

Beeinflussung der Keimbildung, Morphologie und Verzwilligung von Gips durch Fremdstoffe

P 2

S. Baetzner¹, S. Klumpp¹, B. Rennert¹, M. Neuroth² und
H. Klapper¹

¹ Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität
Bonn, Poppelsdorfer Schloß, 53115 Bonn,

² RWE Energie AG, 45117 Essen

Notizen

In den Rauchgasentschwefelungsanlagen (kurz: REAs) der deutschen Braunkohlekraftwerke fallen zur Zeit jährlich rund 4,9 Mio t REA-Gips in Form eines feinteiligen, feuchten Pulvers an. Voraussetzung für die ökonomische industrielle Verwertung dieses Gipses ist die Erfüllung bestimmter Qualitätsanforderungen. Neben der Reinheit sind Korngrößenverteilung und Kornform (Tracht und Habitus) der Gipskristalle von großer Bedeutung. Sie beeinflussen über die spezifische Oberfläche maßgeblich die Restfeuchte des REA-Gipses, d.h. den Gehalt an überschüssigem Wasser.

Es wurde deshalb der Einfluß der Temperatur, der Übersättigung sowie die Wirkung von gelösten und ungelösten Fremdstoffen untersucht. Durch Variation dieser Parameter wurde die Morphologie der Gipskristalle beeinflusst.

Dazu wurden die in einer Rauchgasentschwefelungsanlage stattfindenden Kristallisationsvorgänge im Labormaßstab durch Titrieren einer Suspension von CaCO₃ mit verdünnter Schwefelsäure simuliert. Die Gipskristallisation wurde durch Zugabe von anorganischen und organischen Fremdionen, Kohlestaub sowie Tonmineralen unterschiedlicher Korngröße beeinflusst. Darüber hinaus wurden Temperatur und Übersättigungsverhältnisse variiert.

Die hierbei entstandenen Gipskristalle mit einer Größe von 10-400 µm wurden lichtmikroskopisch mit Hilfe eines computergestützten Bildanalyse-Systems in großer Anzahl (mindestens 1000 Kristalle pro Probe) charakterisiert. Mittels statistischer Auswertung konnten Aussagen über die Häufigkeit nadeliger bzw. tafeliger Kristalle sowie über die Zwillingsbildung und die Art der Verzwilligung gemacht werden.

Es konnte u.a. gezeigt werden, daß in Gegenwart feinteiliger fester Zusätze (z.B. Kohlestaub) kleinere Gipskristalle entstehen und der Anteil nadeliger Kristalle zurückgeht. Gleichzeitig nimmt der Anteil der tafeligen Kristalle und der verzwilligten Kristalle deutlich zu. Bei erhöhter NaCl-Zugabe tritt eine Vergrößerung der Gipskristalle, eine Zunahme des Anteils nadeliger Kristalle und eine Abnahme der Zwillingsbildung auf. Auch bei MgCl₂-Zugabe steigt der Anteil nadeliger Kristalle, während die Zahl der tafeligen Kristalle zurückgeht.

G... *Dentalgipse 1996*

Beeinflussung der Keimbildung, Morphologie und Verzwilligung von Gips durch Fremdstoffe

St. Klumpp¹, S. Baetzner¹, B. Rennert¹, M. Neuroth² und H. Klapper¹

¹ Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Bonn, Poppelsdorfer Schloß, 53115 Bonn

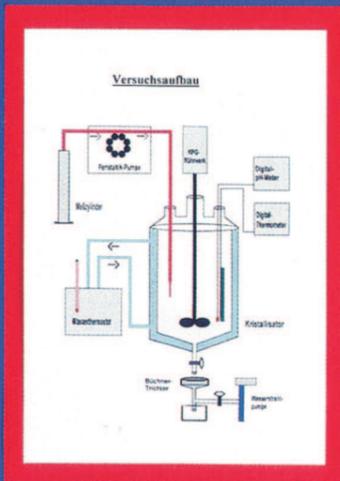
² RWE Energie AG, 45117 Essen

Problem

In den Rauchgasentschwefelungsanlagen (kurz: REAs) der deutschen Kohlekraftwerke fallen zur Zeit jährlich rund 4,9 Mio t REA-Gips in Form eines feinteiligen, feuchten Pulvers an. Voraussetzung für die ökonomische industrielle Verwertung dieses Gipses ist die Erfüllung bestimmter Qualitätsanforderungen. Neben der Reinheit sind Korngrößenverteilung und Kornform (Tracht und Habitus) der Gipskristalle von großer Bedeutung. Beispielsweise beeinflusst die spezifische Oberfläche unmittelbar die Restfeuchte des REA-Gipses, die ihrerseits die Transportkosten und den energetischen Aufwand bei der Weiterverarbeitung erhöht.

Ziele

- 1) Durch die Verbesserung der Kenntnisse über die kristallisationsbeeinflussenden Faktoren in Rauchgasentschwefelungsanlagen sollen beispielsweise Lösungsvorschläge für betriebliche Probleme erarbeitet werden.
- 2) Es sollen Möglichkeiten gefunden werden, gezielt Einfluß auf die Kristallisation von Gips in REAs zu nehmen, ohne dabei störend in den betrieblichen Ablauf einzugreifen.
- 3) Dadurch soll es möglich sein, REA-Gips mit gewünschten und konstanten Eigenschaften zu produzieren.



Versuchsdurchführung

Die in einer REA ablaufenden Kristallisationsvorgänge wurden im Labormaßstab durch Titrieren einer Suspension von CaCO₃ (Kalkstein) mit verdünnter Schwefelsäure simuliert. Die Versuchsanordnung gewährleistet durch hohe Konstanz der Temperatur, der Titrationsgeschwindigkeit und der Rührgeschwindigkeit eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Die Gipskristallisation wurde durch Zugabe von löslichen und unlöslichen Fremdstoffen beeinflusst. Darüberhinaus wurden Temperatur und Übersättigungsverhältnisse variiert.

Auswertung

Die entstandenen Gipskristalle mit Abmessungen zwischen 10 und 400 µm wurden lichtmikroskopisch mit Hilfe eines computergestützten Bildanalyseprogramms in großer Anzahl (mindestens 1000 Kristalle pro Probe) charakterisiert und vermessen.

Mittels statistischer Auswertung können Aussagen über die Korngrößenverteilung, Häufigkeit nadeliger bzw. tafelförmiger Kristalle sowie über die Zwillingbildung und die Art der Verzwilligung gemacht werden.

Weitere Informationen über die Morphologie der Kristalle konnten mit Hilfe rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen gewonnen werden.

Einfluß der Temperatur

Die Temperatur beeinflusst in hohem Maße die Wachstumsgeschwindigkeit der Gipskristalle. Bei 20°C wachsen die Kristalle vergleichsweise langsam, es entstehen relativ kleine Kristalle. Bei höheren Temperaturen bilden sich größere Gipskristalle, die Verteilungsfunktion der Korngröße wird flacher. Außerdem steigt mit zunehmender Temperatur der Anteil nadeliger Kristalle, es entstehen weniger Tafeln und auch weniger verzwilligte Kristalle.

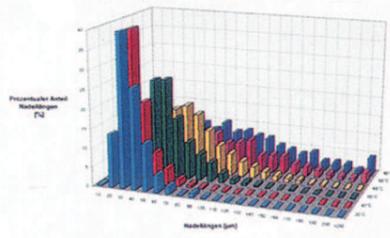
Einfluß von Kohlestaub

Es wurde 1 g/l Kohlestaub unterschiedlicher Korngröße zugegeben. Erst sehr feiner Staub beeinflusst die Gipskorngröße: bei Kohlestaub mit Korngrößen < 50 µm werden die tafelförmigen Gipskristalle kleiner, bei Kohlestaub < 20 µm verstärkt sich dieser Effekt noch und tritt jetzt auch bei nadeligen Kristallen auf. Der Anteil nadeliger Kristalle geht bei Zugabe feinteiligen Kohlestaubs deutlich zurück, während die Zahl der tafelförmigen Kristalle und Zwillinge zunimmt.

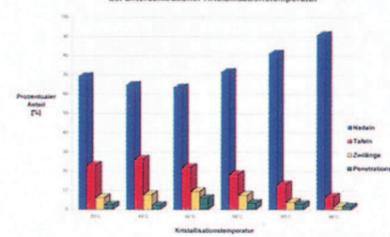
Einfluß von NaCl

Mit steigender NaCl-Konzentration in der Suspension wird die Verteilungskurve der Gipskorngröße breiter und flacher, die Kristalle werden größer. Ab Konzentrationen von 0,1 mol/l NaCl entstehen nennenswerte Anteile sehr großer Nadeln mit Längen über 200 µm. Ab Konzentrationen von 0,5 mol/l NaCl steigt der Anteil nadeliger Kristalle, wobei gleichzeitig die Anzahl der verzwilligten Kristalle zurückgeht.

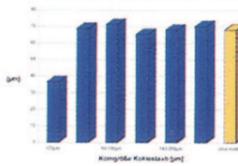
Nadelnängen Gips bei unterschiedlicher Kristallisationstemperatur



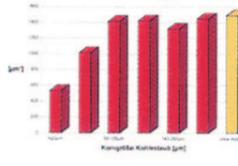
Vergleich der Häufigkeiten von Nadeln, Tafeln, Zwillingen und Penetrationszwillingen bei unterschiedlicher Kristallisationstemperatur



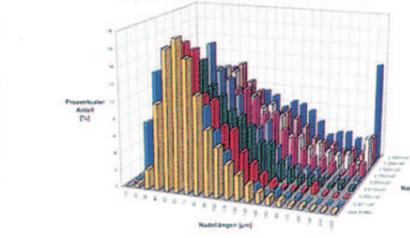
Durchschnittliche Nadelnängen bei unterschiedlicher Korngröße Kohlestaub



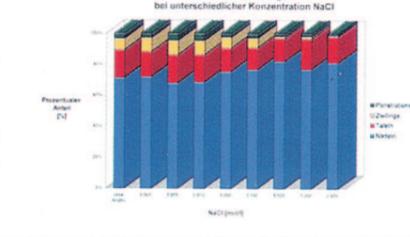
Durchschnittliche Tafelflächen bei unterschiedlicher Korngröße Kohlestaub



Nadelnängen Gips bei unterschiedlicher Konzentration NaCl

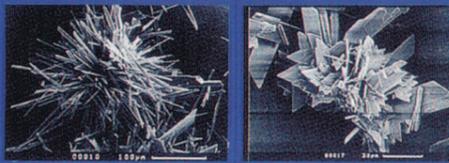


Vergleich der Häufigkeiten von Nadeln, Tafeln, Zwillingen und Penetrationszwillingen bei unterschiedlicher Konzentration NaCl



Ohne Additiv bei 20°C, Ohne Additiv bei 68°C, Ohne Additiv bei 90°C

Die REM-Aufnahmen der bei unterschiedlichen Temperaturen kristallisierten Proben zeigen, daß mit zunehmender Temperatur weniger Tafeln und mehr (deutlich größere) Nadeln entstehen.



Ohne Additiv bei 68°C, Additiv Kohlestaub < 20µm (68°C)

Auch bei radialstrahligen Aggregaten (vermutlich verursacht durch heterogene Keimbildung in der Suspension) entstehen in Gegenwart feinteiligen Kohlestaubs bevorzugt tafelförmige Gipskristalle.



Additiv 0,5mol/l NaCl (68°C), Additiv 1,0mol/l NaCl (68°C)

Mit steigender NaCl-Konzentration nimmt die Größe der nadeligen Gipskristalle zu, es entstehen weniger verzwilligte Kristalle. Das Länge-zu-Breite-Verhältnis der tafelförmigen Kristalle wird größer.

Danksagung

Das Forschungsprojekt wird durch Mittel von RWE Energie AG Essen finanziert. Darüberhinaus wird es von der Firma ProMineral Gesellschaft zur Verwendung von Mineralstoffen mbH Bergheim gefördert.