonnenen Fraktionen 100 % > 45 µm wurden für die Versuche 45GF1 und 45GF2 verwendet.

4 Versuchsprogramm

Im Zuge dieser Arbeit sollten, wie der Titel besagt, die Einflüsse der Kalksteinqualität auf das Betriebsverhalten einer Rauchgasreinigungsanlage betrachtet werden. Dafür sollten zum einen Absorptionsmittel untersucht werden, bei denen das Kalzium unterschiedlich gebunden ist, und zum anderen die Beeinflussung der Kalksteinqualität bzw. des CaCO_3 -Gehaltes und der Kalksteinfeinheit auf die Rauchgasreinigung untersucht werden. Es gab zwei Versuchsreihen, wobei mit insgesamt 8 Absorptionsmitteln, die sich durch ihre chemische Zusammensetzung und/oder ihre Korngrößenverteilung unterschieden, jeweils ein pH-kontrollierter und ein stöchiometrischer Versuch durchgeführt wurde.

In der ersten Versuchsreihe wurde das Verhalten der Absorptionsmittel Kreide (Absorptionsmittel K1 und K2) und gelöschter Kalk (Weißkalkhydrat, Absorptionsmittel WK1 und WK2) sowie handelsüblichen Kalksteins untersucht. Bei dem handelsüblichen Kalkstein wurde zusätzlich noch bei $45\ \mu\text{m}$ ein Trennschnitt durchgeführt. Dadurch wurden Versuche mit größerem (94G1 und 98G2) und feinerem Material (94F1 und 94 F2) durchgeführt.

In der zweiten Versuchsreihe wurden ein Kalksteinmehl mit ca. 96 % CaCO_3 (Absorptionsmittel RR 1+2) und die Grobfraktion ($>45\ \mu\text{m}$) eines Kalksteinmehls mit ca. 97 % CaCO_3 (Absorptionsmittel GF45 1+2) untersucht. Zusätzlich wurde das erstgenannte Kalksteinmehl durch Zumischung von reinem Magnesiumkarbonat auf einen MgCO_3 -Gehalt von ca. 4 % gebracht (Absorptionsmittel MG 1+2) und damit der CaCO_3 -Gehalt wie gewünscht auf ca. 94 % gesenkt.

Da bei manchen Ergebnissen nicht klar war, ob die Ergebnisse nicht auch auf nicht absorptionsmittelspezifische Einflüsse zurückzuführen waren, wurden auch Referenzversuche gestartet. Da die Ergebnisse der Referenzversuche den Erwartungen entsprachen, sollen diese in weiterer Folge nicht diskutiert werden.



4.1 Spezifikation der Absorptionsmittel

In diesem Teil sollen zuerst die unterschiedlichen Absorptionsmittel (Kalkstein, Kreide und gelöschter Kalk) und anschließend die einzelnen Absorptionsmittel kurz beschrieben werden. In diesem Sinne sind die Herkunft, die chemische Zusammensetzung und die Korngrößenverteilungen der einzelnen Absorptionsmittel erläutert. Die dazugehörigen Summenkurven der Korngrößenverteilungen finden sich im Anhang. Die chemischen Zusammensetzungen wurden im Labor der Austrian Energy & Environment AG (AEE) mittels ICP (Inductively Coupled Plasma) bestimmt. Die Korngrößenverteilung wird anhand des Kennwertes dp_{50} angegeben. Der Median dp_{50} ist der Äquivalenzdurchmesser, der von 50 Massenprozent der Körner über- bzw. unterschritten wird. Zusätzlich wird als zweiter Wert die Grenze genannt, unter der 90 Massenprozent der Körner liegen (dp_{90}).

4.2 Die unterschiedlichen Absorptionsmittel

4.2.1 Kreide

Kreide ist ein feines, mikrokristallines Sedimentgestein, das durch Ablagerung der Schalen von fossilen Kleinlebewesen wie Coccolithen und Kammerlingen entstanden ist. Kreide wird an zahlreichen Standorten entlang des europäischen Kreidegürtels abgebaut, von Großbritannien über Frankreich bis hin zur Insel Rügen in Norddeutschland. Durch die mikrokristalline Struktur reagiert die Kreide schneller als der Kalkstein mit größeren Kristallen. [20]

4.2.2 Kalkstein

Kalkstein ist ein dichtes bis grobkörniges Sedimentgestein, das zu mindestens 80 % aus Kalzit besteht. Kalkstein ist ebenfalls biogenen Ursprungs, aber stärker verfestigt als Kreide. Die eigentlichen Gesteinsbildner waren Schnecken und Muscheln sowie gesteinsbildende Korallen und Schwämme. Die Größe der Karbonatkristalle liegt zwischen derjenigen von Kreide und Marmor. Große Kalksteinvorkommen befinden sich im französischen Orgon sowie in Burgberg (Deutschland). Kalkgesteine finden sich auch auf der Schwäbischen und Fränkischen Alb, sowie in den Kalkalpen. [21]

Alle Kalksteine brausen im Gegensatz zu Dolomitstein schon mit kalter, verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Kohlendioxid stark auf. Die Stärke der Kohlendioxidentwicklung kann ein Hinweis auf die Höhe des Calcitanteils sein, doch reagieren feinkörnige Kalksteine heftiger als grobkörnige.



4.2.3 Gelöschter Kalk

Ab einer Temperatur von etwa 800 °C wird Kalkstein entsäuert, das heißt CO_2 wird ausgetrieben, und es entsteht der gebrannte Kalk (Kalkbrennen), chemisch Kalziumoxid CaO (auch ungelöschter Kalk). Wird gebrannter Kalk mit Wasser versetzt, entsteht unter Volumenvergrößerung und starker Wärmeentwicklung gelöschter Kalk, chemisch Kalziumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$. [22]

Das Kalziumhydroxid ist eine starke Base und dissoziiert deshalb in der Lösung vollständig. Die Reaktion zur Bildung des neutralen Salzes läuft sehr schnell ab. Daraus leitet sich die im Vergleich zum Kalziumkarbonat verbesserte Reaktivität ab.

4.3 Beschreibung der Absorptionsmittel

4.3.1 Absorptionsmittel 94G1

Für das Absorptionsmittel 94G1 wurden die Kalksteinmehle R 905 aus dem Werk Rheinkalk Rösenbeck und Körnung 20/90 mm, von denen insgesamt je 100 kg zur Verfügung stand, im Verhältnis von 3:1 miteinander vermischt. In der Tabelle 6 ist die chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittel laut Analyse des Labors der AEE dargestellt. Anzumerken ist hier, dass die Analysedaten des CaCO_3 -Gehalts des Produktes Körnung 20/90 mm stark von den Herstellerangaben abwich, da eigentlich ein anderes Analyseergebnis erwartet worden wäre.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels 94G1

		Analyse AEE	Herstellerangaben R 905	Herstellerangaben Körnung 20/90
CaCO₃	[%]	97,77	98,00	82,00
MgCO₃	[%]	1,15	1,20	1,30
FeCO₃	[%]	0,10	< 0,10	1,20
SiO₂	[%]	0,76	0,80	10,00
Al₂O₃	[%]	0,00	0,20	3,50

Der dp_{50} des Absorptionsmittels lag bei ca. 12 μm und 90 % der Partikel waren kleiner 63 μm .



4.3.2 Absorptionsmittel 98G2

Bei dem Absorptionsmittel 98G2 handelt es sich um das Kalksteinmehl R 905 aus dem Werk Rheinkalk Rösenbeck. Tabelle 7 zeigt die chemische Zusammensetzung.

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels 98G2

		Analyse AEE
CaCO₃	[%]	97,56
MgCO₃	[%]	0,92
FeCO₃	[%]	0,09
SiO₂	[%]	0,66
Al₂O₃	[%]	0,01

Aus der Korngrößenverteilung ist ersichtlich, dass der dp50 bei ca. 15 µm liegt und 90 % der Partikel kleiner 63 µm sind.

4.3.3 Absorptionsmittel 94F1

Das Absorptionsmittel 94F1 ist eine Mischung der Fraktionen < 45 µm der bereits erwähnten Kalksteinmehle R 905 (3/4) und dem Kalksteinmehl Körnung 20/90 mm (1/4). Tabelle 8 zeigt die chemische Zusammensetzung.

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittel 94F1

		Analyse AEE
CaCO₃	[%]	97,77
MgCO₃	[%]	1,00
FeCO₃	[%]	0,10
SiO₂	[%]	0,63
Al₂O₃	[%]	0,01

Der dp50 des Absorptionsmittels lag bei ca. 10 µm liegt. 90 % der Partikel waren kleiner 30 µm und 100 % kleiner 45 µm



4.3.4 Absorptionsmittel 94F2

So wie das Absorptionsmittel 94F1 ist auch das Absorptionsmittel 94F2 eine 3:1 Mischung der Kalksteinmehle R 905 aus dem Werk Rheinkalk Rösenbeck und dem Kalksteinmehl Körnung 20/90 mm. Dementsprechend weicht die in Tabelle 9 dargestellte chemische Zusammensetzung auch kaum von jener des Absorptionsmittels 94F1 ab.

Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels 94F2

		Analyse AEE
CaCO₃	[%]	97,59
MgCO₃	[%]	0,94
FeCO₃	[%]	0,09
SiO₂	[%]	0,66
Al₂O₃	[%]	0,00

Die Korngrößenverteilung entsprach genau jener des Absorptionsmittels 94F1 (dp50 bei ca. 10 µm, 90 % der Partikel kleiner 30 µm und 100 % kleiner 45 µm).

4.3.5 Absorptionsmittel K1

Bei dem Absorptionsmittel K1 handelt es sich um Kreide aus Gummern. Kreide ist ein weißer, feinkörniger, weicher, mariner Kalkstein, vorwiegend aus kalzitischen Mikrofossilien entstanden. Durch die geringere Härte und vor allem die im Vergleich zu anderen Kalksteinen kleineren Kristalle ist die Kreide reaktiver. Die chemische Zusammensetzung ist in der Tabelle 10 zusammengefasst. Dieses Material stand in großen Mengen im Technikum des Institutes für Verfahrenstechnik an der Montanuniversität Leoben zur Verfügung.

Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels K1

		Analyse AEE	Herstellerangaben
CaCO₃	[%]	94,56	98,00
MgCO₃	[%]	3,64	
FeCO₃	[%]	0,09	0,20
SiO₂	[%]	0,50	1,80
Al₂O₃	[%]	0,00	



Die Korngrößenverteilung war jener der Absorptionsmittel 94F1 und 94F2 sehr ähnlich. So betrug der dp_{50} der Probe ca. $10\ \mu\text{m}$, 90 % der Partikel waren kleiner $35\ \mu\text{m}$ und 100 % kleiner $100\ \mu\text{m}$.

4.3.6 Absorptionsmittel K2

Obwohl es sich bei dem Absorptionsmittel K2 um das gleiche Material wie bei dem Absorptionsmittel K1 handelt, weicht der CaCO_3 -Gehalt, wie aus Tabelle 11 ersichtlich, um einen Prozent ab. Daraus wird auch ersichtlich, wie inhomogen einzelne Chargen sein können und wie schwer die einzelnen Versuche zu reproduzieren sind.

Tabelle 11: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels K2

		Analyse AEE
CaCO_3	[%]	95,53
MgCO_3	[%]	3,53
FeCO_3	[%]	0,09
SiO_2	[%]	0,50
Al_2O_3	[%]	0,00

Die Korngrößenverteilung ist wieder dieselbe wie bei K1 (dp_{50} : $10\ \mu\text{m}$, 90 % < $35\ \mu\text{m}$ und 100 % < $100\ \mu\text{m}$).

4.3.7 Absorptionsmittel WK1

Bei dem Absorptionsmittel WK1 handelt es sich um ein Weißkalkhydrat (Produkt Spezikkalk der Firma Baunit). Dabei liegt das Ca nicht in Form eines Karbonates sondern in der eines Hydroxids vor. Tabelle 12 zeigt die chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels. Von diesem Produkt wurden für die Versuche 25 kg Material beschafft.

Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels WK1

		Analyse AEE
Ca(OH)_2	[%]	91,45
Mg(OH)_2	[%]	0,61
FeCO_3	[%]	0,11
SiO_2	[%]	0,41
Al_2O_3	[%]	0,13
Restfeuchte	[%]	4,66



Im vorliegenden Fall liegt ein Großteil der Partikel im Bereich kleiner 5 μm , der bei der vorliegenden Variante der Lasergranulometrie leider nicht genau erfasst werden kann. Durch Interpolation kann davon ausgegangen werden, dass der dp_{50} zwischen 2 und 3 μm lag, 90 % der Partikel kleiner 30 μm und 100 % < 90 μm waren.

4.3.8 Absorptionsmittel WK2

Für das Absorptionsmittel WK2 gilt selbiges wie für WK1. In der Tabelle 13 ist die entsprechende chemische Zusammensetzung dargestellt.

Tabelle 13: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels WK2

		Analyse AEE
Ca(OH)₂	[%]	90,73
Mg(OH)₂	[%]	0,59
FeCO₃	[%]	0,11
SiO₂	[%]	0,41
Al₂O₃	[%]	0,13
Restfeuchte	[%]	4,66

Im Fall der Korngrößenverteilung dieses Absorptionsmittels gilt wieder selbiges wie für WK1 (dp_{50} : 2-3 μm , 90 % < 30 μm und 100 % < 90 μm).

4.3.9 Absorptionsmittel RR1

Das Absorptionsmittel RR1 ist ein Kalkstein, der von der AEE aus dem Werk Rybnik beschafft wurde. Dessen chemische Zusammensetzung ist aus der Tabelle 14 ersichtlich. Von diesem Kalkstein standen ungefähr 50 kg zur Verfügung.

Tabelle 14: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels RR1

		Analyse AEE
CaCO₃	[%]	96,17
MgCO₃	[%]	1,75
FeCO₃	[%]	0,56
SiO₂	[%]	1,51
Al₂O₃	[%]	0,04

Der dp_{50} lag bei 10 μm , 90 % der Partikel waren kleiner 30 μm und 100 % kleiner 60 μm . Damit liegt die Korngrößenverteilung durchaus im Bereich der meisten anderen Absorptionsmittel.



4.3.10 Absorptionsmittel RR2

Das Absorptionsmittel RR2 wurde aus demselben Material wie RR1 entnommen. In der Tabelle 15 ist die chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels, wie sie im Labor der AEE bestimmt wurde, dargestellt.

Tabelle 15: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels RR2

		Analyse AEE
CaCO₃	[%]	96,22
MgCO₃	[%]	1,71
FeCO₃	[%]	0,58
SiO₂	[%]	1,38
Al₂O₃	[%]	0,03

Die Korngrößenverteilung ist die gleiche wie die des Absorptionsmittels RR1 (dp50:10 µm, 90 % < 30 µm und 100 % < 60 µm).

4.3.11 Absorptionsmittel MG1

Bei dem Absorptionsmittel MG1 handelt es sich um denselben Kalkstein aus dem Werk Rybnik wie bei den Absorptionsmitteln RR1 und RR2, nur, dass er in diesem Fall mit reinem Magnesiumkarbonat so gemischt wurde, dass das Absorptionsmittel einen Magnesiumkarbonatgehalt von ca. 4 % aufwies. In der Tabelle 16 ist die chemische Zusammensetzung, wie sie im Labor der AEE bestimmt wurde, dargestellt.

Tabelle 16: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels MG1

		Analyse AEE
CaCO₃	[%]	93,48
MgCO₃	[%]	4,51
FeCO₃	[%]	0,43
SiO₂	[%]	1,50
Al₂O₃	[%]	0,06

Da das beigemengte Magnesiumkarbonat ungefähr die selbe Korngrößenverteilung wie das Kalksteinmehl hatte und die Menge, die dazugegeben wurde sehr gering war, entspricht die Korngrößenverteilung des Absorptionsmittels MG1 genau jener der Absorptionsmittel RR1 und RR2 (dp50: 10 µm, 90 % < 30 µm und 100 % < 60 µm).



4.3.12 Absorptionsmittel MG2

Es handelt sich hierbei wieder um das gleiche Material wie bei MG1. Die entsprechende chemische Zusammensetzung (vgl. Tabelle 17) weicht dennoch etwas ab. So ist bei dieser Probe der CaCO_3 -Gehalt unter 93 % und der MgCO_3 -Gehalt über 5 %.

Tabelle 17: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels MG2

		Analyse AEE
CaCO_3	[%]	92,45
MgCO_3	[%]	5,27
FeCO_3	[%]	0,73
SiO_2	[%]	1,52
Al_2O_3	[%]	0,06

Für die Korngrößenverteilung gilt wieder selbiges wie bei dem Absorptionsmittel MG1 (dp50: 10 μm , 90 % < 30 μm und 100 % < 60 μm).

4.3.13 Absorptionsmittel GF451

Das Absorptionsmittel GF451 ist eine 1:1 Mischung des Siebrückstandes bei 45 μm des Kalksteinmehls R 905 und der aus der Walzenmühle gewonnenen Fraktion > 45 μm des Kalksteinmehls Körnung 20/90 mm. In der Tabelle 18 ist die chemische Zusammensetzung dargestellt. Aus der Aufbereitung wurden ca. 15 kg Material > 45 μm für die Absorptionsmittel GF451 und GF452 gewonnen.

Tabelle 18: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels GF451

		Analyse AEE
CaCO_3	[%]	97,02
MgCO_3	[%]	1,13
FeCO_3	[%]	0,10
SiO_2	[%]	1,75
Al_2O_3	[%]	0,01

Da dieses Absorptionsmittel ja aus zwei Materialien, die beide ausschließlich aus Partikeln > 45 μm bestehen, zusammengemischt wurde, waren auch wirklich 100 % > 45 μm . Der dp50 lag bei ca. 76 μm und 90 % der Partikel waren < 150 μm .



4.3.14 Absorptionsmittel GF452

Das Absorptionsmittel GF452 (siehe Tabelle 19) setzt sich genau so zusammen wie das Absorptionsmittel GF451.

Tabelle 19: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels GF452

		Analyse AEE
CaCO₃	[%]	98,11
MgCO₃	[%]	0,88
FeCO₃	[%]	0,06
SiO₂	[%]	0,66
Al₂O₃	[%]	0,00

In Bezug auf die Korngrößenverteilung gilt wie bei der chemischen Zusammensetzung, dass praktisch kein Unterschied zu GF451 besteht (100 % > 45 µm, dp50: ca.76 µm, 90 % < 150 µm.).

In Tabelle 20 sind zusammenfassend die wichtigsten Daten aller Absorptionsmittel dargestellt.



Tabelle 20: Daten der betrachteten Materialien

Versuch	CaCO ₃ [%]	MgCO ₃ [%]	dp50 [μm]	dp90 [μm]	Kurzbeschreibung	Bezug	Anmerkungen zur Aufbereitung
94F1	97,77	1	10	30	Kalksteinmehl 100 % < 45 mm	Rheinkalk	Mischung, gesiebt/gesichtet
94F2	97,59	0,94	10	30	Kalksteinmehl 100 % < 45 mm	Rheinkalk	Mischung, gesiebt/gesichtet
94G1	97,77	1,15	12	63	Kalksteinmehl	Rheinkalk	Mischung
98G2	97,56	0,92	15	63	Kalksteinmehl	Rheinkalk	
MG1	93,48	4,51	10	30	Kalksteinmehl	Werk Rybnik, AEE	Mischung mit reinem MgCO ₃
MG2	92,45	5,27	10	30	Kalksteinmehl	Werk Rybnik, AEE	Mischung mit reinem MgCO ₃
K1	94,56	3,64	10	35	Kreide	Omya GmbH	
K2	95,53	3,53	10	35	Kreide	Omya GmbH	
WK1	91,45	0,61	3	30	Weißkalk Ca(OH) ₂	Baunit	
WK2	90,73	0,59	3	30	Weißkalk Ca(OH) ₂	Baunit	
RR1	96,17	1,75	10	30	Kalksteinmehl	Werk Rybnik, AEE	
RR2	96,22	1,71	10	30	Kalksteinmehl	Werk Rybnik, AEE	
GF451R	97,02	1,13	75	150	Kalksteinmehl 100 % > 45 mm	Rheinkalk	Mischung Rückstand gesiebt/gesichtet
GF452	98,11	0,88	75	150	Kalksteinmehl 100 % > 45 mm	Rheinkalk	Mischung Rückstand gesiebt/gesichtet



5 Auswertung

Bei der Auswertung der Ergebnisse wird auf die Restkarbonatwerte, den erzielten Abscheidegrad, die Regelbarkeit und den Verlauf des pH-Wertes sowie die Reaktivität der Absorptionsmittel eingegangen.

5.1 Restkarbonat

Für die Bestimmung des Restkarbonates wird immer das nicht reagierte Kohlendioxid als Summe von CaCO_3 und MgCO_3 bestimmt. Restkarbonat daher, weil Kalkstein (CaCO_3) eingesetzt wird und sich ein normalerweise nur geringer Teil dem chemischen Prozess in einer Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) widersetzt. Der Restkarbonatwert ist ein Qualitätskriterium für das Produkt Gips. Wenn dieser weiterverarbeitet werden soll, bestehen strenge Vorgaben bezüglich des Restkarbonatwertes. In der Industrie werden daher Restkarbonatwerte um 1 % angestrebt.

Die Analyse der Start Suspensionen zeigte jedoch, dass die Restkarbonatwerte nicht nur sehr stark streuen, sondern teilweise auch sehr hoch liegen. Aus diesem Grund können für einen Vergleich der Restkarbonate zwischen den Versuchen nur die Tendenz und der Verlauf der Werte, aber nicht die Absolutwerte als solche, als relevant angesehen werden.

5.1.1 Restkarbonat der pH-geregelten Versuche

Bei den pH-geregelten Versuchen war eigentlich mit eher gleich bleibenden Restkarbonatwerten zu rechnen, da ja soviel frischer Kalk zudosiert wurde, wie zum Halten des pH-Wertes auf 5,5 notwendig war. Prinzipiell sollten die Werte gegen Ende hin leicht abnehmen, da sich mit Fortdauer allmählich alle Partikel lösen sollten.

Tatsächlich, wie aus Abbildung 22 ersichtlich, blieben mit Ausnahme des Versuches 94F1 die Werte annähernd konstant und nahmen gegen Ende hin ab.

Der Analysewert des Absorptionsmittels 94F1 bei 5 Stunden ist eigentlich nur so zu erklären, dass bei der Probenahme zufällig eine Probe gezogen wurde, die besonders viel ungelösten Kalk enthielt. Vor allem, dass der Wert der Probe bei 8 Stunden unter dem bei 3 Stunden, und weit unter dem von 5 Stunden liegt, deutet darauf hin. In diesem Sinne kann dieser Wert als Ausreißer betrachtet werden.



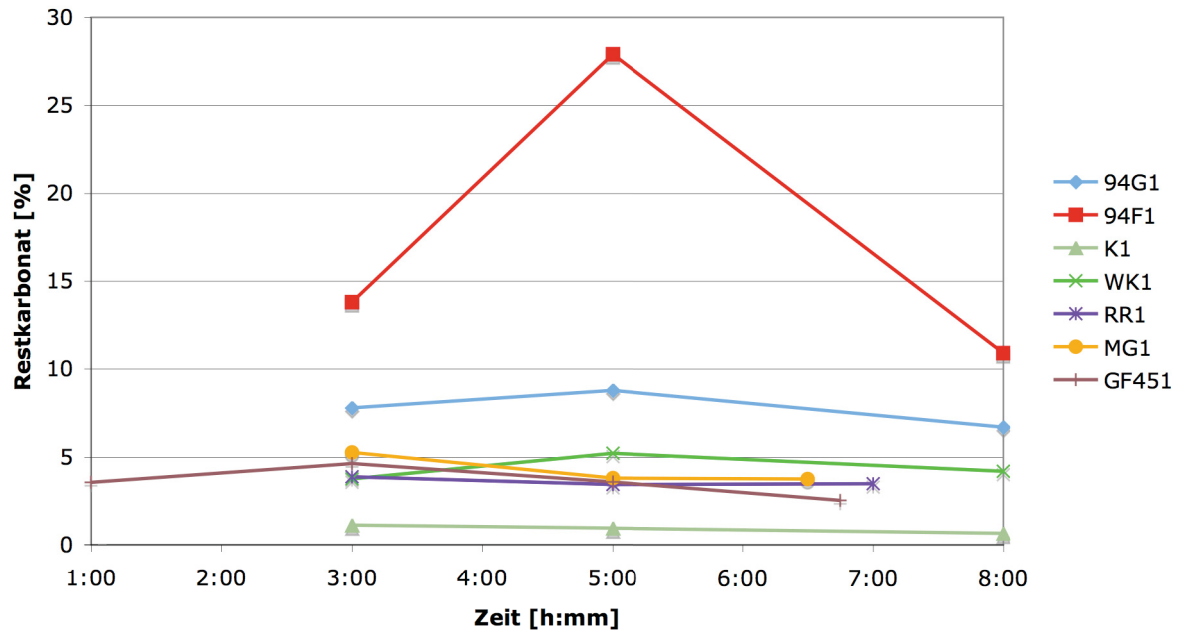


Abbildung 22: Verlauf des Restkarbonates bei den pH-geregelten Versuchen

Da die Werte bei der ersten Probenahme schon stark streuen und dies sicher auch auf die, wie im Kapitel Beschreibung des Versuchsablaufs dargestellt, unterschiedlich hohen Restkarbonatwerte der Start suspension zurückzuführen ist, ist in Abbildung 23 eine andere Darstellungsweise gewählt. Dabei wurde der jeweilige Wert bei 3 Stunden (für das Absorptionsmittel 45GF1 die Probe bei 1 Stunde, da bei diesem Versuch mehr Proben gezogen wurden) als Startwert genommen und die anderen Probenwerte durch diesen Startwert dividiert um eine normierte Darstellung zu erhalten.

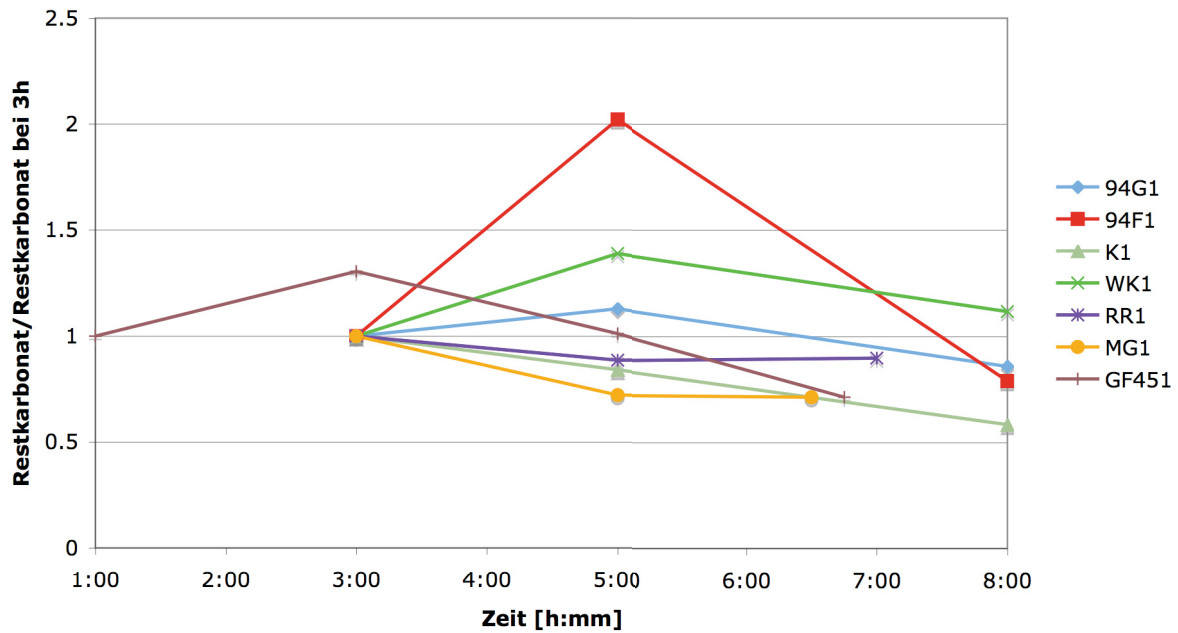


Abbildung 23: Verlauf der normierten Restkarbonate der pH-geregelten Versuche

Überraschend ist eigentlich nur der Verlauf bei dem Absorptionsmittel GF451. Dieses besteht lediglich aus Partikeln größer $45\ \mu\text{m}$, die sich laut der einschlägigen Literatur wesentlich schlechter und langsamer lösen. Zum einen wäre hier daher mit prinzipiell höheren Werten zu rechnen gewesen, und zum anderen war eigentlich nicht damit zu rechnen, dass der Restkarbonatwert ab der dritten Stunde eigentlich relativ stark fällt.

5.1.2 Restkarbonat der stöchiometrischen Versuche

Da bei den stöchiometrischen Versuchen ja genau so viel Kalksuspension zugeführt wurde, wie zur Erreichung eines Abscheidegrades von 100 % notwendig gewesen wäre, die Abscheidegrade aber generell wesentlich niedriger lagen, war davon auszugehen, dass der Restkarbonatwert im Laufe der Versuche zunimmt. Der Verlauf des Restkarbonats über die Versuchsdauer ist aus Abbildung 24 ersichtlich. Anzumerken ist, dass manche Versuche (GF452, MG2, RR2) aus Mangel an Material nicht über die vollen acht Stunden liefen.

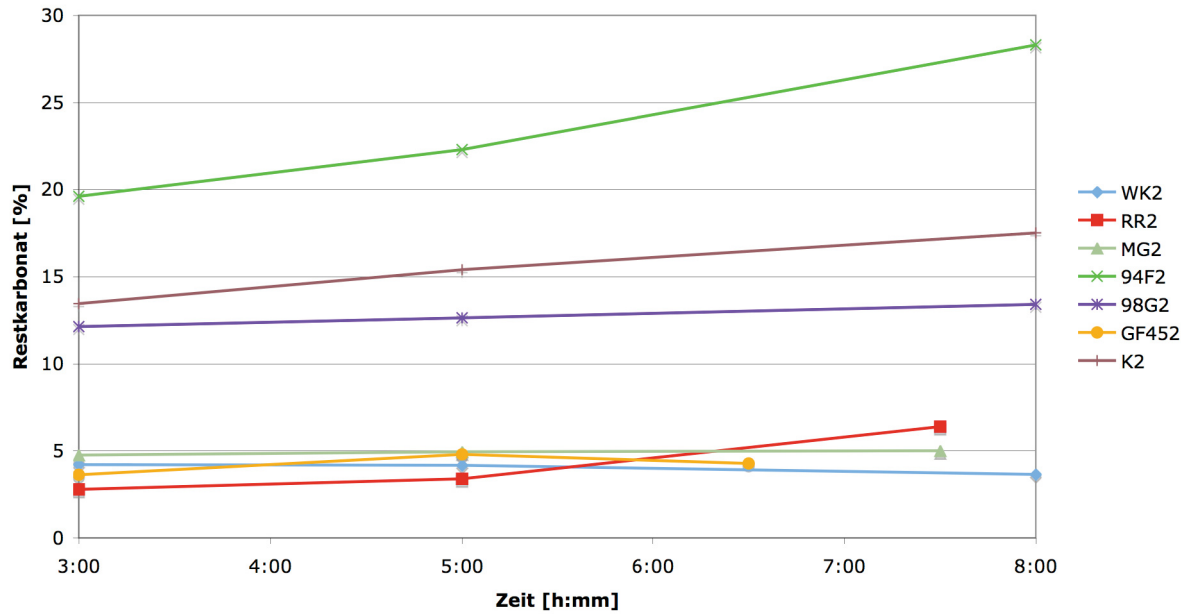


Abbildung 24: Verlauf des Restkarbonates bei den stöchiometrischen Versuchen

Auch bei den stöchiometrischen Versuchen weichen die Restkarbonatwerte nach 3 Stunden stark voneinander ab, weshalb wieder die, bei den pH-geregelten Versuchen schon beschriebene, normierte Darstellung sinnvoll scheint.

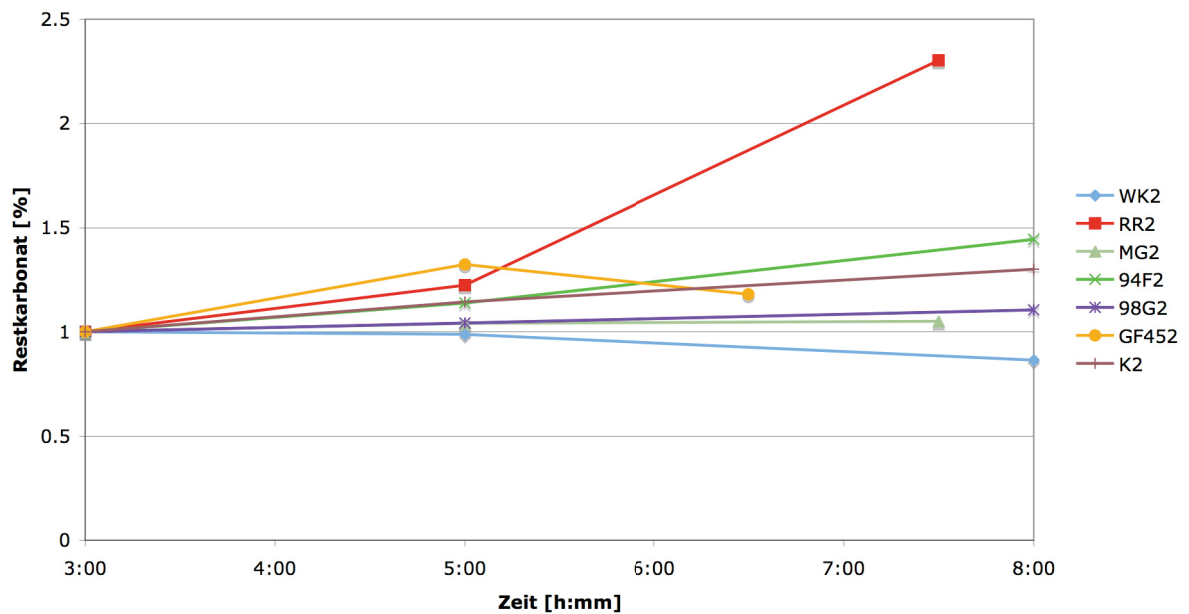


Abbildung 25: Verlauf der normierten Restkarbonate der stöchiometrischen Versuche

Bis auf die Absorptionsmittel GF452 und WK2 bestätigte sich die Annahme, dass die Werte des Restkarbonates mit Fortdauer der Versuche steigen werden.



Der Verlauf des Restkarbonates des Absorptionsmittels GF452 unterscheidet sich von denen der anderen Versuche, da er zuerst steigt, und nach 5 Stunden fällt. Dieses Ergebnis ist allerdings nicht weiter überraschend, da aus der Literatur bereits bekannt ist, dass sich zuerst die feinen Partikel lösen und dann erst die gröberen. Und da es sich bei dem Absorptionsmittel GF452 um ein Absorptionsmittel handelt, bei dem 100 % der Partikel größer als 45 μm waren, war mit einem Anstieg des Restkarbonates am Anfang und einer Abnahme gegen Ende hin zu rechnen. Wie aus Abbildung 24 ersichtlich, sind die Werte allerdings auf einem sehr niedrigen Niveau, was eigentlich nicht zu erwarten war. Dies ist allerdings dadurch zu erklären, dass der pH am Anfang des Versuches sehr stark sank und trotz starker Zudosierung nicht stieg und auch am Ende des Versuches noch unter 5,5 lag. Da die Kalksteinlösung, wie im Theorieteil bereits beschrieben, stark vom pH des Systems abhängt und prinzipiell bei niedrigeren pH-Werten besser abläuft, erklärt dies die niederen Restkarbonatwerte bei diesem Versuch. Zur Veranschaulichung soll Abbildung 26 dienen, in der der pH-Verlauf des Absorptionsmittels GF452, und zum Vergleich des Absorptionsmittels 98G2, dargestellt ist. Es ist daraus klar ersichtlich, dass der pH-Wert bei dem Versuch GF452 ständig deutlich unter dem des Versuches 98G2 liegt.

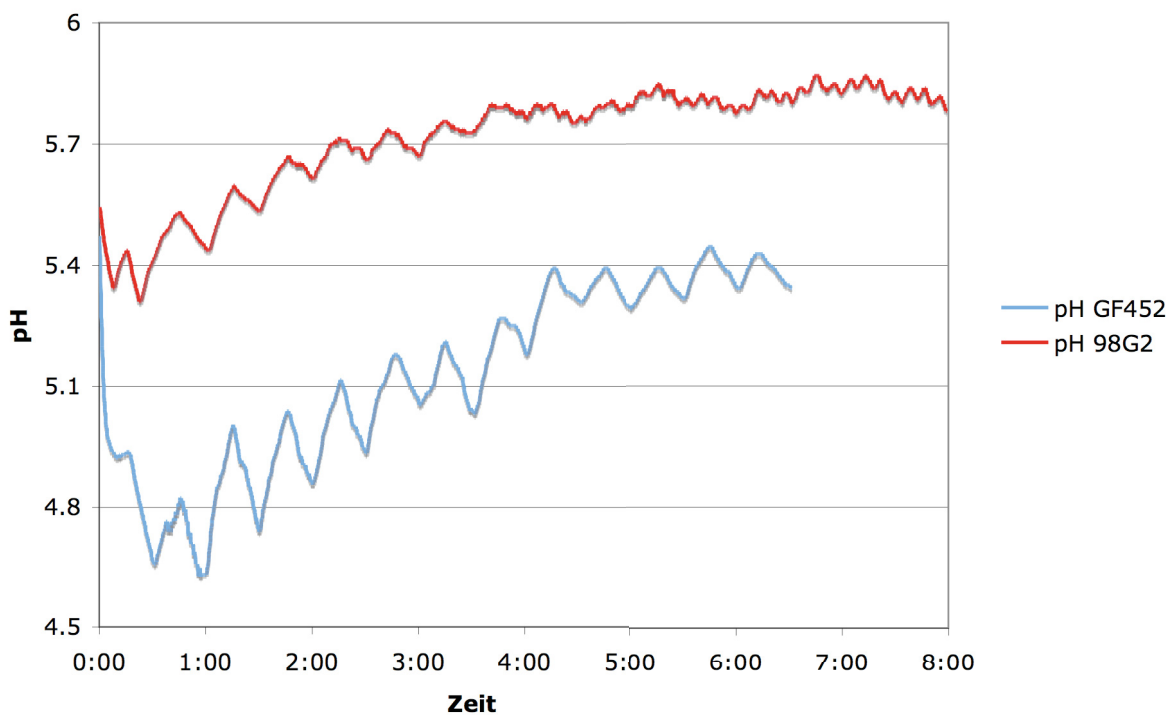


Abbildung 26 : Gegenüberstellung der pH Verläufe der Absorptionsmittel GF452 und 98G2

Im Fall des Versuches WK2 ist die Abnahme des Restkarbonates aus mehreren Gründen zu erwarten gewesen. Zum einen handelt es sich, wie bereits erwähnt, um ein Absorptionsmittel, bei dem das Ca in der Form des reaktiveren Hydroxids vorliegt, weshalb davon auszugehen war, dass die Restkarbonatwerte geringer sein werden. Zum anderen wurde bei diesem Versuch nicht wirklich stöchiometrisch zudosiert, sondern



unterstöchiometrisch, da der pH-Wert sonst zu schnell gestiegen wäre und es schwer gewesen wäre, einen Vergleich mit den anderen Versuchen ziehen.

In der normierten Darstellung fällt auch der steile Anstieg des Restkarbonates bei dem Absorptionsmittel RR2 auf. Unter Berücksichtigung von Abbildung 24 sieht man aber, dass der Wert zwar prozentuell stark ansteigt, aber im Vergleich mit anderen Versuchen generell niedrig liegt. Die Begründung des vergleichsweise hohen Wertes liegt eher im Zeitpunkt der Probenahme, da in diesem Fall die letzte Zudosierung relativ kurz vor der Probenahme durchgeführt wurde und nicht ausgeschlossen werden kann, dass aufgrund unzureichender Durchmischung im Sumpf, die Probe relativ viel ungelösten Kalkstein enthielt.

Verwunderlich ist, dass nach dem Absorptionsmittel RR2 das Absorptionsmittel 94F2 jenes ist, bei dem das Restkarbonat am stärksten steigt. Da dieses Absorptionsmittel eigentlich eines derer ist, das hauptsächlich aus feinen Partikeln besteht, war eigentlich damit zu rechnen, dass es sich besonders gut lösen würde. Allerdings legt die Betrachtung der Abbildung 24 nahe, dass die Start suspension für diesen Versuch schon einen weitaus höheren Gehalt an Restkarbonat aufwies. Dies dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach die Auflösung beeinflusst haben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der größte den Verlauf des Restkarbonates bestimmende Faktor das bereits vorhandene Restkarbonat in der Start suspension war und dieser Effekt den Einfluss des Absorptionsmittels überdeckt. Bei ganz groben Absorptionsmitteln allerdings weicht der Verlauf des Restkarbonates vom üblichen Verlauf ab, da er zuerst steigt und dann fällt. Dies bestätigt die Aussagen aus der Literatur, dass sich gröbere Partikel langsamer lösen.



5.2 Abscheidegrad

Der Abscheidegrad (ASG) besagt, wie viel Prozent des SO_2 aus dem Abgas bei der Reinigung abgeschieden werden. Zur Übersicht sind anfangs die mittleren Abscheidegrade zusammen mit den niedrigsten und den höchsten erzielten Abscheidegraden der jeweiligen Versuche in Tabelle 21 dargestellt. Die Reihung und Interpretation soll dann in der Folge getrennt für pH-geregelte und stöchiometrische Versuche geschehen.

Tabelle 21: Erzielte Abscheidegrade der Versuche

Versuch	mittlerer ASG	minimaler ASG	maximaler ASG
	[%]	[%]	[%]
94G1	77,08	75,85	78,71
98G2	77,85	72,85	80,65
94F1	76,00	74,05	77,53
94F2	77,31	73,05	80,61
K1	78,94	77,49	80,18
K2	78,24	74,76	80,33
WK1	78,94	74,91	80,80
WK2	81,06	72,06	86,65
RR1	74,87	72,94	76,43
RR2	76,68	73,56	78,16
MG1	76,17	74,18	79,25
MG2	75,00	71,37	77,48
GF451	72,39	69,54	74,44
GF452	74,94	73,18	76,49

5.2.1 Auswahl des Betrachtungszeitraumes

Da es bei den Versuchen immer unterschiedlich lange dauerte, bis sich konstante Bedingungen eingestellt hatten, wird für die Darstellung und Interpretation der Ergebnisse nur ein Teil der acht Stunden Versuchsdauer betrachtet.

Bei den pH-geregelten Versuchen wird das Zeitfenster von Stunde drei bis Stunde fünf untersucht. Dadurch fallen zwei der drei gezogenen Proben in den Betrachtungszeitraum. Einzig beim Versuch GF451 wurde als Betrachtungszeitraum die Spanne von Stunde eins bis Stunde drei gewählt, da in diesem Bereich ein gleichmäßiger Verlauf festgestellt wurde. Da bei diesem Versuch schon nach einer Stunde die erste Probe gezogen wurde, stehen auch hier zwei Proben aus dem Betrachtungszeitraum zur Verfügung.

Bei den Versuchen, bei denen stöchiometrisch zudosiert wurde, scheint die Betrachtung eines gewissen Zeitfensters nicht sinnvoll, da der pH bei den verschiedenen Versuchen



unterschiedlich rasch und hoch stieg. Aus diesem Grund wird, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei den Abscheidegraden zu erlangen, nur der Teil der Versuche betrachtet, in dem der pH-Wert in einem bestimmten Bereich liegt. Das bedeutet allerdings, dass die betrachteten Zeitspannen unterschiedlich sind und nur eine der drei Proben (in den meisten Fällen die nach drei Stunden gezogene) in den Betrachtungszeitraum fällt. Um einen Bereich zu finden, für den von allen Versuchen Ergebnisse vorliegen, wurden die gesamten pH-Bereiche der einzelnen Versuche gegenübergestellt. Aufgrund dieser in Tabelle 22 zusammengefassten Daten wurde entschieden, nur den Bereich, bei dem der pH zwischen 5,35 und 5,75 lag, zu betrachten. Im Fall des Versuchs GF452, bei dem der pH im Laufe des Versuches nicht mehr über 5,47 stieg, wurde der Bereich ab dem Überschreiten des pHs von 5,35 bis zum Versuchsende gewählt.

Tabelle 22: Tabellarische Gegenüberstellung der pH-Bereiche der einzelnen stöchiometrischen Versuche

Versuch	Min pH	Max pH
GF452	4,62	5,47
MG2	5,31	5,85
RR2	5,22	6,04
94F2	5,34	5,84
98G2	5,31	5,85
K2	5,34	5,82
WK2	5,04	7,44

Im Folgenden soll verdeutlicht werden, warum die Wahl des Betrachtungszeitraums vor allem bei den stöchiometrischen Versuchen für die Vergleichbarkeit notwendig ist. Tabelle 23 zeigt für diese Versuche, wie unterschiedlich die Abscheidegrade im Betrachtungszeitraum im Vergleich zu den über acht Stunden gemittelten sind.

Tabelle 23: Gegenüberstellung der Abscheidegrade

Versuch	ASG 8 h	ASG BZ
	[%]	[%]
GF452	73,63	74,94
MG2	75,63	75,00
RR2	78,25	76,68
94F2	79,27	77,31
98G2	79,20	77,85
K2	79,10	78,24
WK2	82,48	81,06



Aus Tabelle 23 kann ebenfalls abgelesen werden, dass die über den Betrachtungszeitraum gemittelten Abscheidegrade prinzipiell geringer sind als die über die gesamte Versuchsdauer gemittelten. Die Abweichung dabei liegt zwischen 0,63 % (bei dem Absorptionsmittel MG2) und 1,96 % (Absorptionsmittel 94F2).

Anhand der Abbildung 27 ist das allerdings leicht zu erklären. Man sieht, dass mit dem pH-Wert auch der Abscheidegrad im Laufe des Versuches stieg. Am Ende des Betrachtungszeitraumes ist ein hoher pH erreicht und es wird auch eine gute Abscheideleistung erzielt. Da der Versuch anschließend noch weitergefahren wird, im Fall des in der Abbildung beschriebenen Versuches 94F2 noch weitere fünf Stunden, steigt demnach natürlich auch der mittlere Abscheidegrad im Laufe des Versuches. Diese Ergebnisse stimmen durchaus mit den aus der Literaturrecherche gewonnen Erkenntnissen überein.

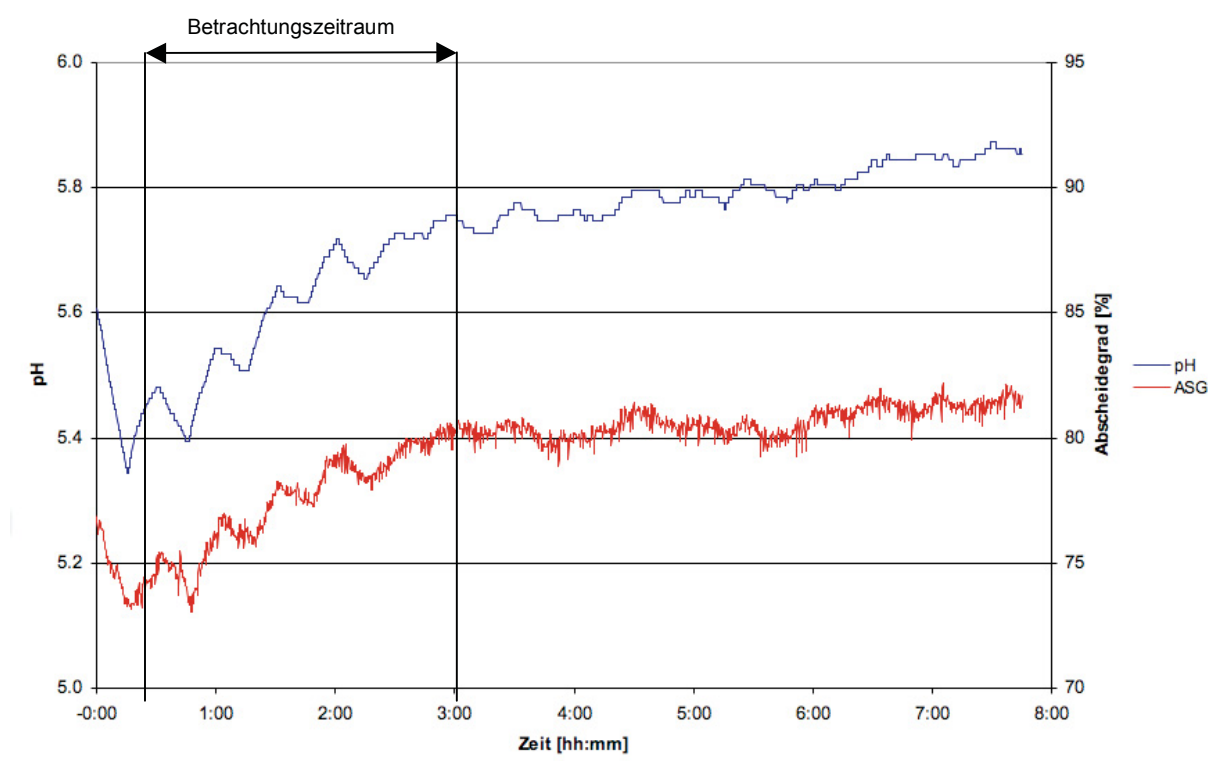


Abbildung 27: Zusammenhang pH und ASG anhand des Absorptionsmittels 94F2

Einzig bei dem Absorptionsmittel GF452 ist der durchschnittliche Abscheidegrad im Betrachtungszeitraum höher als der durchschnittliche Abscheidegrad bei der Betrachtung des ganzen Versuches. Unter Berücksichtigung der in Tabelle 22 dargestellten pH-Bereiche und der Tatsache, dass der Abscheidegrad mit dem pH steigt, ist dies jedoch leicht zu erklären. Bei dem Versuch GF452 ist der Betrachtungszeitraum gleichbedeutend mit dem Bereich des maximalen pHs und damit auch des maximalen Abscheidegrades. Zum besseren Verständnis sind der Verlauf des pHs und des Abscheidegrades des Absorptionsmittels GF452 in der anschließenden Abbildung (vgl. Abbildung 28) den entsprechenden Verläufen des Versuches 98G2 gegenübergestellt.



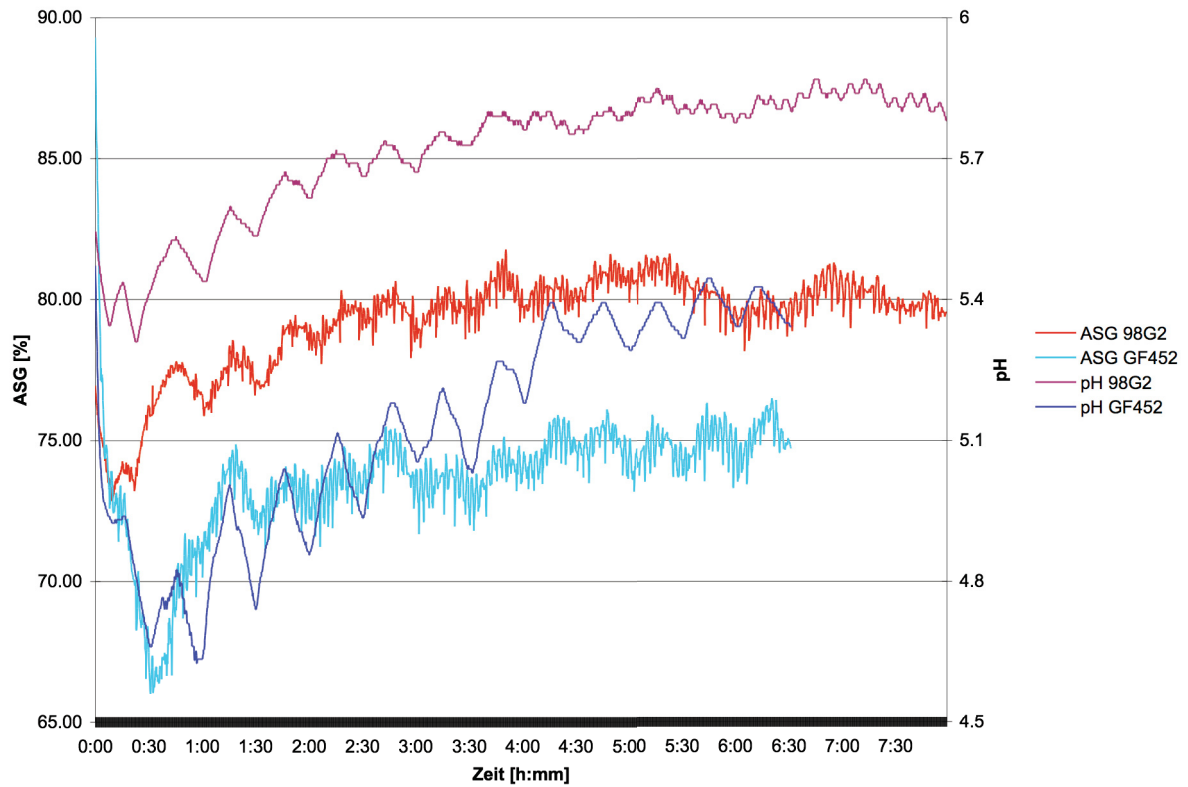


Abbildung 28: Darstellung der Verläufe des pHs und der Abscheidegrade der Adsorbentien GF452 und 98G2

5.2.2 Abscheidegrade der pH-geregelten Versuche

Unter Berücksichtigung der Literaturrecherche war bei den pH-geregelten Versuchen damit zu rechnen, dass mit der Kreide und dem gelöschten Kalk sowie dem feinsten Kalkstein die besten Abscheidegrade erreicht werden können. Auch war davon auszugehen, dass mit dem ganz groben Absorptionsmittel (GF451) eine wesentlich schlechtere Abscheideleistung erreicht wird. Tabelle 24 zeigt die Abscheidegrade der einzelnen Versuche, gereiht vom schlechtesten zum besten Abscheidegrad. Dabei zeigt sich, dass sich die weiter oben genannten Erwartungen erfüllten, da mit dem Absorptionsmittel GF451 wirklich die schlechteste und den Absorptionsmitteln K1 und WK1 die beste Abscheideleistung erzielt wurde.

Tabelle 24: Reihung der pH-geregelten Versuche nach dem erzielten ASG

Versuch	ASG BZ
	[%]
GF451R	72,39
RR1	74,87
94F1	76,00
MG1	76,17
94G1	77,38
K1	78,94
WK1	78,94

Hier soll allerdings ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass durch die Zudosierung auf einen bestimmten pH nicht ausgeschlossen werden kann, dass durch verstärktes Zudosieren der tatsächliche Einfluss der Reinheit oder Feinheit des Absorptionsmittels durchaus auch ein wenig verzerrt dargestellt sein könnte.

Um genauere Aussagen über den Einfluss der Kalksteinqualität auf den Betrieb einer Rauchgasreinigungsanlage treffen zu können, wird in den kommenden Abbildungen (vgl. Abbildung 30 und Abbildung 32) versucht, den Einfluss der Korngrößenverteilung und der Kalksteinreinheit genauer zu betrachten und darzustellen.

In Abbildung 30 werden die Absorptionsmittel MG1, RR1 und 94F1 der pH-geregelten Versuche miteinander verglichen. Alle drei Absorptionsmittel hatten einen dp50 von 10 μm und 90 % der Partikel waren kleiner als 30 μm . Allerdings sind die Absorptionsmittel unterschiedlich rein (MG1: 93,48 % CaCO_3 , RR1: 96,17 % CaCO_3 , 94F1: 97,77 % CaCO_3).



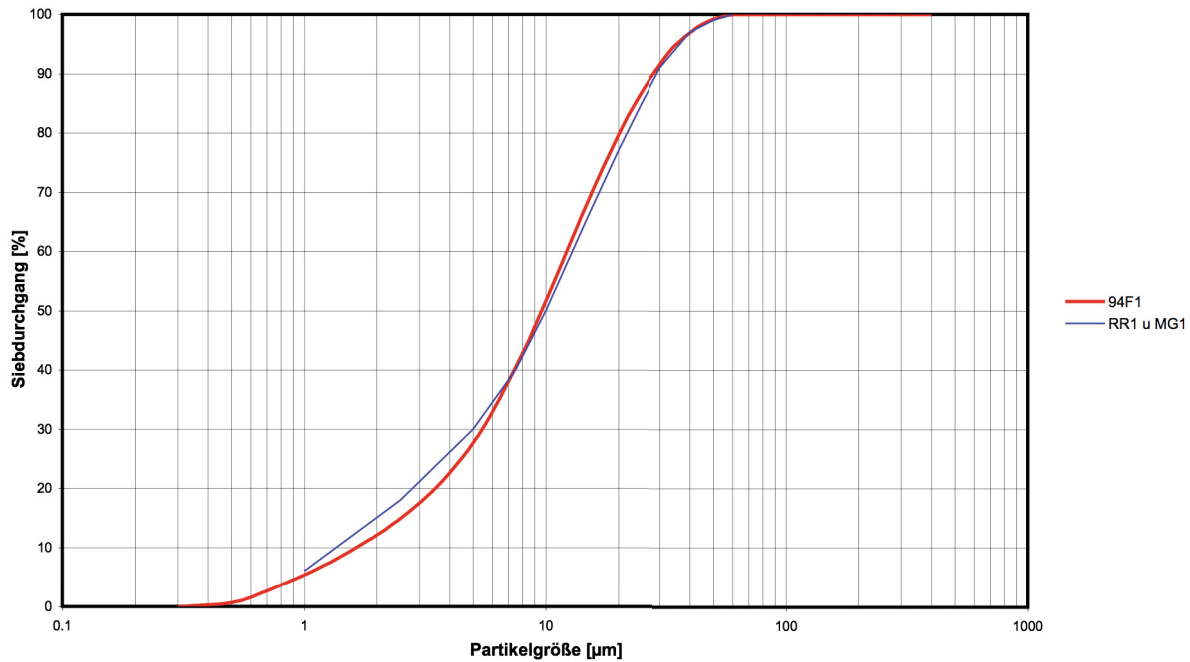


Abbildung 29: Korngrößenverteilungen des Absorptionsmittels 94F1 (rot) und der Absorptionsmittel RR1 und MG1 (beide blau)

An und für sich würde man erwarten dass der Abscheidegrad mit steigendem CaCO_3 -Gehalt des Absorptionsmittels besser werden würde. Wie aus der Abbildung ersichtlich, wurde allerdings mit dem Absorptionsmittel mit dem geringsten Gehalt an CaCO_3 der beste Abscheidegrad erzielt. Die zwei anderen Absorptionsmittel zeigen das erwartete Bild. Auffällig dabei ist, dass das Absorptionsmittel 94F1 überhaupt unter den Erwartungen blieb. Wie vorangehend schon beschrieben war auch der Verlauf des Restkarbonates bzw. die Restkarbonatwerte sehr auffällig und nicht den Erwartungen entsprechend. Das einzig erwähnenswerte der diesem Versuch verwendeten Start Suspension ist der hohe Restkarbonatwert der schon vorhanden war (8,3 %). Der hohe Restkarbonatwert der Start Suspension bedeutet ja nichts anderes, als dass schon ungelöstes CaCO_3 in der Lösung vorliegt. Dies wiederum beeinflusst das Lösungsgleichgewicht des CaCO_3 dahingehend, dass sich weniger CaCO_3 des Absorptionsmittels lösen wird und dadurch der Einfluss des Absorptionsmittels auf das Ergebnis des Versuches abgeschwächt wird.

Wie bei der Spezifikation der Absorptionsmittel schon erwähnt, handelt es sich bei den Absorptionsmitteln RR1 und MG1 prinzipiell um den gleichen Kalkstein, der im Fall des Absorptionsmittels MG1 mit reinem MgCO_3 vermischt wurde, um den CaCO_3 -Gehalt zu senken. Im Theorieteil wurde schon davon gesprochen, dass das Magnesium zumindest im neutralen und basischen Milieu die Auflösungsrate des CaCO_3 beeinflusst, im sauren Bereich dieser Einfluss aber anscheinend sehr gering ist. Dabei wurden allerdings Versuche bei pH Werten von 1 und 3 durchgeführt. Bei dem pH der Versuche von 5,5 kann also zumindest eine geringfügige negative Beeinflussung nicht ausgeschlossen werden. Zumindest sollte sich, selbst wenn das Magnesium nicht als Inhibitor agiert, zumindest der verringerte CaCO_3 -Gehalt im Ergebnis niederschlagen. Tatsächlich ist es aber so, dass mit



dem Absorptionsmittel MG1 ein besserer Abscheidegrad erzielt wurde als mit dem Absorptionsmittel RR1. Die Kalksteinanalysen der beiden Absorptionsmittel zeigen, dass sich die beiden lediglich im MgCO_3 -Anteil unterscheiden, also auch der Einfluss anderer Ionen eigentlich ausgeschlossen werden kann.

Die Begründung des erhöhten Abscheidegrades mit dem Absorptionsmittel MG1 könnte darauf zurückzuführen sein, dass Magnesiumkarbonat wesentlich besser (in reinem Wasser ungefähr um den Faktor 8) löslich ist als Kalziumkarbonat und unter Umständen als Puffer in der Lösung wirken könnte. Über die Bildung von Magnesiumsulfat könnte es in weiterer Folge eine Verbesserung des Abscheidegrades hervorrufen. Allerdings zeigt die Analyse der Proben, dass der Magnesiumgehalt der Waschflüssigkeit über die Versuchsdauer ziemlich konstant blieb.

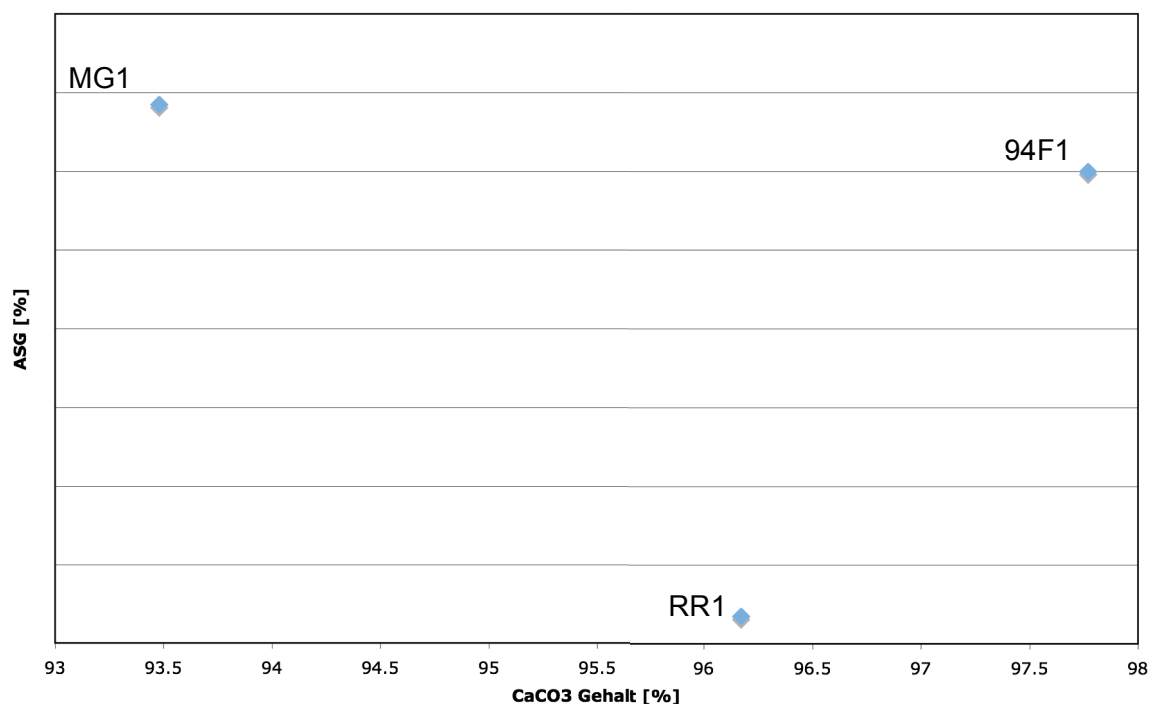


Abbildung 30: Zusammenhang des Abscheidegrades mit dem CaCO_3 Gehalt der Absorptionsmittel mit einem dp_{50} von $10 \mu\text{m}$ für die pH-geregelten Versuche

Abbildung 32 zeigt den Vergleich der Absorptionsmittel GF451, 94F1 und 94G1. Die drei Absorptionsmittel hatten alle ungefähr dieselbe Zusammensetzung (GF451: 97,02 % CaCO_3 , 94G1: 97,77 % CaCO_3 , 94F1: 97,77 % CaCO_3), unterschieden sich aber in ihrer Korngrößenverteilung (vgl. Abbildung 31). So lag der dp_{50} des Absorptionsmittels GF451 bei $75 \mu\text{m}$, der von 94G1 bei $12 \mu\text{m}$ und der von 94F1 bei $10 \mu\text{m}$. 90 % der Partikel des Absorptionsmittels 94F1 waren 90 % kleiner $30 \mu\text{m}$, bei 94G1 waren 90 % kleiner $63 \mu\text{m}$. Der Grobkornanteil war also bei dem Absorptionsmittel 94G1 wesentlich höher. Laut der Literatur sollte der Abscheidegrad umso besser sein, je feiner das Absorptionsmittel.



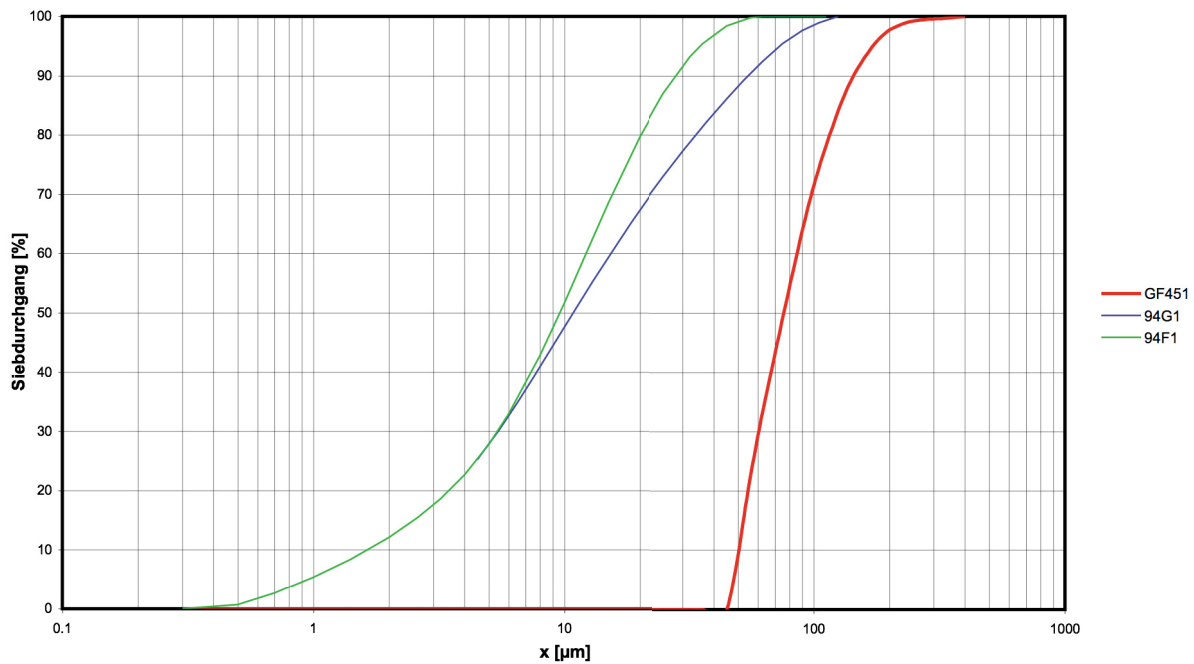


Abbildung 31: Korngrößenverteilungen der Absorptionsmittel 94F1 (grün), 94G1 (blau) und GF451 (rot)

Tatsächlich war der Abscheidegrad des ganz groben Absorptionsmittels mit Abstand der schlechteste. Man muss dabei natürlich erwähnen, dass es sich dabei um ein Absorptionsmittel handelt, wie sie in der Industrie nie eingesetzt werden würde.

Allerdings wurde mit dem gröberen Absorptionsmittel 94G1 eine bessere Abscheideleistung als mit 94F1 erzielt. Auf die Problematik des Absorptionsmittels 94F1 wurde schon eingegangen.

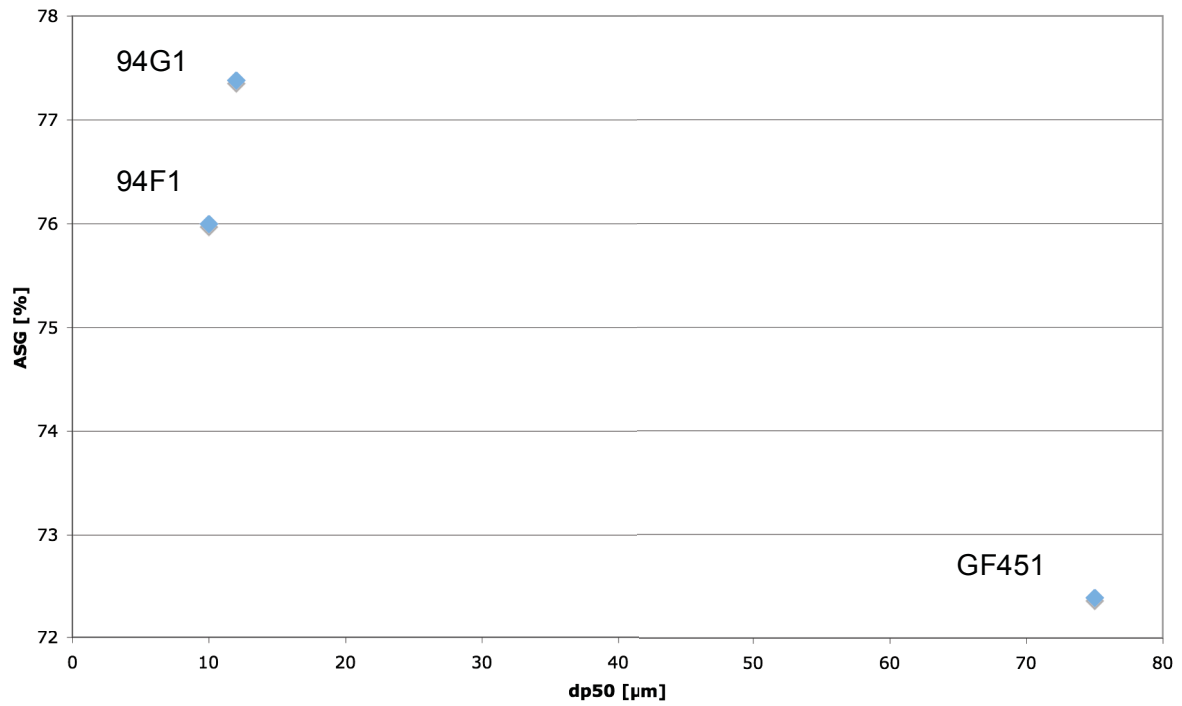


Abbildung 32: Zusammenhang des Abscheidegrades und des dp50 für die Absorptionsmittel mit einem CaCO_3 -Gehalt von ca. 97 % bei den pH-geregelten Versuchen

5.2.3 Abscheidegrade der stöchiometrischen Versuche

Prinzipiell galten im Fall der stöchiometrischen Versuche die gleichen Erwartungen bezüglich der Reihung der Absorptionsmittel nach dem erzielten Abscheidegrad. So wurde damit gerechnet, dass das Absorptionsmittel GF452 am schlechtesten, und die Absorptionsmittel WK2 und K2 am besten abschneiden würden. Tabelle 25, in der die stöchiometrischen Versuche nach dem erzielten mittleren Abscheidegrad gereiht sind, zeigt, dass diese Annahmen bestätigt wurden.

Durch die stöchiometrische Zudosierung erhoffte man sich allerdings, dass die absorptionsmittelspezifischen Einflüsse noch stärker zum Ausdruck kommen würden.

Tabelle 25: Reihung der stöchiometrischen Versuche nach dem erzielten ASG

Versuch	ASG BZ
	[%]
GF452	74,94
MG2	75,00
RR2	76,68
94F2	77,31
98G2	77,85
K2	78,24
WK2	81,06

Auch hier soll versucht werden, den Einfluss der Korngrößenverteilung und der Reinheit der Absorptionsmittel genauer darzustellen.

Abbildung 33 zeigt den Zusammenhang Abscheidegrad und Reinheit des Absorptionsmittels für die Absorptionsmittel MG2 (CaCO₃-Gehalt: 92,45 %), RR2 (CaCO₃-Gehalt: 96,22 %) und 94F2 (CaCO₃-Gehalt: 97,59 %). Dabei hatten alle drei Absorptionsmittel eine sehr ähnliche Korngrößenverteilung mit einem dp50 von 10 µm. Auch lagen bei allen drei Absorptionsmitteln 90 % der Partikel kleiner 30 µm vor. Hier zeigt sich ein linearer Zusammenhang bzw. Anstieg des Abscheidegrades mit steigendem CaCO₃-Gehalt des Absorptionsmittels. Die Korngrößenverteilungen entsprechen den in Abbildung 29 dargestellten (rot: 94F2, blau: RR2 und MG2).



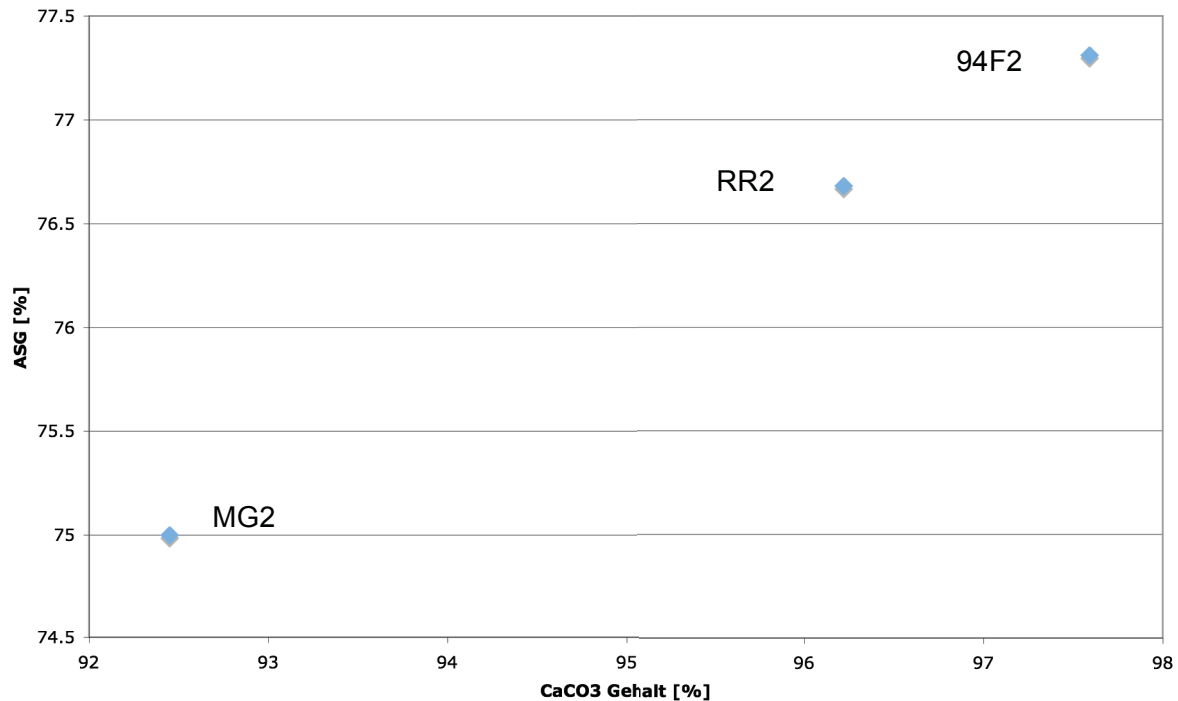


Abbildung 33: Zusammenhang des Abscheidegrades mit dem CaCO₃-Gehalt der Absorptionsmittel mit einem dp50 von 10 µm für die stöchiometrischen Versuche

In Abbildung 34 ist der Zusammenhang Abscheidegrad – Korngrößenverteilung bei den stöchiometrischen Versuchen dargestellt. Dafür wurden die Absorptionsmittel GF452, 98G2 und 94F2 miteinander verglichen. Die Reinheit der drei Absorptionsmittel war annähernd gleich. So wies das Absorptionsmittel GF452 einen CaCO₃-Gehalt von 98,11 % auf, bei dem Absorptionsmittel 98G2 lag dieser bei 97,56 % und bei 94F2 bei 97,59 %. Allerdings unterschieden sich die Absorptionsmittel eben in ihrer Korngrößenverteilung (GF452: dp50 von 75 µm, 90 % < 150 µm; 94F2: dp50 von 10 µm, 90 % < 30 µm; 98G2: dp50 von 15 µm, 90 % < 63 µm). Aufgrund der im Zuge der Spezifikation der Absorptionsmittel angesprochenen gleichen Herkunft entsprechen die Korngrößenverteilungen der Absorptionsmittel den in Abbildung 31 dargestellten. Dabei entspricht die rote Kurve dem Absorptionsmittel GF452, die blaue dem Absorptionsmittel 98G2 und die grüne Kurve dem Absorptionsmittel 94F2.

Der Zusammenhang ist jenem der pH-geregelten Versuche sehr ähnlich. Auch hier ist das größte Absorptionsmittel jenes, das klar am schlechtesten arbeitete. Und auch bei den stöchiometrischen Versuchen trat der Fall ein, dass der Abscheidegrad des leicht größeren Absorptionsmittels im Mittel höher lag als bei dem ganz feinen Absorptionsmittel, mit dem Unterschied, dass 94F2 eigentlich die Erwartungen bezüglich des Abscheidegrades erfüllte, 98G2 allerdings über den Erwartungen blieb. Da der Unterschied der Korngrößenverteilungen der beiden Absorptionsmittel nicht allzu groß ist und aus der Literaturstudie ja bekannt ist, dass sich die feineren Partikel schneller und besser lösen, ist



davon auszugehen, dass der hier auftretende Effekt rein auf die Start suspension, und hierbei besonders auf den Restkarbonatwert der Start suspension, zurückzuführen ist.

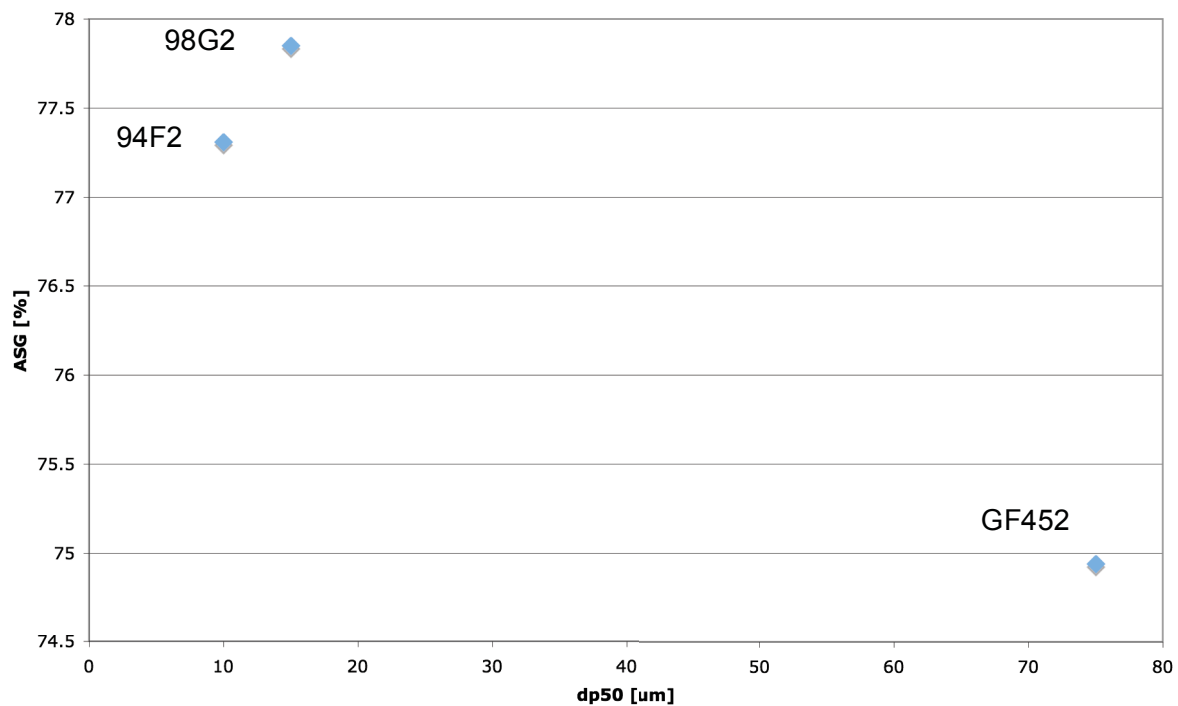


Abbildung 34: Zusammenhang des Abscheidegrades und des dp50 für die Absorptionsmittel mit einem CaCO_3 -Gehalt von ca. 97 % bei den stöchiometrischen Versuchen

5.2.3.1 Zusammenhang von Abscheidegrad und pH

Wie im Theorieteil schon beschrieben, hat der pH großen Einfluss sowohl auf die Kalksteinlösung als auch auf die SO_2 -Absorption. So ist der Kalkstein bei niedrigem pH besser löslich, die SO_2 -Absorption jedoch steigt mit steigendem pH.

Es ist schwierig, den Abscheidegrad als Funktion des pHs darzustellen, da der pH-Wert schwankt und die Abscheidegrade, die bei einem gewissen pH erzielt wurden, stark davon abhängen, ob sich der pH gerade im Steigen oder Sinken befand. Eine Darstellung Abscheidegrad über pH ist daher nur begrenzt sinnvoll.

Der Betrachtungszeitraum der stöchiometrischen Versuche ist, wie bereits erwähnt, so gewählt, dass nur der Bereich, in dem der pH zwischen 5,35 und 5,75 lag, betrachtet wurde. In Abbildung 35 sind daher die Verläufe der Abscheidegrade im Betrachtungszeitraum der Versuche dargestellt. Anzumerken ist wieder, dass bei dem Versuch GF452 nicht derselbe pH-Bereich dargestellt ist, da der pH im Laufe des Versuches nicht bis 5,75 stieg.



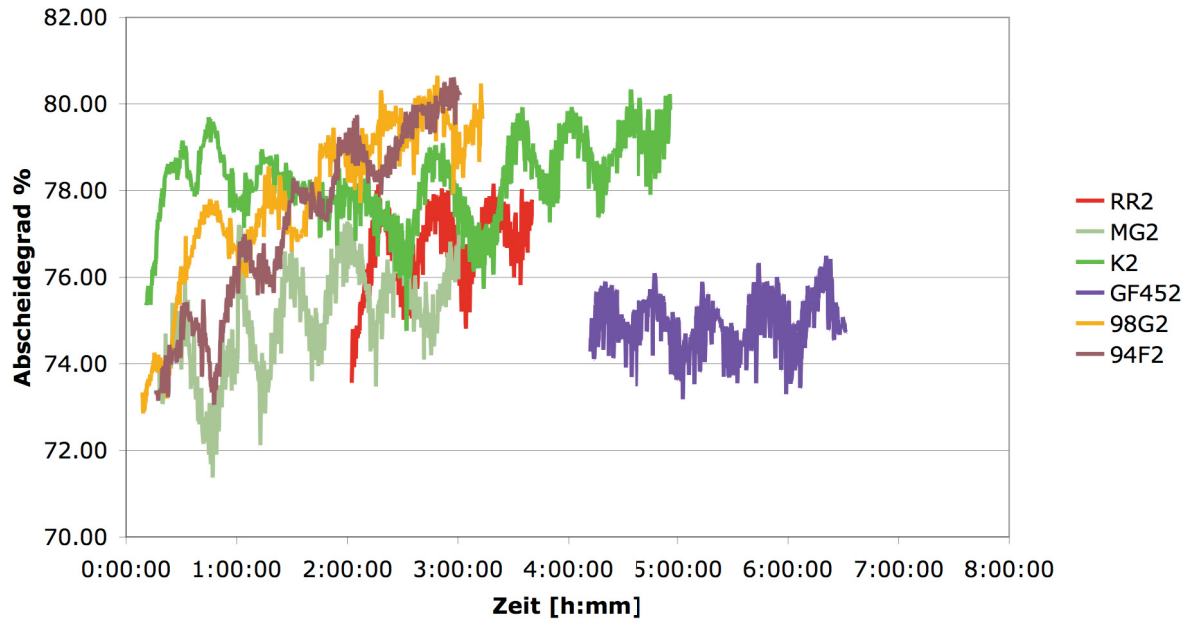


Abbildung 35: Verlauf des Abscheidegrades der stöchiometrischen Versuche im Betrachtungszeitraum

Die Abbildung verdeutlicht, dass der pH nicht bei jedem Versuch im gleichen Maße den Abscheidegrad beeinflusst. So ist der Abscheidegrad der Absorptionsmittel 98G2, 94F2 und MG2 zu Beginn gleich. Während die Werte für die Absorptionsmittel 94F2 und 98G2 auf denselben Maximalwert steigen, sinkt der Abscheidegrad des Absorptionsmittels MG2 anfangs sogar noch und erreicht schlussendlich nur einen viel niedrigeren Maximalwert. Bei dem Absorptionsmittel GF452 zeigt sich eigentlich kaum ein Einfluss des pH-Wertes. Der Verlauf des Absorptionsmittels K2 weicht von dem der anderen Proben stark ab. Hier muss wieder in Erinnerung gerufen werden, dass die eigentliche stöchiometrische Dosierung erst nach zwei Stunden begann. Trotzdem kann man ablesen, dass der Einfluss des pH-Wertes bei diesem Absorptionsmittel etwas geringer war, da der Abscheidegrad in der weiteren Folge nicht so stark stieg, wie dies bei anderen Versuchen der Fall war.

Auf jeden Fall ist ersichtlich, dass mit steigendem pH bessere Abscheidegrade erzielt werden können.



5.3 Regelbarkeit der Versuche und pH-Verlauf

Aus dem Verlauf des pH-Wertes eines Versuches können mehrere Aussagen getroffen werden. Im Folgenden soll versucht werden, aus eben diesen Verläufen Aussagen über die Regelbarkeit der Versuche, die Reaktivität und auch den Verbrauch an Absorptionsmittel zu treffen.

5.3.1 Betrachtung der pH-geregelten Versuche

Bei den pH-geregelten Versuchen, deren pH-Verläufe in Abbildung 36 dargestellt sind, kann über die Gleichmäßigkeit der Dosierungszyklen eine erste Aussage über die Regelbarkeit der Versuche getroffen werden.

Auf den ersten Blick besonders auffällig ist der Verlauf bei dem Absorptionsmittel WK1, aus dem eindeutig die erhöhte Reaktivität des Kalziumhydroxids im Vergleich zum Kalziumkarbonat hervorgeht. Die kurzen Abstände der Dosierungszyklen lassen darauf schließen, dass sich das Kalziumhydroxid blitzartig löst und auch entsprechend schnell reagiert. Da der pH-Bereich der zwischen den Dosierungszyklen durchschritten wird wesentlich größer ist als jener der anderen Absorptionsmittel, ist zur anschaulicheren Darstellung in der Abbildung 37 dieser Verlauf ausgespart und nur ein Teil der gesamten Versuchsdauer abgebildet.

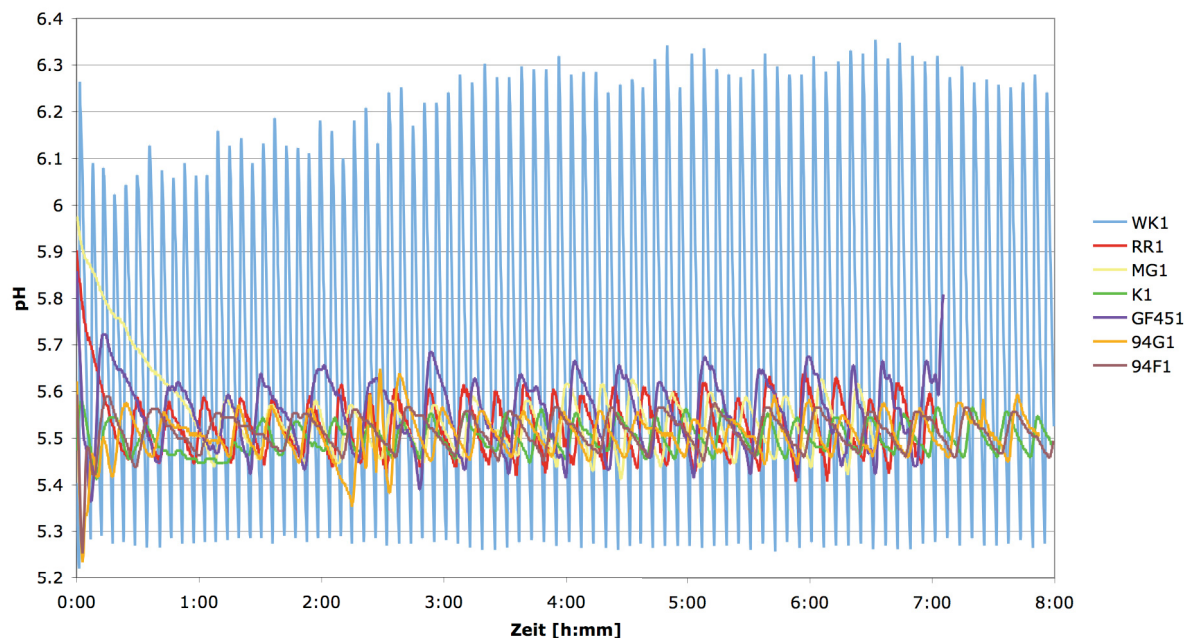


Abbildung 36: Verlauf des pH-Wertes der pH-geregelten Versuche



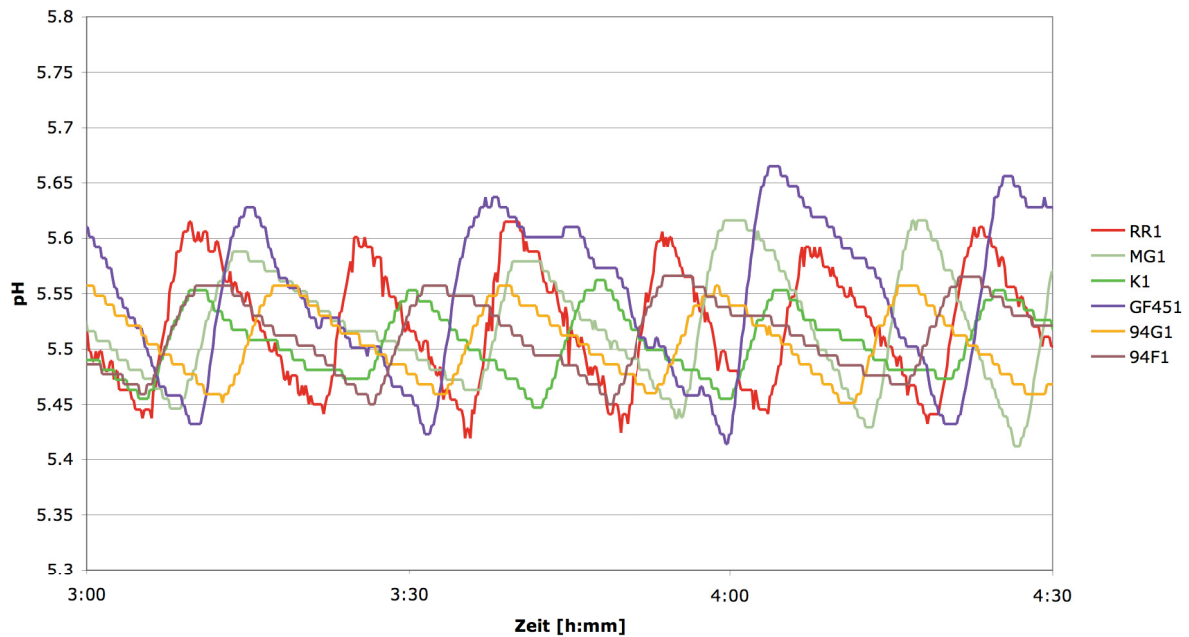


Abbildung 37: Verlauf des pH-Wertes über einen gewissen Zeitraum für ausgewählte Absorptionsmittel der pH-geregelten Versuche

Abbildung 37 zeigt klar, dass der durchschnittliche pH-Bereich, und auch der zeitliche Abstand der Dosierungen, von Absorptionsmittel zu Absorptionsmittel unterschiedlich ist. Unter Berücksichtigung der in der Beschreibung des Versuchsablaufes angeführten Arbeitsweise der automatischen pH-Regelung (je weiter der pH vom Sollwert abweicht, desto mehr fördert die Pumpe) kann man prinzipiell sagen, dass je größer der pH-Bereich eines Dosierungszyklus ist, desto langsamer reagiert die Lösung auf die Zudosierung des Absorptionsmittels bzw. desto langsamer löst sich das Absorptionsmittel.

Aus Abbildung 37 und unter Berücksichtigung der in Tabelle 26 zusammengefassten Werte wird ersichtlich, dass sich das Absorptionsmittel GF451 wie erwartet am schlechtesten löst. Die Absorptionsmittel RR1 und MG1 lösen sich gleich gut und etwas schneller als GF451. Bei den Absorptionsmitteln K1, 94G1 und 94F1 besteht eigentlich kein Unterschied in der Regelbarkeit bzw. scheint kein Unterschied in der Auflösungs geschwindigkeit zu bestehen.

Über die Anzahl der Dosierungszyklen je Zeiteinheit und unter Berücksichtigung des pH-Bereichs, können zusätzlich Aussagen über den Verbrauch an Absorptionsmittel während des Versuches getroffen werden. Dafür kann man sich vorstellen, dass die Fläche, die über den gesamten Versuchszeitraum von der Kurve des pHs und der Geraden bei pH 5,5 eingeschlossen wird, in Relation zum Verbrauch des Absorptionsmittels steht. Je größer die Fläche, desto mehr Material wurde verbraucht.

Tabelle 26 zeigt die Werte der Dosierungen pro Stunde und die durchschnittlichen pH-Bereiche der einzelnen Versuche.



Tabelle 26: Anzahl der Zudosierungen pro Stunde und die Grenzen des pH-Wertes für die pH-geregelten Versuche

Versuch	Dosierungen pro Stunde	pH untere Grenze	pH obere Grenze
WK1	10,3	5,27	6,28
94F1	2,5	5,45	5,57
K1	3,5	5,45	5,56
94G1	2,8	5,45	5,56
RR1	3,9	5,43	5,61
MG1	3,1	5,43	5,61
GF451	2,5	5,43	5,65

Dass bei dem Versuch WK1 am wenigsten Absorptionsmittel verbraucht wurde, ist mit einem Blick auf die Molmassen des Kalziumhydroxids (74,10 g/Mol) und des Kalziumkarbonates (100,09 g/Mol) leicht zu erklären. Bei beiden Verbindungen enthält ein Mol ein Kalziumatom, wodurch in derselben Masse Kalziumhydroxid 35 % mehr Kalziumatome vorliegen.

Der Kalksteinverbrauch bei dem Versuch GF451 war wie erwartet der höchste. Bei den Absorptionsmitteln K1, 94F1 und 9G1 bestand kein nennenswerter Unterschied im Kalksteinverbrauch, der im Bereich von 75 % der berechneten Menge bei stöchiometrischer Zudosierung lag. Im Fall der Absorptionsmittel MG1 und RR1 war der Kalksteinverbrauch deutlich höher, so wurden hier knapp unter 90 % der berechneten Menge während des Versuches zudosiert.



5.3.2 Betrachtung der stöchiometrischen Versuche

Die Verläufe der stöchiometrischen Versuche sind in Abbildung 38 und mit Ausnahme der Verläufe der Absorptionsmittel WK2 und GF451, die besondere Fälle sind, etwas detaillierter in Abbildung 39 dargestellt.

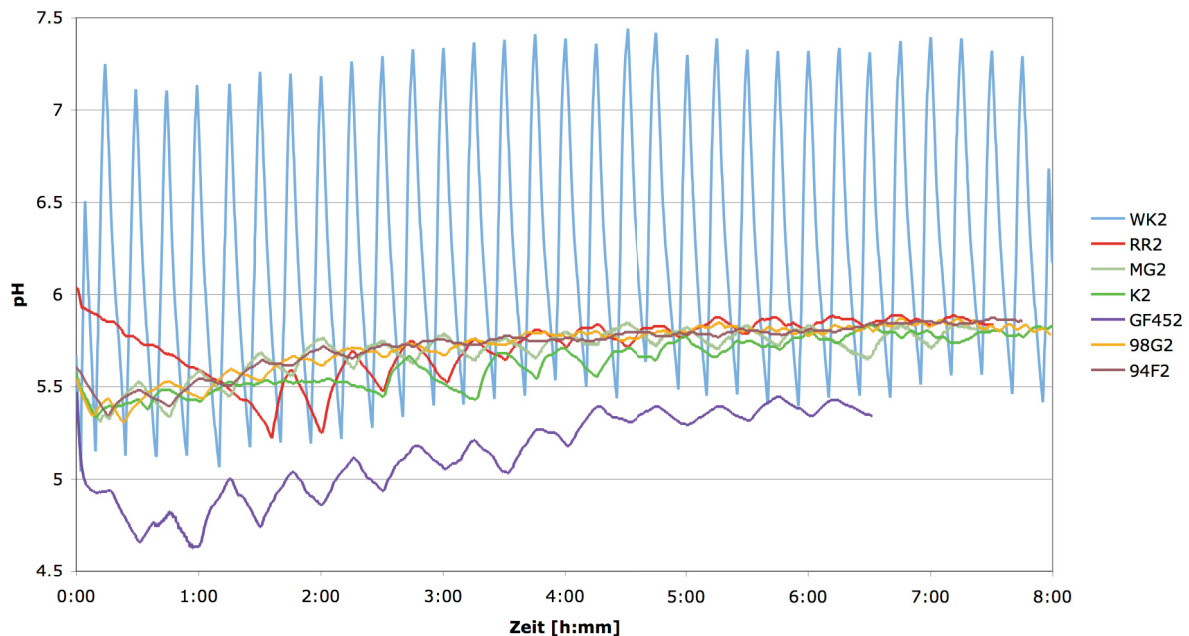


Abbildung 38: Verlauf des pH-Wertes der stöchiometrischen Versuche

Auffällig bei den Verläufen ist, dass je höher der pH steigt, desto weniger schwankt der pH. Dies dürfte daran liegen, dass je höher der pH steigt, desto langsamer löst sich das Kalziumkarbonat. Der Kalk löst sich also über eine größere Zeitspanne und dadurch schwankt der pH weniger.

Da in der Industrie der Kalk nicht stöchiometrisch zudosiert wird, soll hier auch keine Aussage über die Regelbarkeit aus den stöchiometrischen Versuchen abgeleitet werden.

Der Verlauf des pH-Wertes des Absorptionsmittels RR2 zu Beginn erklärt sich aus dem sehr hohen Start-pH der Suspension, der nur sehr langsam sank. Das Stagnieren des pH-Wertes des Absorptionsmittels K2 bei 5,5 von Stunde eins bis zwei liegt daran, dass um den pH-Wert einzustellen zu Beginn des Versuches stark zudosiert wurde und dann die entsprechende Zeit gewartet wurde, bis Versuchsdauer und zudosierte Menge Absorptionsmittel einer stöchiometrischen Fahrweise entsprachen.



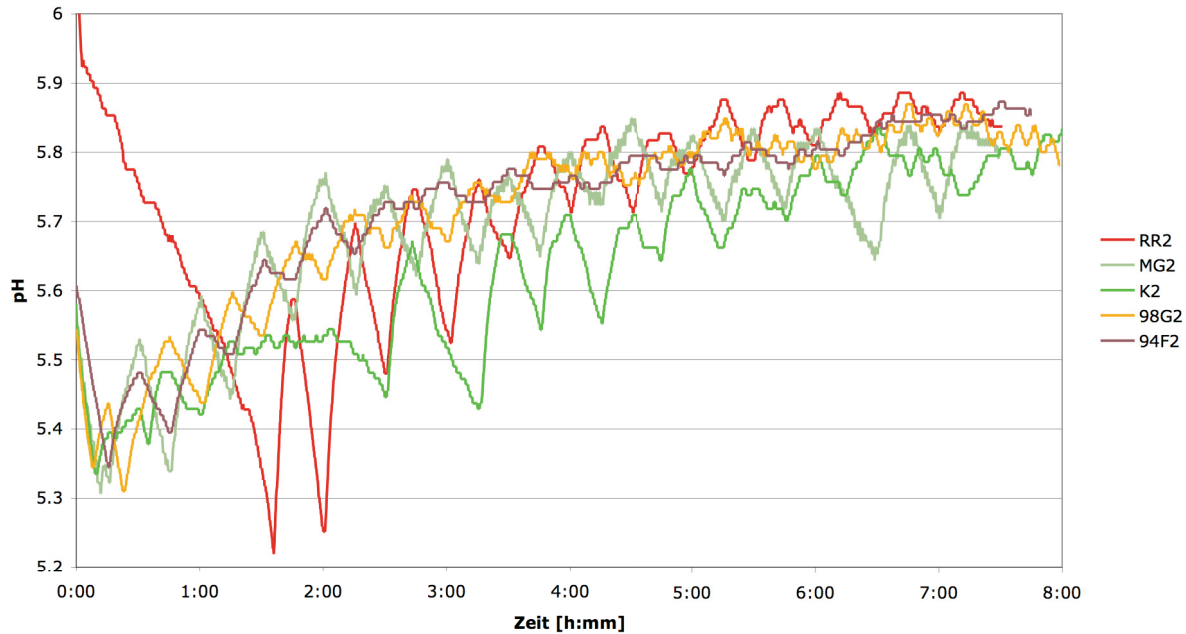


Abbildung 39: Verlauf des pH-Wertes für ausgewählte Absorptionsmittel der stöchiometrischen Versuche

5.4 Reaktivität der Absorptionsmittel

Für den Vergleich der Reaktivität der Absorptionsmittel wurde ein Reaktivitätstest im Labor der AEE durchgeführt. Dieser Reaktivitätstest wurde entwickelt, um grundsätzlich bestimmen zu können, ob ein Kalk für den Einsatz in einer Naß-REA geeignet ist.

Die Kalksteinreaktivität wird über eine statische pH-Titration bei pH 5,2 mit 1 M H_2SO_4 und einer Temperatur von 50 °C über die Dauer von 60 Minuten ermittelt. Der zeitliche Verbrauch an H_2SO_4 zur Konstanthaltung des pH-Wertes von 5,2 wird in Umsatzraten konvertiert. Normalerweise wird der erstellte Verlauf dann mit dem eines Referenzkalkes verglichen. In diesem Fall werden einfach die Verläufe der Absorptionsmittel untereinander verglichen.

Die resultierenden Reaktivitätskurven sind in Abbildung 40 dargestellt. Aus ihnen ist ersichtlich, dass der Weißkalk mit Abstand das reaktivste Absorptionsmittel ist, wie auch die entsprechenden Versuche zeigten. Weiters bestätigt sich die bei den Wäscherversuchen gezeigte schlechte Reaktivität der Absorptionsmittel GF451 und GF452 auch bei den Laborversuchen zur Reaktivität.

Auffällig ist, dass nach den Kalziumhydroxid- Absorptionsmitteln die Absorptionsmittel 94F1 und 94F2 die sind, die die beste Reaktivität zeigen. Dies unterstützt die Annahme, dass die unter den Erwartungen liegenden Abscheidegrade dieser Absorptionsmittel wirklich auf Einflüsse der Start suspension zurückzuführen waren.

Die Verläufe der anderen Absorptionsmittel sind sehr ähnlich, die einzige Abweichung besteht darin, dass die Kreide (K1 und K2) zu Beginn etwas schneller reagiert.



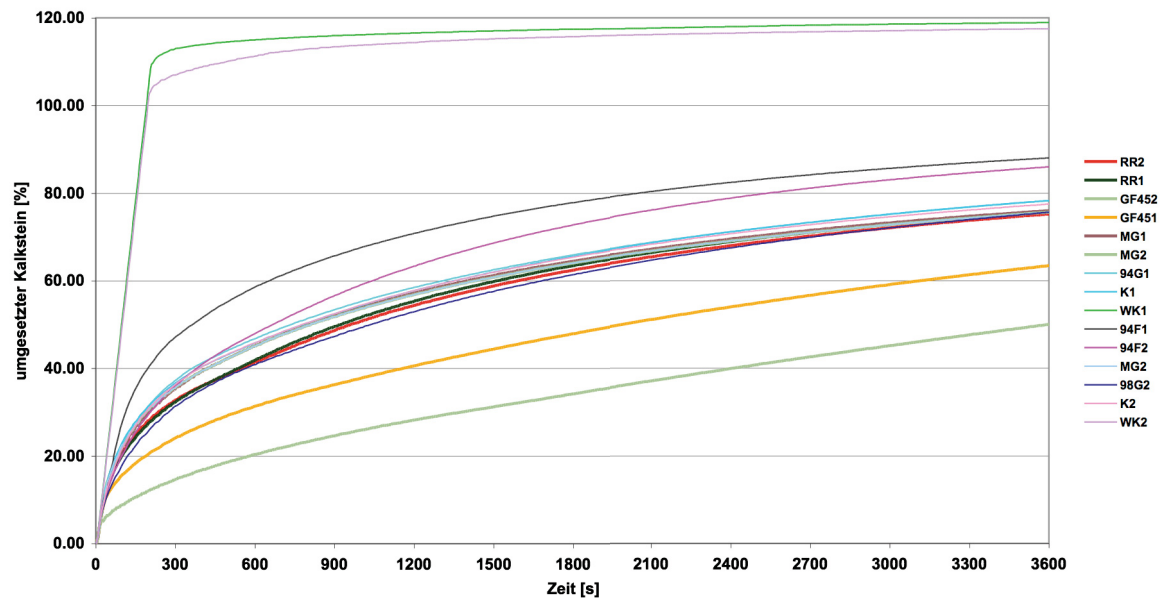


Abbildung 40: Reaktivitätskurven der untersuchten Proben



6 Zusammenfassung

Das Betriebsverhalten einer Rauchgasentschwefelungsanlage hängt von der SO_2 -Absorption und von der Kalksteinlösung ab. Diese wiederum sind vom pH-Wert der Lösung, von der Korngrößenverteilung des Absorptionsmittels und dessen Zusammensetzung, sowie von vorhandenen Ionen in der Lösung, die als Inhibitoren wirken können, abhängig.

Es wurden zum einen verschiedene Materialien (Kreide, gelöschter Kalk, Kalkstein), und zum anderen beim Kalkstein Absorptionsmittel mit verschiedener Reinheit und Feinheit untersucht. Mit den Absorptionsmitteln wurde jeweils ein Versuch mit automatischer pH-Regelung bei einem pH von 5,5 als auch ein Versuch, bei dem die stöchiometrische Menge CaCO_3 zudosiert wurde, gefahren. Dabei wurden der Verlauf des pHs und der Abscheidegrad aufgezeichnet. Zusätzlich wurden in bestimmten Abständen Proben gezogen, die unter anderem auf den Parameter Restkarbonat hin analysiert wurden.

Der Restkarbonatwert ist ein Maß für die nicht gelöste Menge CaCO_3 in der Lösung. Bei den Werten zeigte sich, dass bei nur geringem Unterschied der Absorptionsmittel bezüglich der Korngrößenverteilung kein Einfluss auf das Restkarbonat besteht. Allerdings unterscheidet sich der Verlauf des Restkarbonates der ganz groben Probe ($100\% > 45\ \mu\text{m}$) von dem der anderen Absorptionsmittel. Hier stieg der Wert zuerst an und sank zum Ende des Versuches hin wieder. Dies bestätigt die Aussagen aus der Literaturrecherche, dass sich gröbere Partikel langsamer lösen als feinere. Die Ergebnisse der Versuche legen nahe, dass neben der Korngrößenverteilung vor allem auch das bereits vorhandene Restkarbonat in der Lösung großen Einfluss auf den weiteren Verlauf des Restkarbonates hat, da ein hoher Wert sich negativ auf die weitere Kalksteinlösung auswirkt und den absorptionsmittelspezifischen Einfluss mindert oder gar überdeckt. Des Weiteren war kein nennenswerter Einfluss der Art des Absorptionsmittels auf das Restkarbonat zu beobachten.

In Bezug auf den Abscheidegrad zeigte sich, dass sowohl die Art des Absorptionsmittels als auch Korngrößenverteilung und Kalksteinreinheit einen merkbaren Einfluss haben.

Mit dem gelöschten Kalk wurden die besten Abscheidegrade erzielt, gefolgt von der Kreide.

Unter den Kalksteinen wurde mit dem größten trotz seines hohen CaCO_3 -Gehalts die mit Abstand schlechteste Abscheideleistung erzielt. Bei nur geringem Unterschied des Medians der Korngrößenverteilung (dp_{10} und dp_{15}) war entgegen den Erwartungen der Abscheidegrad des größeren Absorptionsmittels besser als der des feineren. Dies könnte allerdings durchaus am hohen Restkarbonatwert der Start suspension im Fall der Versuche mit den feinen Absorptionsmitteln liegen.

Die Betrachtung der stöchiometrischen Versuche zeigt einen linearen Anstieg des Abscheidegrades mit höherem CaCO_3 -Gehalt der Absorptionsmittel. Bei den pH-geregelten Versuchen allerdings war das unerwartete Ergebnis, dass mit dem Absorptionsmittel mit der geringsten Reinheit, der beste Abscheidegrad erzielt wurde, die Abscheideleistung des reinsten allerdings schon besser war als die des mittleren. Dies ist vor allem deswegen verwunderlich, da es sich bei dem Absorptionsmittel mit dem geringsten CaCO_3 -Gehalt um das gleiche Material wie bei dem Absorptionsmittel mittlerer Reinheit handelt, nur, dass das



Absorptionsmittel mit reinem MgCO_3 auf einen geringeren CaCO_3 -Gehalt verdünnt wurde. Dies könnte daran liegen, dass das MgCO_3 kurzfristig als Puffer dient und mit dem absorbierten SO_2 Magnesiumsulfat bildet.

Bezüglich der Regelbarkeit der Versuche kann gesagt werden, dass je reiner und feiner das Absorptionsmittel, desto besser ist der pH regelbar. Aufgrund der langsamen Lösung grober Partikel war der pH mit dem größten Absorptionsmittel am schlechtesten regelbar. Hier pendelte der pH im größten Bereich. Die Verläufe der anderen Absorptionsmittel unterstrichen, dass mit reineren Absorptionsmitteln der pH besser regelbar ist.

Aus dem Verlauf des pHs bei den pH-geregelten Versuchen lassen sich Aussagen über den Kalksteinverbrauch ableiten. Dieser war für das größte Absorptionsmittel am höchsten, gefolgt von den Absorptionsmitteln mit der geringeren Reinheit bzw. höherem MgCO_3 -Gehalt.

Anschließend an die Versuche am Versuchswäscher wurden Reaktivitätstest im Labor durchgeführt. Dabei wurden die geringere Reaktivität des größten Absorptionsmittels sowie die klar bessere Reaktivität des gelöschten Kalks gegenüber den Kalksteinen bestätigt. Des Weiteren bekräftigte das gute Abschneiden des ganz feinen und reinen Absorptionsmittels, mit dem, wie bereits erwähnt, ein schlechterer Abscheidegrad als mit dem leicht gröberen Absorptionsmittel erzielt wurde, die Vermutung, dass in diesem Fall die Start Suspension, und dabei vor allem auch der hohe Restkarbonatwert, die Ergebnisse stark negativ beeinflusste.



7 Verzeichnisse

7.1 Literatur

- [1] Dewi K., „Mass Transfer Investigations for Flue Gas Desulphurization Plants using Limestone Scrubbing Solution“, University of Leoben, 2004, S. 5 – 38
- [2] Morse J. W. und Arvidson R. S., “The dissolution kinetics of Major Sedimentary Carbonate Minerals”, *Earth Science Reviews* 58, 2002, S. 54-84
- [3] Chan P.K. und Rochelle G.T., “Limestone Dissolution Effects of pH, CO₂, and Buffers Modeled by Mass Transfer”, *American Chemical Society*, 1982, S.75-96
- [4] Shin-Min S., Jyh-Ping L., und Gwo-Yuan S., “Dissolution Rates of Limestone of Different Sources”, *Journal of Hazardous Materials*, 2000, S. 159 – 171
- [5] Meserole R. M., Glover R.L., Steward D.A., ”Studies of Major Factors Affecting Magnesium Limestone Dissolution“; *American Chemical Society*, 1982, S. 99 –111
- [6] Arvidson R.S., Ertan I.E., Amonette J.E., und Luttge A., “Variation in Calcite Dissolution Rates; A Fundamental Problem?”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vo. 67 No.9, Elsevier Science Ltd, USA, 2003, S. 1623-1634
- [7] Stergarsek A., Gerbec M., Kocjancic. R, und Frkal P., “Modeling and Experimental Measurement of Limestone Dissolution under Enhance Wet Limestone FGD Process Conditions”, *Acta Chim. Slovenia*, 19 99, S. 323-338
- [8] Hunek B. und Gal. E., “The Effect of Additives, Ion Concentration and pH on Limestone Dissolution”, *General Electric Environmental Services*, Lebanon, 1994
- [9] Chan P.K, “CaCO₃ Dissolution in SO₂ Scrubbing Solution Mass Transfer Enhanced by Chemical Reactions”, *University of Texas - Austin*, 1981
- [10] Chung-Shih C. et. al., “Effect of Limestone Type and Grind on SO₂ Scrubber Performance”, *Environmental Progress* Vol.1 No.1, 1982
- [11] http://www.power.alstom.com/home/equipment___systems/ecs/power/wet_fgd/faq_s/36720.EN.php?languageId=EN&dir=/home/equipment___systems/ecs/power/wet_fgd/faq_s/. Stand 10.02.2009
- [12] Jarvis J.B., Meserole F.B., Selm T.J., Rochelle G.T., Gage C.L., und Moser R.E., “Development of a Predictive Model for Limestone Dissolution in Wet FGD Systems”, Präsentation bei dem „EPA/EPRI first Combined FGD and Dry SO₂ Control Symposium“, St Louis USA, 1988



- [13] Alkattan M., Oelkers E.H., Dandurand J.L., und Schott J., "An experimental Study of Calcite Dissolution Rates at Acidic Conditions and 25°C in the Presence of NaPO₃ and MgCl₂", Chemical Geology 190, 2002, S. 291-302
- [14] Pasiuk-Bronikowska W. und Rudzinski K.J., "Absorption of SO₂ into Aqueous Systems", Chemical Engineering Science Vol. 46 No. 9, 1991, S. 2281-2291
- [15] Olausson S., Wallin M., und Bjerle I., "A Model for The Absorption of Sulphur Dioxide into a Limestone Slurry", Chemical Engineering Journal 51, 1993, S.99-108
- [16] Frandsen J.B.W., Kiiil S., und Johnsson J.E., "Optimization of Wet FGD Pilot Plant Using Fine Limestone and Organic Acids", Chemical Engineering Science 56, 2001 S. 3275-3287
- [17] Siebenhofer M. "Off-Gas Purification", Skriptum zur Vorlesung Off-Gas Treatment, Montanuniversität Leoben 2002
- [18] Schiffbauer R. "Verfahren zum Sieben eines feinkörnigen Siebgutes", LINDE AG 1991
- [19] Petermann M. et al.: "Mechanische Verfahrenstechnik II", Skriptum zur Vorlesung Mechanische Verfahrenstechnik, Ruhr-Universität Bochum
- [20] [http://lexikon.meyers.de/wissen/Kreide+\(Sachartikel\)+Geowissenschaften_Petrografie](http://lexikon.meyers.de/wissen/Kreide+(Sachartikel)+Geowissenschaften_Petrografie)
Stand 10.03.2009
- [21] <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/RockData?rock=Kalkstein>
Stand 10.03.2009
- [22] <http://lexikon.calsky.com/de/txt/k/ka/kalziumcarbonat.php> Stand 10.03.2009



7.2 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
&	und
(aq)	gelöst
(g)	gasförmig
°C	Grad Celsius
AEE	Austrian Energy & Environment Ag
ASG	Abscheidegrad
atm	Atmosphäre
Bm ³	Betriebskubikmeter
BZ	Betrachtungszeitraum
bzw.	beziehungsweise
c(SO ₂)	SO ₂ Konzentration
C _{tot}	gesamt vorhandene Kohlenstoffmenge
dp/dp50	Median der Korngrößenverteilung
et. al.	und andere
h	Stunde
ICP	Inductively Coupled Plasma
φ	relative Feuchte
kg	Kilogramm
KGV	Korngrößenverteilung
l	Liter
L/G	Flüssig-Gas Verhältnis
M	Molar
m	Masse
m ³ _{N, f}	Normkubikmeter feucht
M ³	Kubikmeter
mA	Milliampere
Max	maximal
mg	Milligramm
min	Minuten
Min	minimal
ml	Milliliter
MM	Molmasse
μm	10 ⁻⁶ Meter
MV	Molvolumen
n	Mol
p	Druck
ppm	Parts per Million
p _s	Sättigungsdampfdruck
R	Rührer



REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
T_B	Betriebstemperatur
T_N	Normtemperatur
U	Umdrehungen
V	Ventil
V_{feucht}	Volumen feucht (mit Wasser)
V_{tr}	Volumen trocken (ohne Wasser)
vgl.	vergleiche
Vol	Volumen
Vol-%	Volumsprozent
X	Wassergehalt



7.3 Verzeichnis der chemischen Formelzeichen

AlF_3	Aluminiumfluorid
C	Kohlenstoff
Ca(OH)_2	Kalziumhydroxid
Ca^{2+}	Kalzium Ion
CaCl_2	Kalziumchlorid
CaCO_3	Kalziumkarbonat
CaSO_3	Kalziumsulfid
CaSO_4	Kalziumsulfat
Cl	Chlor
Cl^-	Chlor Ion
Co	Kobalt
CO_2	Kohlenstoffdioxid
CO_3^{2-}	Karbonat Ion
Cu	Kupfer
Fe	Eisen
H^+	Wasserstoff Ion
H_2CO_3	Kohlensäure
H_2O	Wasser
HCl	Salzsäure
HCO_3^-	Hydrogenkarbonat
KCl	Kaliumchlorid
Mg^{2+}	Magnesium Ion
MgCl	Magnesiumchlorid
MgCO_3	Magnesiumkarbonat
Mn	Mangan
N_2	Stickstoff
Na_2SO_4	Natriumsulfat
Ni	Nickel
O_2	Sauerstoff
OH^-	Hydroxid
SO_2	Schwefeldioxid
SO_3^{2-}	Sulfit
SO_4^{2-}	Sulfat



7.4 Tabellen

Tabelle 1: Versuchsparmeter	23
Tabelle 2: Gaszusammensetzung	23
Tabelle 3: Analyseparameter.....	24
Tabelle 4: Zusammenfassung der Rechenergebnisse	26
Tabelle 5: Chemische Analyse mehrerer Start Suspensionen.....	27
Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels 94G1.....	39
Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels 98G2.....	40
Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittel 94F1	40
Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels 94F2	41
Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels K1	41
Tabelle 11: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels K2	42
Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels WK1.....	42
Tabelle 13: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels WK2.....	43
Tabelle 14: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels RR1	43
Tabelle 15: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels RR2	44
Tabelle 16: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels MG1.....	44
Tabelle 17: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels MG2.....	45
Tabelle 18: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels GF451	45
Tabelle 19: Chemische Zusammensetzung des Absorptionsmittels GF452	46
Tabelle 20: Daten der betrachteten Materialien	47
Tabelle 21: Erzielte Abscheidegrade der Versuche	54
Tabelle 22: Tabellarische Gegenüberstellung der pH-Bereiche der einzelnen stöchiometrischen Versuche	55
Tabelle 23: Gegenüberstellung der Abscheidegrade	55
Tabelle 24: Reihung der pH-geregelten Versuche nach dem erzielten ASG.....	58
Tabelle 25: Reihung der stöchiometrischen Versuche nach dem erzielten ASG.....	63
Tabelle 26: Anzahl der Zudosierungen pro Stunde und die Grenzen des pH-Wertes für die pH-geregelten Versuche	69



7.5 Abbildungen

Abbildung 1: Veröffentlichte Auflösungsdaten des Kalzits Sj = Sjöberg (1978); Rsp = Rickard und Sjöberg (1983), Auflösungsgeschwindigkeiten in 0.7 mol/l und 0.1 mol/l KCl ; RSc = Rickard und Sjöberg (1983), rotating disk Auflösungsrate in 0.7 mol/l KCl; PWP = Plummer et al. (1978); CGW = Chou et al. (1989); BP = Busenberg und Plummer (1986); MB = MacInnis und Brantley (1992); Sc = Schott et al. (1989); ShM = Shiraki et al. (2000), unter Verwendung der AFM Methode; ShS = Shiraki et al. (2000); JR = Jordan und Rammensee (1988); VSI und Vsig = Arvidson et al. (2003), [6]	9
Abbildung 2: Einfluss der Temperatur und des pHs bei der CaCO ₃ -Auflösung bei Einblasen von CO ₂ (g) in 0,1 M CaCl ₂ [3]	10
Abbildung 3: Einfluss des pHs auf die Auflösungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen (linke Spalte) und Zusammenhang Temperatur und Auflösungsgeschwindigkeit bei verschiedenen pH-Werten (rechte Spalte) [1]	11
Abbildung 4: Änderung der Korngrößenverteilung während der Kalksteinlösung [8]	12
Abbildung 5: Effekt des Partikeldurchmessers auf die Auflösungsrate bei pH 5, 0,01 M Ca ²⁺ , 1 atm pCO ₂ (g) [9]	13
Abbildung 6: Auflösungsgeschwindigkeit des CaCO ₃ über der Zeit bei 55 °C [1]	14
Abbildung 7: Effekt des Sulfits bei Einblasen von N ₂ und 55 °C [3]	15
Abbildung 8: Gemessene Kalzit Auflösungsrate bei 25 °C und pH 1 und 3 als Funktion der MgCl ₂ -Konzentration [13]	16
Abbildung 9: Abscheidegrad in Abhängigkeit des stöchiometrischen Verhältnisses für Kalksteine verschiedener Feinheit [10]	17
Abbildung 10: Einfluss der Korngrößenverteilung auf den Abscheidegrad [14]	18
Abbildung 11: Einfluss verschiedener Sulfid-Konzentrationen auf die Abscheideleistung [15]	18
Abbildung 12: Die Entschwefelung im Absorber in Abhängigkeit des SumpfpHs [16]	19
Abbildung 13: Darstellung der Versuchsanlage	21
Abbildung 14: P & I der Versuchsanlage	22
Abbildung 15: Verlauf des pHs und des Abscheidegrades eines pH-geregelten Versuches	29
Abbildung 16: Zusammenhang Pumpenspeisestrom und Fördermenge	30
Abbildung 17: Verlauf des pHs und des Abscheidegrades eines stöchiometrischen Versuches	31
Abbildung 18: Siebkurven des Kalksteinmehls R905 vor der Aufgabe (blaue Kurve) und nach der Siebung (rote Kurve)	34

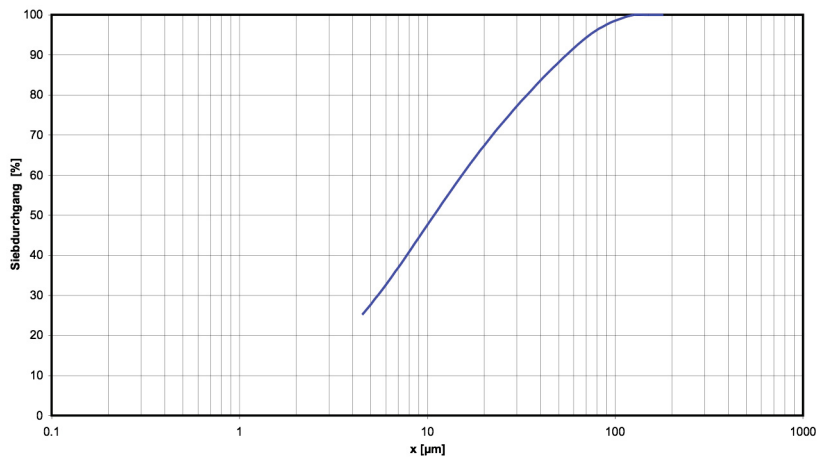


Abbildung 19: Siebkurven des Kalksteinmehls KSM 20/90 vor der Aufgabe (blaue Kurve) und nach der Aufbereitung (rote Kurve)	34
Abbildung 20: Walzenmühle [19]	35
Abbildung 21: Vergleich der Produkte der Aufbereitung der beiden Kalksteinmehle R905 und KSM 20/90	36
Abbildung 22: Verlauf des Restkarbonates bei den pH-geregelten Versuchen	49
Abbildung 23: Verlauf der normierten Restkarbonate der pH-geregelten Versuche	50
Abbildung 24: Verlauf des Restkarbonates bei den stöchiometrischen Versuchen	51
Abbildung 25: Verlauf der normierten Restkarbonate der stöchiometrischen Versuche	51
Abbildung 26 : Gegenüberstellung der pH Verläufe der Absorptionsmittel GF452 und 98G252	
Abbildung 27: Zusammenhang pH und ASG anhand des Absorptionsmittels 94F2	56
Abbildung 28: Darstellung der Verläufe des pHs und der Abscheidegrade der Absorptionsmittel GF452 und 98G2	57
Abbildung 29: Korngrößenverteilungen des Absorptionsmittels 94F1 (rot) und der Absorptionsmittel RR1 und MG1 (beide blau)	59
Abbildung 30: Zusammenhang des Abscheidegrades mit dem CaCO ₃ Gehalt der Absorptionsmittel mit einem dp50 von 10 µm für die pH-geregelten Versuche	60
Abbildung 31: Korngrößenverteilungen der Absorptionsmittel 94F1 (grün), 94G1 (blau) und GF451 (rot)	61
Abbildung 32: Zusammenhang des Abscheidegrades und des dp50 für die Absorptionsmittel mit einem CaCO ₃ -Gehalt von ca. 97 % bei den pH-geregelten Versuchen	62
Abbildung 33: Zusammenhang des Abscheidegrades mit dem CaCO ₃ -Gehalt der Absorptionsmittel mit einem dp50 von 10 µm für die stöchiometrischen Versuche	64
Abbildung 34: Zusammenhang des Abscheidegrades und des dp50 für die Absorptionsmittel mit einem CaCO ₃ -Gehalt von ca. 97 % bei den stöchiometrischen Versuchen	65
Abbildung 35: Verlauf des Abscheidegrades der stöchiometrischen Versuche im Betrachtungszeitraum	66
Abbildung 36: Verlauf des pH-Wertes der pH-geregelten Versuche	67
Abbildung 37: Verlauf des pH-Wertes über einen gewissen Zeitraum für ausgewählte Absorptionsmittel der pH-geregelten Versuche	68
Abbildung 38: Verlauf des pH-Wertes der stöchiometrischen Versuche	70
Abbildung 39: Verlauf des pH-Wertes für ausgewählte Absorptionsmittel der stöchiometrischen Versuche	71
Abbildung 40: Reaktivitätskurven der untersuchten Proben	72

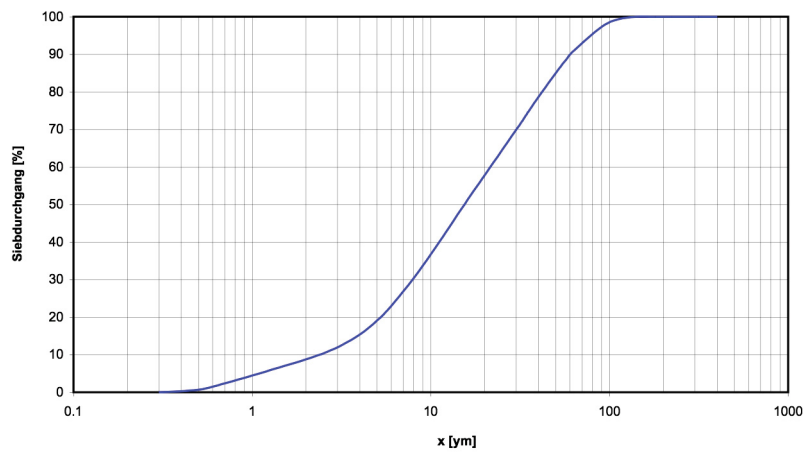


Anhang

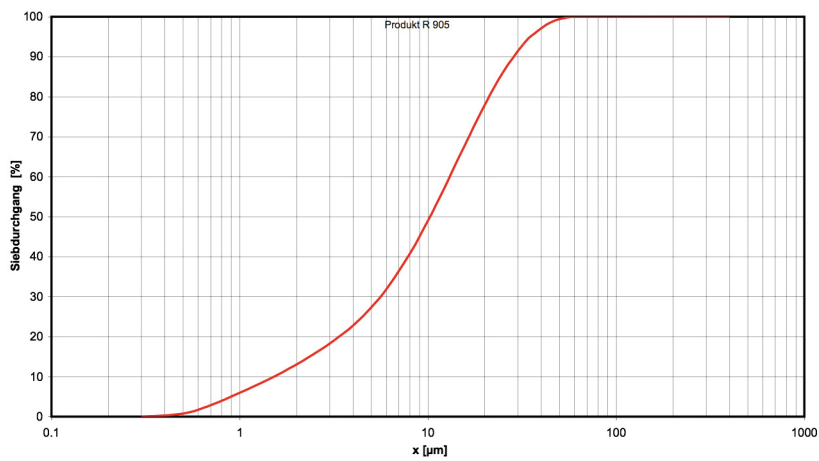
Korngrößenverteilung der Probe 94G1



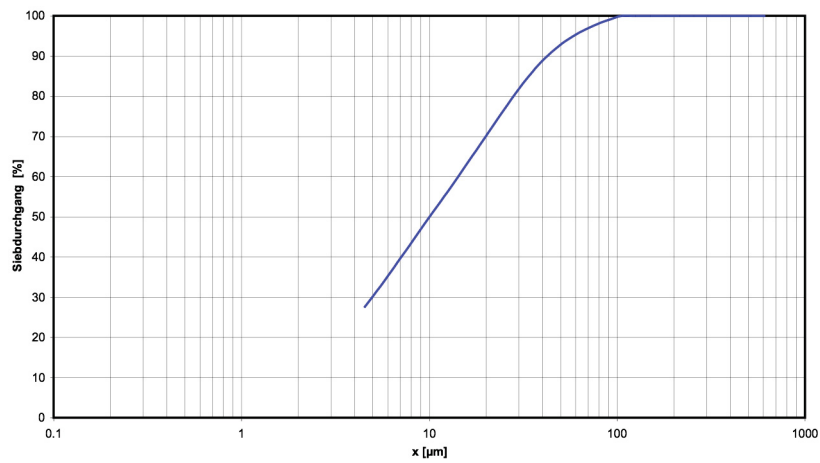
Korngrößenverteilung der Probe 98G2



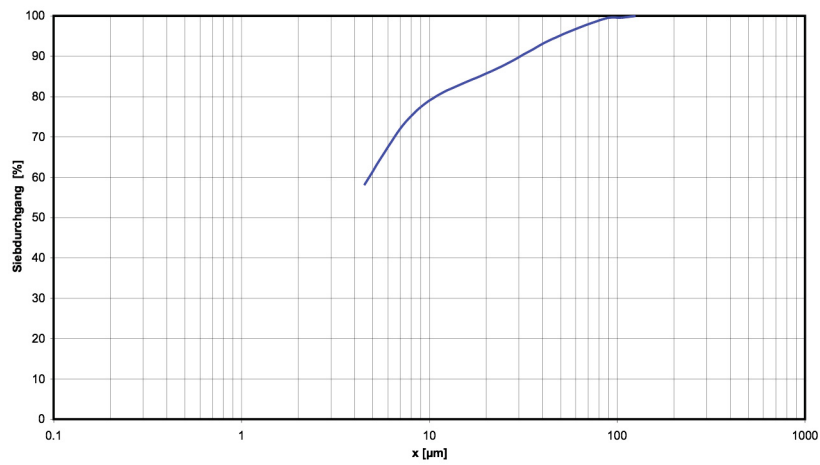
Korngrößenverteilung der Proben 94F und 94F2



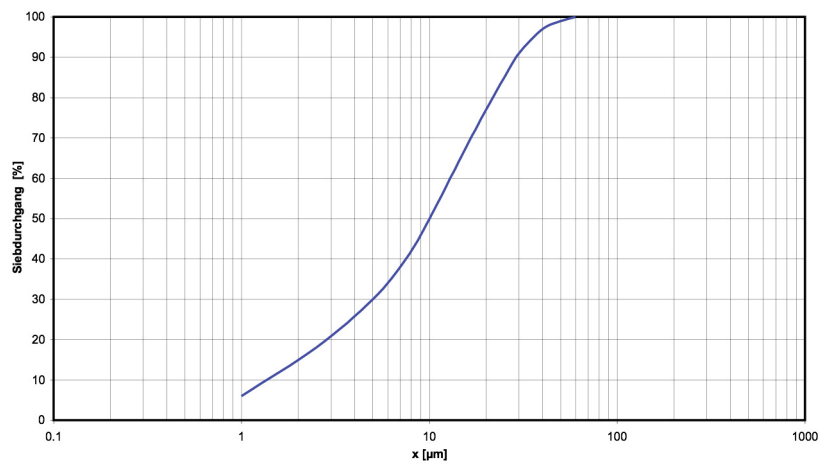
Korngrößenverteilung der Proben K1 und K2



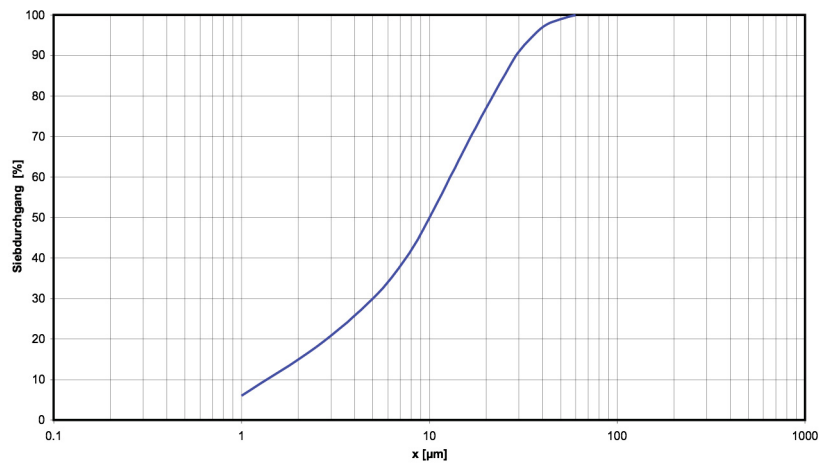
Korngrößenverteilung der Proben WK1 und WK2



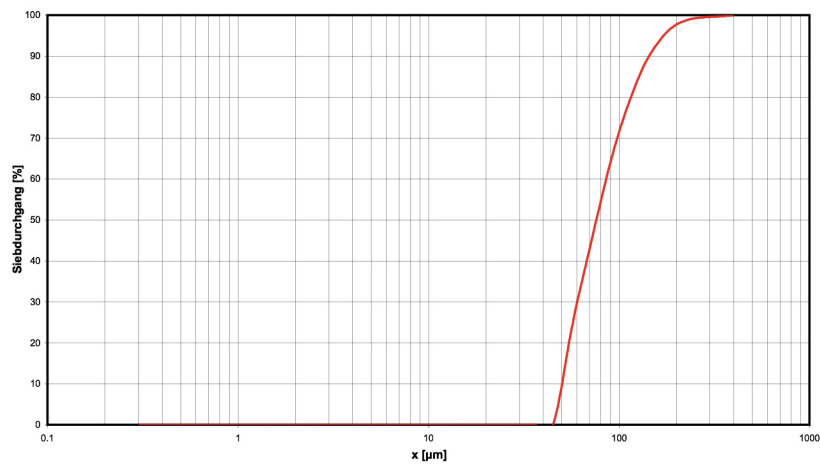
Korngrößenverteilung der Proben RR1 und RR2



Korngrößenverteilung der Proben MG1 und MG2



Korngrößenverteilung der Proben GF451 und GF452



Bestimmung der Suspensionsdichte:

Die Dichte der Suspension wird mit Hilfe eines Messbechers bestimmt. Zuerst wird das Gewicht des leeren Messbechers bestimmt (GZ). Anschließend wird der Messbecher mit Suspension gefüllt und erneut gewogen (GS). Das Volumen der Suspension wird abgelesen und die Dichte mit folgender Gleichung errechnet:

$$\text{Density} \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right] \text{ at temp } (^{\circ}\text{C}) = \frac{\text{GS}[\text{g}] - \text{GZ}[\text{g}]}{\text{vol.slurry}[\text{ml}]}$$

Berechnung des Feststoffgehalts:

Über die Suspensionsdichte kann der Feststoffgehalt errechnet werden.

$$m_{\text{ges}} = m_f + m_{\text{fl}}$$

$$V_{\text{ges}} = V_f + V_{\text{fl}}$$

$$V_{\text{fl}} = V_{\text{ges}} - V_f$$

$$V_{\text{ges}} * \rho_{\text{ges}} = V_{\text{fl}} * \rho_{\text{fl}} + V_f * \rho_f$$

$$V_{\text{ges}} * \rho_{\text{ges}} = (V_{\text{ges}} - V_f) * \rho_{\text{fl}} + V_f * \rho_f$$

$$V_f = \frac{V_{\text{ges}} * \rho_{\text{ges}} - V_{\text{ges}} * \rho_{\text{fl}}}{\rho_f - \rho_{\text{fl}}}$$

$$\rho_f - \rho_{\text{fl}}$$

$$m_f = V_f * \rho_f$$

$$\text{FG } [\%_{\text{gew}}] = m_f / m_{\text{ges}}$$

