

Entschwefelungsverfahren

– Thermogravimetrische Untersuchungen zur Reaktion von Dolomit und Schwefeldioxid

H.-G. Wiedemann

Mettler Instrumente AG, CH – 8606 Greifensee/Schweiz

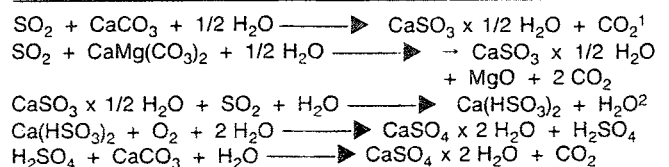
G. Bayer

Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH-Zürich, CH – 8092 Zürich/Schweiz

Zusammenfassung. Kalk, Kalkstein und Dolomit sind die gebräuchlichsten Feststoffreagenzien für die Rauchgas-Entschwefelung. Im Gegensatz zu dieser Sekundärmaßnahme ist die Kohleverbrennung in der Wirbelschicht eine Primärmaßnahme, die eine Schwefelreduktion bis zu 90 % ergibt. Bei diesem Wirbelschichtverfahren wird ebenfalls Kalk oder Dolomit zugesetzt. Aus einer Reihe von Gründen ist dieses Verfahren jedoch nicht so effizient, wie es sein könnte. Insofern haben wir in dieser Arbeit die Reaktivität von Karbonaten wie Dolomit und Kalzit mit thermoanalytischen Methoden untersucht, um die optimalen Bedingungen für ihren Einsatz in Entschwefelungsverfahren zu bestimmen.

stadien wird ein Vergleich mit dem Karbonatisierungsverhalten dieser Materialien gezogen.

Tabelle 1: Reaktion von Kalk oder Dolomit während des Rauchgas-Entschwefelungsverfahrens



¹ CaCO₂-Überschuß

² SO₂-Überschuß

1 Einleitung

Luftverunreinigungen durch Schwefeldioxyde aus Kohlefeuerung in Kraftwerken und Industrie erfordern den Einsatz von Entschwefelungsverfahren. Primär kann der Schwefel direkt entfernt werden durch Verbrennung der Kohle in einem Wirbelbett, das mit Kalk oder Dolomit versetzt ist. Auf diese Weise werden bis zu 90 % Schwefel zurückgehalten. – Es ist jedoch nicht immer möglich, die Bildung von Schwefeloxiden zu verhindern, die dann durch eine Sekundärmaßnahme entfernt werden, d.h. aus den Rauchgasen abgetrennt werden müssen. Kalk, Kalkstein und Dolomit sind die gebräuchlichsten Reinigungsreagenzien bei der Rauchgas-Entschwefelung. Tabelle 1 zeigt, durch welche Reaktionen SO₂ entfernt wird.

Es gibt noch einige Unklarheiten hinsichtlich der Einflüsse von Temperatur, Zeit, Umgebung sowie Vorbehandlung der Karbonate, auf den Vorgang der Rauchgas-Entschwefelung. Diese Arbeit will einige dieser offenen Fragen klären, insbesondere im Hinblick auf den Einsatz von Dolomit. Vorläufige Beobachtungen haben ergeben, daß Dolomit und Kalkstein ähnliche Reaktionen bei der Rauchgas-Entschwefelung zeigen.

Die höhere Reaktivität von Dolomit ist bedingt durch die niedrigere Zerfallstemperatur, die zu einem Produkt mit einer größeren Oberfläche führt. Zum besseren Verständnis der Sulfatisierung von Dolomit in verschiedenen Zerfalls-

2 Experiment

Die TG- und DTG-Kurven wurden mit dem Mettler/Thermoanalyzer TA 1 und dem ThermoSystem 4000/TG 50 (in SO₂/N₂- oder SO₂/Luft-Atmosphäre) gefahren. Die Heizgeschwindigkeit betrug 6 °C/min, bzw. es erfolgte eine individuelle isotherme Behandlung. Die Ausgangs- und Zersetzungsprodukte wurden mit Röntgenpulver-Technik analysiert (Guinier, de-Wolff Kamera mit CuK-α-Strahlung). Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Cambridge Rasterelektronenmikroskop ausgeführt.

Materialien

Der Dolomit für die Experimente war grob-kristalliner „Zucker-Dolomit“ aus dem Binntal/Schweiz, der in der natürlichen Korngröße von 1 mm und als feines Pulver < 150 mesh¹ benutzt wurde.

Abb. 1 zeigt den Weg des Gasstroms durch die Thermo- waage. Das inerte Gas muß durch den Gaseinlaß gepumpt

¹ 150 mesh = 100 µm

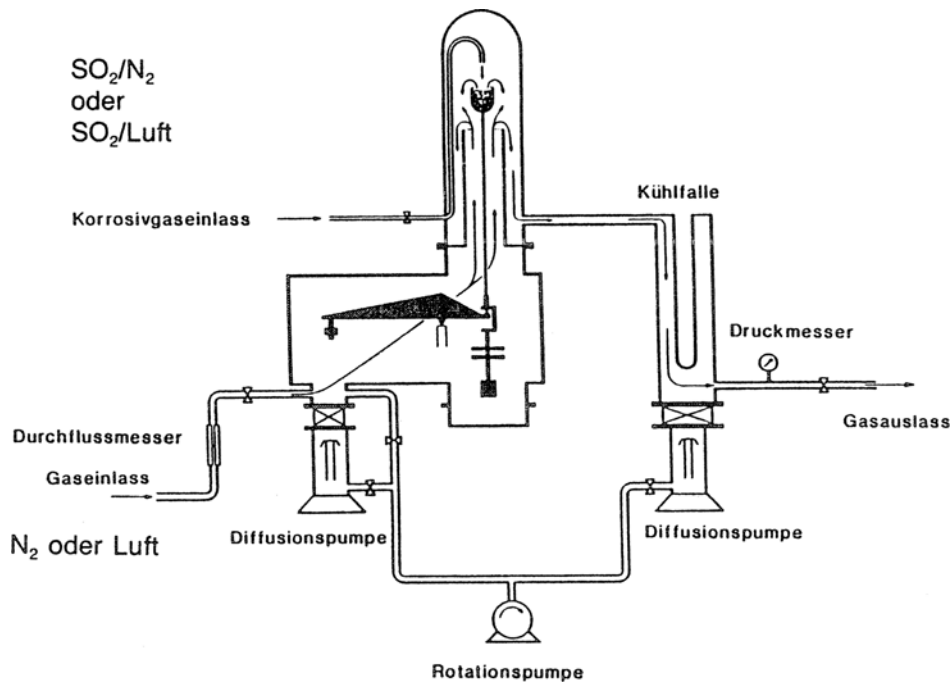


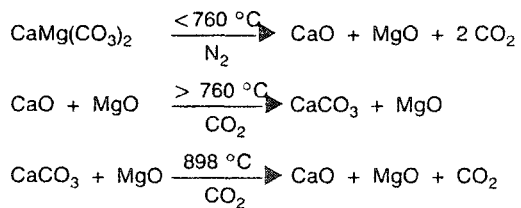
Abb. 1: Weg des Gasstroms durch die Thermowaage

werden, während für das Korrosivgas ein separater Einlaß benutzt wird.

Für den Sulfatisierungsprozeß wurden Platin/Rhodium-Netz-Tiegel verwendet.

3 Zersetzung und Rekarbonatisierung von Dolomit

Tabelle 2: Zersetzung und Rekarbonatisierung von Dolomit



Der Grad der Rekarbonatisierung, d.h. die Reaktivität von CaO, gebildet nach der thermischen Zersetzung in N₂, hängt auch von der Erhitzungstemperatur der Probe ab. Dolomit-Proben (< 150 mesh), erhitzt im Bereich von 760 – 830 °C, zeigten fast vollständige Rekarbonatisierung des CaO-Bestandteils zu CaCO₃ im niedrigeren Temperaturbereich, aber geringe Reaktion nach Erhitzung über 800 °C. Dieses unterschiedliche Verhalten kann der zunehmenden Rekristallisierung von CaO zugeschrieben werden, welche die Reaktivität mit CO₂ verringert.

Die Dolomit-Proben in diesen Experimenten waren feinpulvert (< 150 mesh). Die Teilchengröße hat großen Einfluß auf das Rekarbonatisierungs-Verhalten. Zur Untersuchung dieses Einflusses wurden unterschiedliche Korngrößenfraktionen von gemörsertem Dolomit verwendet. Das Material mit einer Korngröße < 150 mesh rekarbonatisierte bei niedrigeren Temperaturen als der ungemahlene Dolomit (→ Abb. 4, 5).

Eine andere Meßreihe zeigt diesen Effekt bei der natürlichen Dolomit-Probe (Korngröße 1 mm). Das führt zu der Annahme, daß die Effektivität von Karbonaten bei der

TG Kurven von Dolomit
Zersetzung und Rekarbonatisierung

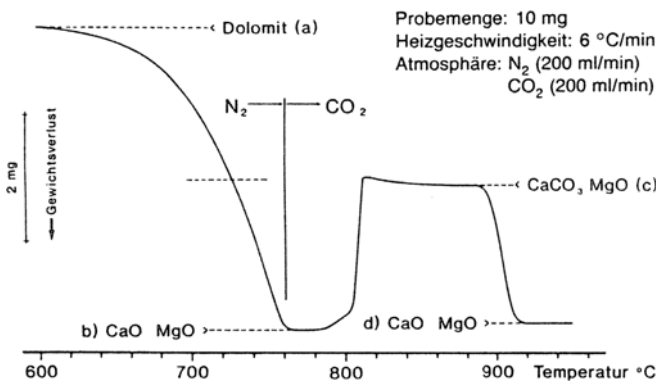


Abb. 2: Zersetzung von Dolomit in N₂-Atmosphäre mit nachfolgender Rekarbonatisierung

Abb. 2 zeigt die TG-Kurve der Zersetzung von Dolomit in N₂-Atmosphäre zu MgO/CaO [7]. Bei 760 °C wurde die N₂- mit einer CO₂-Atmosphäre ausgetauscht, was im Bereich von 780 – 800 °C zur Karbonatisierung von CaO zu CaCO₃ führte. Die mit den Gewichtsstufen korrespondierenden Phasen wurden durch Röntgenbeugung (→ Abb. 3) ermittelt und bestätigten den postulierten Reaktionsmechanismus (→ Tabelle 2).

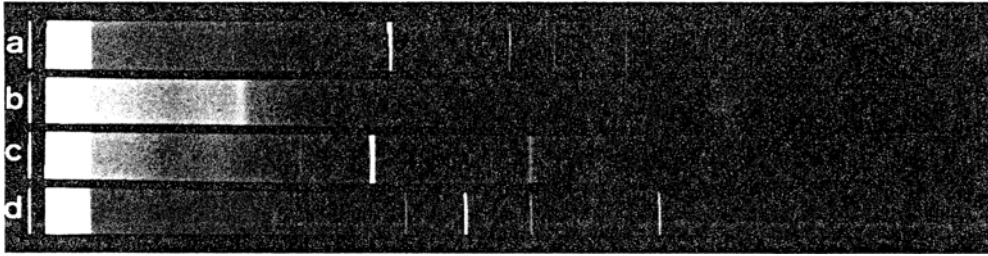


Abb. 3: Röntgenpulveraufnahmen von Dolomit (a), kalziniertem Dolomit (b), rekarbonisiertem Dolomit (c) und vollständig zersetztem Dolomit (d). Siehe auch Abb. 2

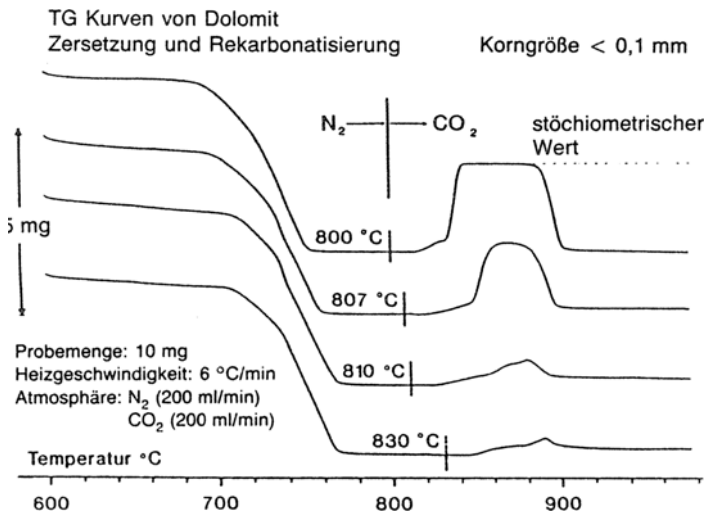


Abb. 4: Einfluß der Zersetzungstemperatur auf die Rekarbonatisierung von gemahlenem Dolomit (Teilchengröße < 0,1 mm)

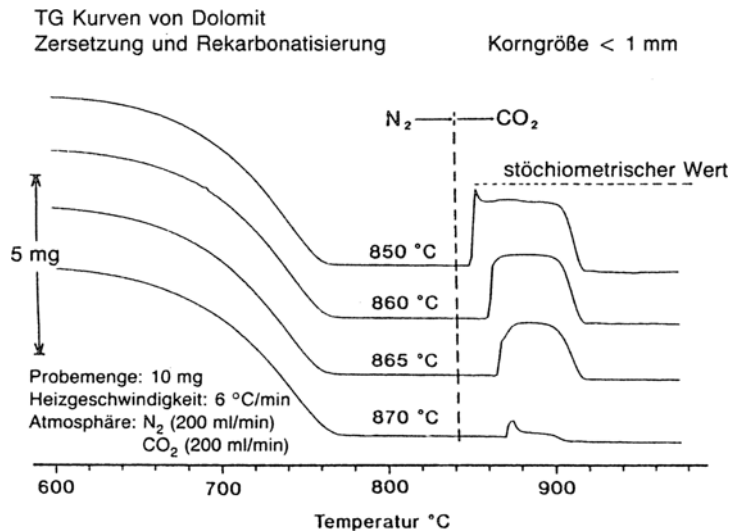


Abb. 5: Einfluß der Zersetzungstemperatur auf die Rekarbonatisierung von ungemahlenem Dolomit (Teilchengröße < 1 mm)

Rauchgas-Entschwefelung durch ausgewählte Temperatur und Teilchengröße effektiver werden kann.

Basierend auf den oben genannten Ergebnissen, wurde für die Sulfatisierungs-Untersuchungen (→ Abschnitt 4) von Dolomit eine Höchsttemperatur von 800 °C gewählt. Abb. 6 zeigt in einer elektronenmikroskopischen Aufnahme die Morphologie von Dolomit-Teilchen nach Zersetzung und nach Rekarbonatisierung. Offensichtlich ist keine Änderung in Teilchenform und -aussehen zu beobachten.

4 Sulfatisierung von Dolomit in verschiedenen Atmosphären

Um die Wirkung der Atmosphäre auf den Sulfatisierungsprozeß von Dolomit – der in Stickstoff-Atmosphäre bei 800 °C vorkalziniert war – zu bestimmen, wurden die Proben bei 800 °C mit einer Mischung von SO₂/N₂ oder SO₂/Luft zur Reaktion gebracht (1 Anteil SO₂ zu 3 Anteilen Stickstoff oder Luft).

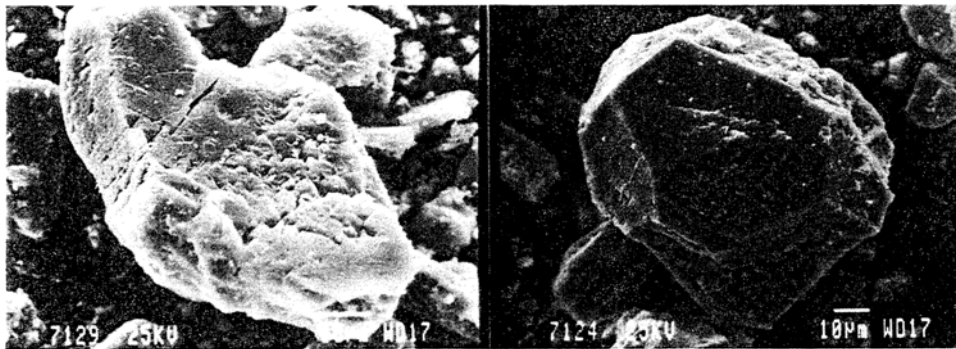


Abb. 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Dolomit-Teilchen nach der Zersetzung (links) und nach der Rekarbonatisierung (rechts)

In SO_2/N_2 -Atmosphäre war das Reaktionsprodukt $\text{CaSO}_3 \times 1/2 \text{H}_2\text{O}$, das bemerkenswert stabil ist. Durch Oxidation wird CaSO_4 gebildet, weshalb die TG-Kurve einen größeren Gewichtsanstieg in der SO_2 /Luft-Atmosphäre zeigt. Doch zeigen beide Kurven einen kontinuierlichen Gewichtsanstieg in Abhängigkeit von der Zeit. Bei höherer Temperatur zeigt CaSO_3 , das Reaktionsprodukt aus der SO_2/N_2 -Atmosphäre, bereits graduelle Zersetzung. Um die Morphologie und das Zersetzungsverhalten zu beobachten, wurden gut auskristallisierte Proben durch Fällung

aus einer CaCl_2 -Lösung mit NaSO_3 hergestellt. Abb. 7 zeigt typische Kristallaggregate von $\text{CaSO}_3 \times 1/2 \text{H}_2\text{O}$. Die Dehydratation CaSO_3 erfolgt ab $250 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$, gefolgt von spontaner Oxidation zu CaSO_4 in Luft. Ganz anders sieht der Reaktionsweg in Stickstoff aus.

Die Bildung von CaSO_4 oder CaSO_3 auf Grund der oxidierenden bzw. neutralen SO_2 /Gas-Gemische konnte durch Röntgenaufnahmen bestätigt werden (\rightarrow Abb. 8). Magnesiumoxid spielte keine Rolle bei der Reaktion, da MgSO_4 unter $800 \text{ }^\circ\text{C}$ zerfällt.



Abb. 7: Verschiedene Kristallaggregate von Kalziumsulfid ($\text{CaSO}_3 \times 1/2 \text{H}_2\text{O}$)

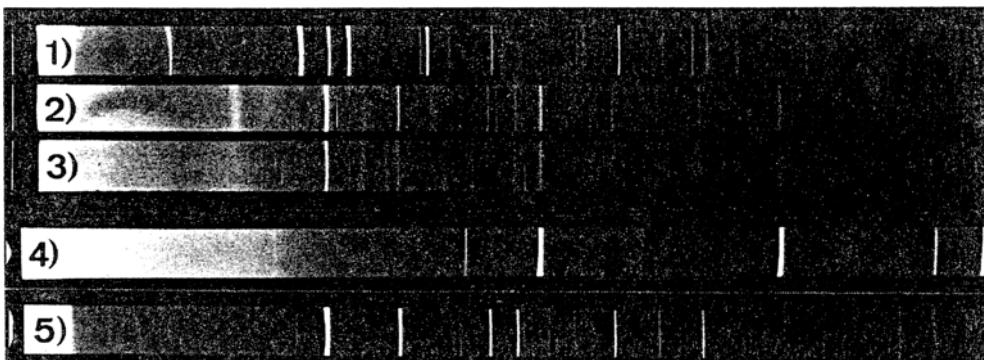


Abb. 8: Röntgenpulveraufnahmen von 1) kalziniertem Dolomit, 2) sulfatisiertem, vorkalziniertem Dolomit (mit CaSO_3 - und CaSO_4 -Reflexen), 3) sulfatisiertem, vorkalziniertem Dolomit (mit CaSO_4 -Reflexen), 4) MgO und 5) CaSO_4

Den Einfluß der Temperatur auf die Sulfatisierung in SO_2/N_2 -Atmosphäre zeigt \rightarrow Abb. 9. Bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ reagierten 63% des vorkalzinierten Dolomit (vorkalziniert bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$) mit SO_2 zu CaSO_3 , verglichen mit 85% bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ nach zwei Stunden. Auch die Sulfatisierungsrate, die bei der Rauchgas-Entschwefelung sehr wichtig ist, kann durch die Temperatur kontrolliert werden. Dies zeigt \rightarrow Abb. 10, welche die Sulfatisierung von vorkalziniertem Dolomit in SO_2/N_2 -Atmosphäre bei 400 und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ vergleicht. Nach einem steilen Gewichtsanstieg bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ergibt die Probe eine ähnliche Menge des Reaktionsproduktes CaSO_3 , wie die bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ behandelte Probe.

Dieser Effekt mag der Rekristallisation und also Abnahme der Oberflächenreaktivität von CaSO_3 zuzuschreiben sein, das bei der höheren Temperatur gebildet wurde.

Die vorkalzinierten Teilchen zeigen nur wenige und feine Risse nach der Reaktion mit dem SO_2/N_2 -Gasgemisch. Das anfänglich gebildete Kalziumsulfid zerfiel bereits unter $800 \text{ }^\circ\text{C}$, was eine Hohlkorn-Morphologie zur Folge hat. Diese Morphologie änderte sich auch nicht, als die SO_2/N_2 -Atmosphäre bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durch die SO_2 /Luft-Atmosphäre ersetzt wurde, wobei CaSO_4 gebildet wurde, begleitet von einem starken Gewichtsanstieg. Auf der anderen Seite bewirkt direktes Einwirken von SO_2 /Luft auf vorkalziniertes Dolomit, daß die Kriställchen heftig zerplatzen und nahezu idiomorphe CaSO_4 -Kristalle gebildet werden.

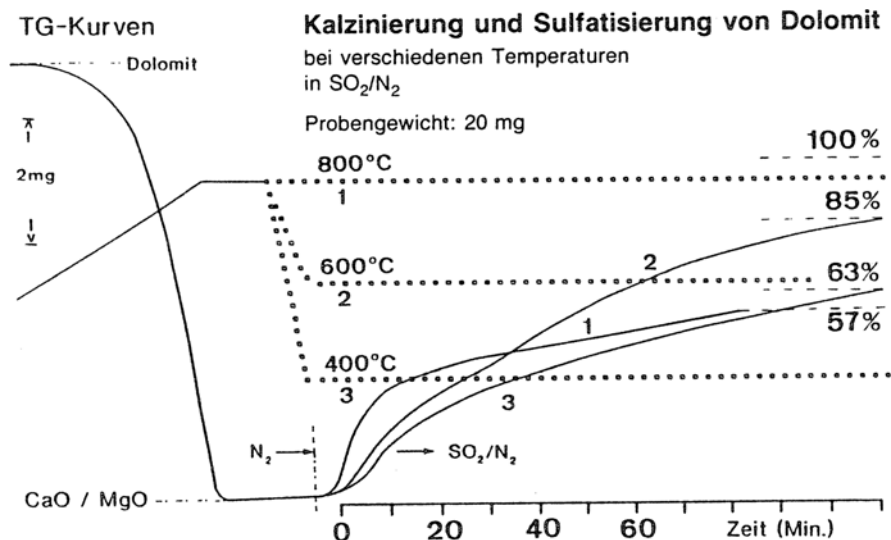
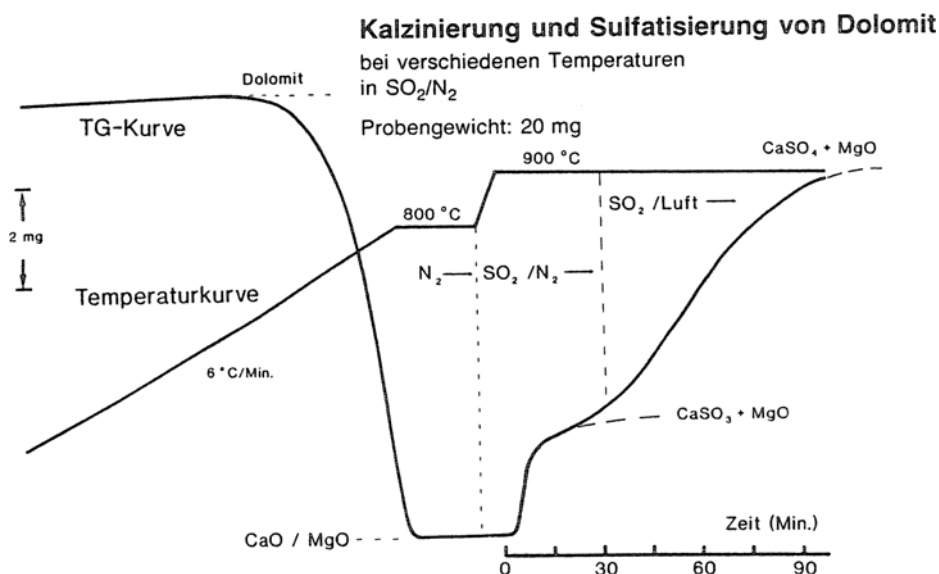


Abb. 9: Temperatureinfluß auf die Sulfatisierung von vorkalzinierem Dolomit

Abb. 10: Sulfatisierung von vorkalzinierem Dolomit bei 800 °C in SO_2/N_2 mit Gaswechsel bei 900 °C zu SO_2/Luft

5 Schlußfolgerungen

Die Sulfatisierung von vorkalzinierem Dolomit hängt hauptsächlich von den folgenden Parametern ab:

Atmosphäre: Die Reaktionsprodukte sind CaSO_3/MgO in SO_2/N_2 und CaSO_4/MgO in SO_2/Luft . MgSO_4 wird möglicherweise erst bei niedrigerer Sulfatisierungstemperatur gebildet, d.h. bei 400 oder 600 °C. Sicher ist auch der Einfluß der Gasfeuchte, die gegenwärtig untersucht wird.

Temperatur: Die Sulfatisierungs-Reaktion in SO_2/N_2 ist vollständiger bei höherer Temperatur, also 90 % bei 600 – 700 °C; doch sinkt die Reaktionsrate wieder bei höherer Temperatur, auf Grund von Rekristallisation und beginnender Zersetzung des gebildeten CaSO_3 . Die anfängliche Sulfatisierungsrate verläuft viel schneller bei höherer Temperatur, also bei 800 °C.

Korngröße: Wie erwartet, ist die Reaktion umso vollständiger,

je feiner die Korngröße ist, die durch die geeignete Kalzinierungs-Methode des Dolomitpulvers erreicht werden kann.

6 Literatur

- [1] D. MERRICK; J. VERNON: Chemistry and Industry, 6 February 55 (1989)
- [2] H.-D. HARIG; K. HEYN: Glueckauf 124, 247 (1989)
- [3] K. WIECZOREK-CIUROWA; P. KOKKONEN; L. H. J. LAJUNEN: Thermochemica Acta 135, 253 (1988)
- [4] W. WEISWEILER; R. STEIN: Chemiker-Zeitung 113, 129 (1989)
- [5] E. P. O'NEILL; D. L. KEAIRNS; W. F. KITTLE: Thermochemica Acta 14, 209 (1976)
- [6] V. WIRSCHING: Chemie in unserer Zeit 19, 137 (1985)
- [7] H.-G. WIEDEMANN; G. BAYER: Thermochemica Acta 121, 479 (1987)
- [8] I. ODLER: TIZ-Fachberichte 110, 381 (1986)

Eingegangen: 19. März 1990