

Rauchgasentschwefelung – experimentell im Chemieunterricht erkundet

M. Reinhold, F. Stephan und B. Duvinage

Schwefeldioxid wird in allen Rahmenplänen thematisiert. Dabei geht es um die Eigenschaften, die Bildung und die Diskussion der Umweltbelastung und Möglichkeiten der Rauchgasentschwefelung. Eine experimentelle Erschließung der Rauchgasentschwefelung in Kohlekraftwerken ist jetzt mit den entwickelten und erprobten Modellexperimenten möglich.

Stichworte: Trocken-additiv-Verfahren, Kalkwaschverfahren, Eierkohle, Iodometrische Titration

1 Zur Rauchgasentschwefelung

Schwefeldioxid entsteht als Reaktionsprodukt in vielen technischen Anlagen, wie zum Beispiel Müllverbrennungsanlagen oder Anlagen der Eisen- und Stahlindustrie. Insbesondere in Stein- und Braunkohlekraftwerken entstehen große Volumina an Schwefeldioxid, weil die Schwefelgehalte der Kohlen aus den jeweiligen Lagerstätten unterschiedlich sind. Um der sich daraus ergebenden Umweltbelastung entgegenzuwirken, ist unter anderem das Verfahren der Rauchgasentschwefelung entwickelt worden[2].

Die Entschwefelung kann durch unterschiedliche Verfahren erfolgen. Es wird zwischen trockenen, halbtrockenen und nassen Verfahren unterschieden. Zu den trockenen Verfahren gehören das trocken-additiv Verfahren und die Adsorption an Aktivkohle. Zu den halbtrockenen Verfahren zählt das Sprühabsorptionsverfahren. Die nassen Verfahren umfassen u.a. das Kalkwaschverfahren und die Absorption mit Ammoniak [1–3].

In der Industrie werden hauptsächlich das Kalkwaschverfahren und das trocken-additiv Verfahren durchgeführt. Das Kalkwaschverfahren wird vor allem in Kohlekraftwerken angewandt, weil damit hohe Entschwefelungsgrade erzielt werden und das Verfahren kostengünstig ist. Das trocken-additiv-Verfahren wird vor allem in Feuerungsanlagen mit weniger als 100 MW Leistung durchgeführt. Die Entschwefelungsgrade sind

geringer, entsprechen aber den Normvorgaben, weil für kleine Feuerungsanlagen geringere Grenzwerte gelten [3,4].

2 Kalkwaschverfahren

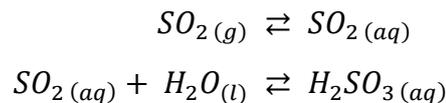
Das Kalkwaschverfahren ist ein kostengünstiges Verfahren, weil der Ausgangsstoff Calciumcarbonat (Kalkstein) preiswert ist und das Endprodukt Calciumsulfat-dihydrat (Gips) in der Baustoffindustrie verwendet werden kann [2,5]

Im Prozess der Rauchgasreinigung eines Kohlekraftwerkes ist das Kalkwaschverfahren die letzte Stufe (siehe Abb. 1). Nachdem die Rauchgase den Kessel verlassen haben erfolgt zunächst, unter Zusatz von Ammoniak, die katalytische Umsetzung der Stickoxide zu Stickstoff und Wasser. Anschließend wird die Flugasche mittels eines Elektrofilters entfernt. Im nächsten Schritt erfolgt die Rauchgasentschwefelung. [3]

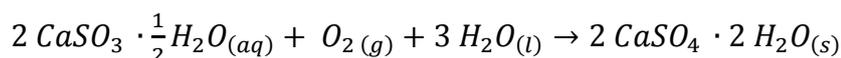
Die nach dem Kalkwaschverfahren arbeitenden Rauchgasentschwefelungsanlagen weisen alle einen ähnlichen Grundaufbau auf. Sie bestehen im Wesentlichen aus einem Absorber, dem Absorberversorgungsbehälter sowie Geräten zur Aufbereitung von Gips (siehe Abb. 2).

Die Rauchgase erreichen die Entschwefelungsanlage mit einer Temperatur von etwa 130 bis 170 °C. Da der Gesamtprozess bei 60 °C geführt zu führen ist, wird das nicht entschwefelte Gas (Rohgas) zunächst gekühlt. Das gekühlte Rohgas wird im unteren Bereich des Absorbers eingeleitet und durchströmt diesen von unten nach oben. Um einen intensiven Stoffaustausch und damit einen hohen Entschwefelungsgrad zu erreichen, wird im Gegenstrom zum Rohgas das Absorptionsmittel, eine Suspension von Calciumcarbonat in Wasser, geleitet. Das so entschwefelte Gas (Reingas) verlässt den Absorber und wird über den Kamin an die Umgebung abgegeben. Das verbrauchte Absorptionsmittel gelangt in den Absorberversumpf, den unteren Bereich des Absorbers. Dort wird Luft eingeblasen, wodurch Gips ausfällt, der über verschiedene Filtrations- und Trocknungsschritte abgetrennt wird [1].

Im Absorber laufen unterschiedliche chemische Reaktionen ab. Zunächst löst sich das Schwefeldioxid physikalisch im Wasser des Absorptionsmittels und reagiert anschließend zu schwefliger Säure.



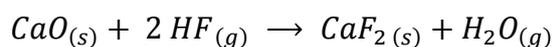
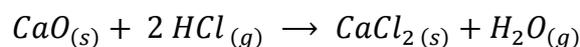
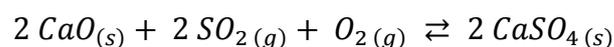
Die schweflige Säure reagiert mit Calciumcarbonat zu Calciumsulfit-hemihydrat, Wasser und Kohlenstoffdioxid (Gleichung 3). Das Calciumsulfit-hemihydrat gelangt in den Absorbersumpf, wo es durch eingeblasene Luft zu Calciumsulfat-dihydrat (Gips) oxidiert wird (Gleichung 4). Bei dem im Absorbersumpf vorliegenden pH-Wert ist Gips, neben in geringen Massen vorhandenen Verunreinigungen, der einzige Feststoff, so dass er durch Filtration abgetrennt und aufbereitet werden kann. Als Verunreinigungen liegen vor allem Calciumchlorid und Calciumfluorid vor, weil bei der Verbrennung von Kohle in geringen Massen Chlor- und Fluorwasserstoff entstehen [1,2].



3 Trocken-additiv-Verfahren

Beim trocken-additiv-Verfahren dienen zur Entschwefelung Additive in Pulverform, die an verschiedenen Stellen der Feuerungsanlage eingebracht werden können (siehe Abb. 3), [3].

Die meist verwendeten Additive sind Calciumcarbonat, Calciumoxid und Calciumhydroxid. Dabei wird mit Calciumhydroxid der höchste und mit Calciumcarbonat der geringste Entschwefelungsgrad erreicht. Das jeweilige Additiv reagiert mit Schwefeldioxid bzw. Chlor- und Fluorwasserstoff in einer Gas-Feststoff-Reaktion. Da die Reaktion nur an der Oberfläche der Additivpartikel abläuft, erfolgt der Stoffumsatz unvollständig. Aus diesem Grund werden die Additive im Überschuss zugesetzt. Bei Einsatz von Calciumoxid als Additiv laufen folgende chemische Reaktionen ab.



Der Entschwefelungsgrad ist neben der Art des verwendeten Additivs von der Temperatur abhängig. Die Entschwefelungsgrade steigen zunächst mit der Temperatur an, erreichen bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum und fallen anschließend wieder, weil mit steigender Temperatur sich die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, jedoch ab einer Temperatur von 800 °C es zur Zersetzung des sich bildenden Calciumsulfats kommt [6]. Mit weiter steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Ausgangsstoffe. In Folge dessen erreichen die Entschwefelungsgrade bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum und nehmen bei weiterer Temperaturerhöhung wieder ab. Eine weitere Ursache für die Abnahme des Entschwefelungsgrades liegt darin, dass bei hohen Temperaturen die Additivpartikel sintern, wodurch deren Oberfläche kleiner wird. Zugleich haben die Verweilzeit des Additivs, das Ausmaß der Vermischung mit dem Rauchgas, sowie die Partikelgröße und Porenstruktur des Additivs einen Einfluss auf den Entschwefelungsgrad[3].

Im Gegensatz zum Kalkwaschverfahren fällt beim trocken-additiv-Verfahren kein Abwasser an. Als Produkt wird ein Gemisch aus nicht umgesetzten Additiv, Calciumsulfat, Calciumchlorid, Calciumfluorid und Asche erhalten, das als Verfüllmaterial genutzt oder aufbereitet und anschließend in der Baustoffindustrie verwendet werden kann. [2,3]

4 Entwickelte und erprobte Experimente

Für die Behandlung der Rauchgasentschwefelung im Chemieunterricht lassen sich auf der Grundlage der in der Technik durchgeführten Rauchgasentschwefelung und gegebener Rahmenplaninhalte zwei mögliche Schwerpunkte für den Einsatz von Experimenten ableiten. Einerseits können die Verfahren der Rauchgasentschwefelung und andererseits die Reaktionsprodukte in den Mittelpunkt der Betrachtung gestellt werden. Dem folgend sind je ein Modellexperiment zum Kalkwaschverfahren und zum trocken-additiv-Verfahren und Experimente zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von Kohle und ihrer Verbrennungsprodukte entwickelt und erprobt worden und werden in diesem Beitrag vorgestellt.

4.1 Modellexperiment- - Kalkwaschverfahren

Prinzip: Kohle wird im Luftstrom verbrannt, wobei u.a. Schwefeldioxid entsteht. Dieses wird mit Hilfe von Iod-Kaliumiodid-Papier nachgewiesen und in einer Suspension von Calciumcarbonat in Wasserstoffperoxid-Lösung absorbiert. Bei der Verbrennung ebenfalls

entstehende Flugasche wird mit Keramikfaser aus dem Rauchgas gefiltert. Zum Nachweis, dass das Schwefeldioxid vollständig absorbiert wurde, wird das gereinigte Gas über Iod-Kaliumiodid-Papier geleitet. Mittels Kalkwasser wird das entstehende Kohlenstoffdioxid nachgewiesen. Weiterhin wird die Suspension vor und nach dem Verbrennen der Kohle auf das Vorhandensein von Sulfat-Ionen untersucht.

Geräte:

Stativmaterial, Aquarienpumpe, Schraubklemme, Silikonschlauch, Olive, Mörser, Pistill, Hammer, Stopfen mit Loch für Verbrennungsrohr (3), Verbrennungsrohr (Quarz), Waschflasche, Trockenrohr (gewinkelt), Schlauchstücke, Spatellöffel, Spatel, Makro-RG (2), Makro-RG Ständer, Messzylinder (25 mL), Pinzette, Magnesiumrinne, Tropfpipette (2 x kurz, 2 x lang), Pipettenhütchen, Brenner, Gasanzünder, Waage, Wägeschälchen, Makro-RG-Stopfen (2), Keramikfaser, Petrischale, Glasstab, Schere, Gärröhrchen

Chemikalien:

Calciumcarbonat (Pulver); Iod-Kaliumiodid-Papier (**08**): H: 373; P: 260, 314, 501, Wasserstoffperoxid-Lösung (10 % w/v) (**05, 07**): H: 302, 318; P:280, 305+351+338, 313; Eierkohle „VAL-I-PAC“ oder Braunkohle „Lausitzer Rekord“; Salzsäure (10 % w/v) (**05, 07**): H: 315, 319, 335, 290; P: 305+351+338, 406; Bariumchlorid-Lösung (1 % w/v) (**07**): H: 302+332; P: 301+310, 308+313, Calciumhydroxid (**07**): H: 315, 318,335; P: 280, 305+351+338; dest. Wasser

Durchführung:

Etwa 7 cm vom Ende des Verbrennungsrohres entfernt einen 1,5 cm langen Keramikfaserstopfen festsetzen. 0,15 g Eierkohle (oder 0,25 g Braunkohle „Lausitzer Rekord“) auf eine Magnesiumrinne geben und mittig in das Verbrennungsrohr überführen. An beiden Enden des Verbrennungsrohres einen Streifen angefeuchtetes Iod-Kaliumiodid-Papier anbringen. Am der Keramikfaser abgewandten Ende des Verbrennungsrohres eine Aquarienpumpe anschließen. 0,25 g Calciumcarbonat-Pulver und 20 mL Wasserstoffperoxid-Lösung (10 % w/v) in eine Waschflasche überführen, durch Schwenken eine Aufschlammung herstellen und mit dem anderen Ende des Verbrennungsrohres verbinden. An der Waschflasche ein gewinkeltes Trockenrohr, in das ein angefeuchteter Streifen Iod-Kaliumiodid-Papier eingebracht ist, anbringen. Danach mittels einer Schraubklemme einen kräftigen Gasstrom einstellen. Zunächst das Verbrennungsrohr zwischen Magnesiumrinne und Keramikfaser und danach die Kohle erhitzen. Nach einer Minute ein mit Kalkwasser gefülltes Gärröhrchen auf das Trockenrohr aufsetzen und nach

deutlichem Effekt das Gärröhrchen wieder entfernen. Nach Beendigung der Reaktion den Brenner ausstellen und ca. 1 Minute später die Aquarienpumpe ausschalten. Zum Nachweis des Reaktionsproduktes von der Aufschlammung in der Waschflasche vor (RG1) und nach (RG2) dem Erhitzen der Kohle ca. 2 mL entnehmen und jeweils in ein Makroreagenzglas überführen. Beide Makroreagenzgläser tropfenweise mit Salzsäure (10 % w/v) versetzen, bis die Lösung klar ist. In jedes Makroreagenzglas jeweils 3 Tropfen Bariumchlorid-Lösung (1 % w/v) geben, mit einem Stopfen verschließen und schütteln.

Experimentieranordnung:

Haupteffekte:

- (1) Vor dem Erhitzen des Reaktionsrohres ist ein schwarzer Feststoff auf der Magnesiumrinne zu sehen, während des Erhitzens glüht dieser rot und danach ist ein brauner Feststoff zu sehen.
- (2) Das Iod-Kaliumiodid-Papier neben der Keramikfaser hat vorher eine braune Farbe und nach dem Erhitzen eine weiße. Alle anderen Iod-Kaliumiodid-Papierstreifen haben vor und nach dem Erhitzen eine braune Farbe.
- (3) Die Keramikfaser ist vorher weiß und hat danach eine braune Farbe.
- (4) In beiden Reagenzgläsern ist vor der Zugabe der Salzsäure eine weiße Aufschlammung sichtbar, während der Zugabe steigen Gasblasen auf und danach ist eine farblose Flüssigkeit zu beobachten.
- (5) Nach der Zugabe von Bariumchlorid-Lösung sind im RG1 eine farblose Flüssigkeit und im RG2 ein weißer Niederschlag zu sehen.
- (6) Im Gärröhrchen ist ein weißer Niederschlag zu beobachten

Auswertung:

- (1) Schwefel reagiert mit Sauerstoff Schwefeldioxid. Nach der Reaktion bleibt Asche zurück.
- (2) Iod hat eine braune Farbe und wird durch Schwefeldioxid zu Iodid-Ionen reduziert, diese sind farblos. In der Waschflasche wird das gesamte Schwefeldioxid chemisch gebunden, so dass das Iod-Kaliumiodid-Papier hinter der Waschflasche braun bleibt.
- (3) An der Keramikfaser setzt sich Flugasche ab.
- (4) Calciumcarbonat reagiert mit Salzsäure zu Calciumchlorid, Wasser und Kohlenstoffdioxid.

- (5) Barium-Ionen reagieren mit Sulfat-Ionen zu schwer wasserlöslichem Bariumsulfat. Folglich sind in der Lösung in RG 1 keine Sulfat-Ionen enthalten, die Lösung in RG 2 enthält hingegen Sulfat-Ionen. Calciumsulfat ist besser wasserlöslich als Bariumsulfat, daher können die Sulfat-Ionen in RG 2 mit Bariumchlorid-Lösung gefällt werden.
- (6) Kohlenstoffdioxid reagiert mit Calciumhydroxid-Lösung zu Calciumcarbonat, welches als weißer Niederschlag ausfällt.

Arbeitsschutz:

- vor dem Ausschalten der Aquariumpumpe für Druckausgleich sorgen

4.2 Modellexperiment zum Trocken-additiv-Verfahren

Prinzip: In einem Blindversuch wird mit Hilfe von Iod-Kaliumiodid-Papier nachgewiesen, dass bei der Verbrennung von Kohle Schwefeldioxid entsteht. Im Modellexperiment wird der Kohle Calciumoxid zur Entschwefelung beigegeben. Zum Nachweis, dass das Schwefeldioxid vollständig absorbiert wurde, werden die entschwefelten Gase über Iod-Kaliumiodid-Papier geleitet.

Geräte:

Stativmaterial, Aquariumpumpe, Schraubklemme, Silikonschlauch, Olive, Stopfen mit Loch für Verbrennungsröhr (2), Verbrennungsröhr (Quarz), Trockenröhr (gewinkelt), Spatel (2), Pinzette, Magnesiumrinne, Brenner, Gasanzünder, Waage, Wägeschälchen, Keramikfaser, Watte, Petrischale, Glasstab, Mörser, Pistill, Hammer

Chemikalien:

Calciumoxid (Pulver) (**05**, **07**): H: 315, 318, 335; P: 261, 280, 305+351+338; Iod-Kaliumiodid-Papier (**08**): H: 373; P: 260, 314, 501; Eierkohle „VAL-I-PAC“; Aktivkohle (gekörnt 1,2 mm), dest. Wasser

Durchführung:

Blindversuch: Etwa 7 cm vom Ende des Verbrennungsrohres entfernt einen 1,5 cm langen Keramikfaserstopfen festsetzen. 0,15 g Eierkohle auf eine Magnesiumrinne geben und mittig in ein Verbrennungsrohr überführen. Am der Keramikfaser zugewandten Ende des Verbrennungsrohres ein gewinkeltes Trockenrohr anbringen. In das Trockenrohr einen angefeuchteten Streifen Iod-Kaliumiodid-Papier überführen und darüber eine Schicht gekörnte Aktivkohle mit Hilfe von Watte festsetzen. Am anderen Ende des Verbrennungsrohres ebenfalls einen Streifen angefeuchtetes Iod-Kaliumiodid-Papier anbringen und eine Aquariumpumpe anschließen. Zunächst das Verbrennungsrohr zwischen Magnesiumrinne und Keramikfaser und danach die Eierkohle erhitzen.

Modellexperiment: 0,15 g Eierkohle und 0,03 g Calciumoxid-Pulver gut miteinander vermischen, auf eine Magnesiumrinne geben und mittig in ein Verbrennungsrohr überführen. Anschließend das Experiment wie beim Blindversuch durchführen.

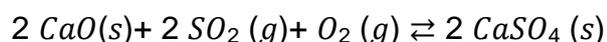
Experimentieranordnung:

Haupteffekte:

- (1) Vor dem Erhitzen ist ein grauer Feststoff auf der Magnesiumrinne sichtbar, während des Erhitzens glüht dieser rot und danach ist ein brauner Feststoff sichtbar.
- (2) Die Iod-Kaliumiodid-Papierstreifen haben vor und nach dem Erhitzen eine braune Farbe.
- (3) Die Keramikfaser ist vorher weiß und hat danach eine braune Farbe.

Auswertung:

(1,2) Bei der Verbrennung von Kohle entsteht u.a. Schwefeldioxid. Dieses reagiert mit dem Calciumoxid zu Calciumsulfat, so dass kein Schwefeldioxid mehr im Rauchgas vorhanden ist.



(3) Die entstehende Flugasche wird von der Keramikfaser aus den Verbrennungsgasen gefiltert.

Literatur

- [1] N. Ebeling, Abluft und Abgas. Reinigung und Überwachung. Wiley-VCH, Weinheim., (1999).
- [2] A. Heintz, G.A. Reinhardt,. Chemie und Umwelt. Ein Studienbuch für Chemiker, Physiker, Biologen und Geologen : mit 85 Tabellen, 4. Aufl. Vieweg, Braunschweig. (1996)
- [3] G. Baumbach, G.. Luftreinhaltung. Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen - Meßtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l. (1994)
- [4] Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, 13. BImSchV, 2.5.2013. http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bimschv_13_2013/gesamt.pdf (letzter Zugriff am 6.11.2015).
- [5] G. Hauschild Gips - ein Baustoff aus den Kohlekraftwerken. Praxis der Naturwissenschaften Chemie in der Schule **47/1**, 6–10. (1998).
- [6] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, N.. Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102. Aufl. de Gruyter, Berlin. (2007)

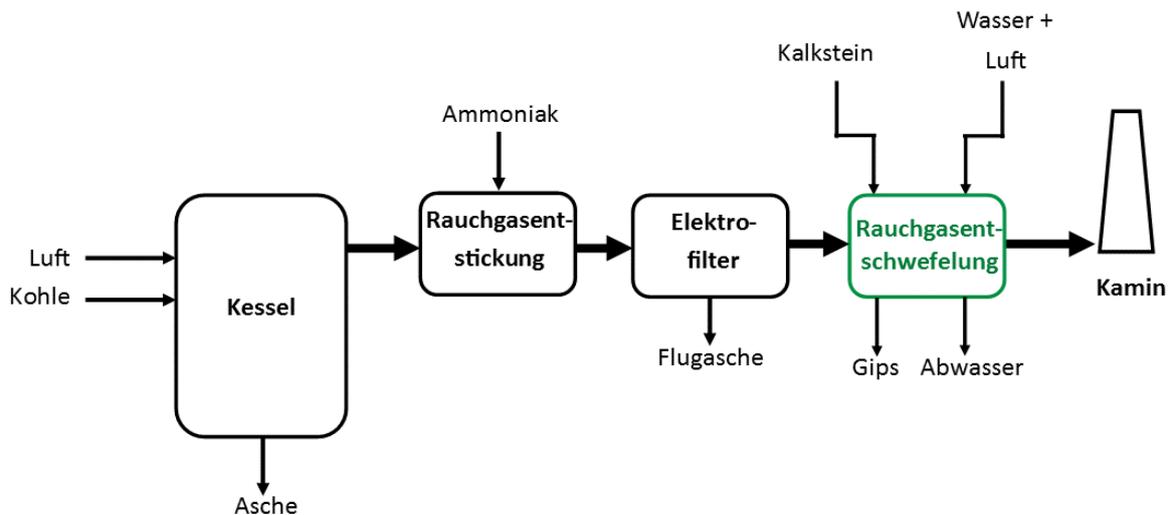


Abbildung 1. Rauchgasreinigung im Kohlekraftwerk.[6]

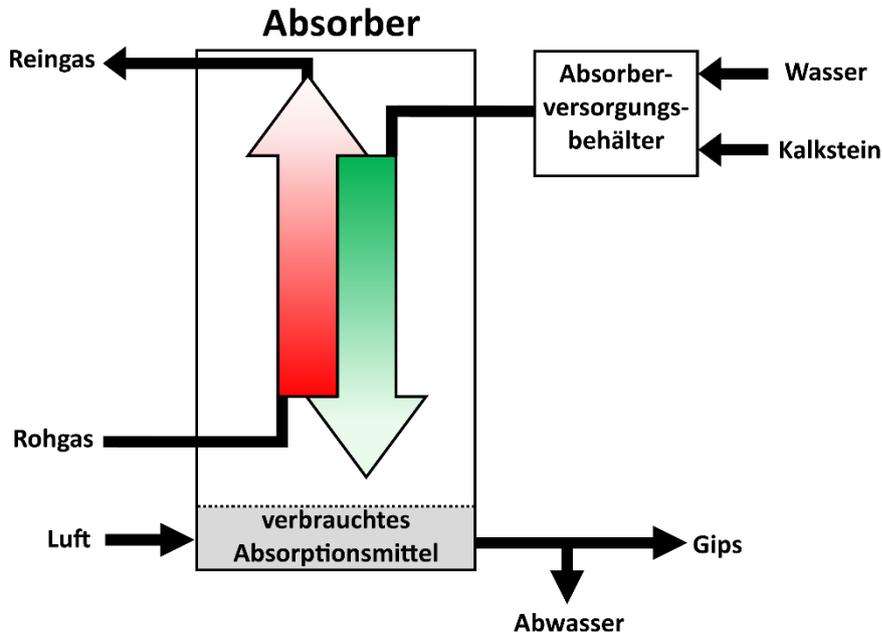


Abbildung 2. Kalkwaschverfahren.

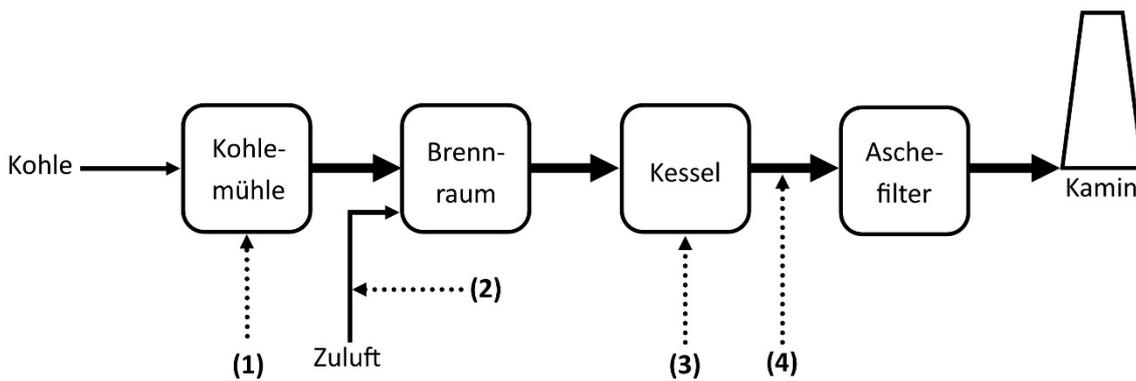


Abbildung 3: Trocken-Additiv-Verfahren: Möglichkeiten der Beimengung der Additive; (1) zur Kohle in der Kohlemühle; (2) zur Zuluft des Brennraumes; (3) zu den Rauchgasen im Kessel; (4) zu den Rauchgasen zwischen Kessel und Aschefilter. [6]

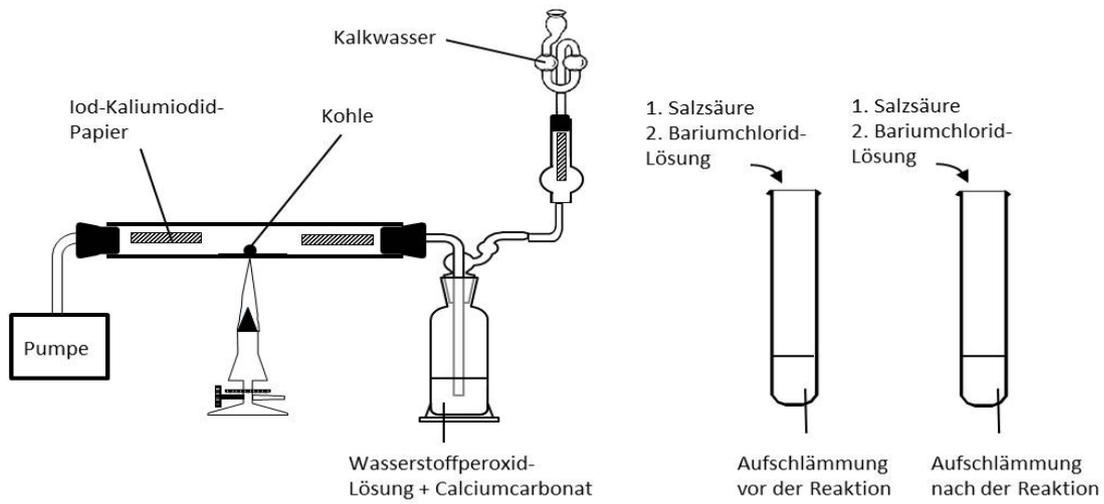


Abbildung 4. Experimentieranordnung zum Modellexperiment „Kalkwaschverfahren“.

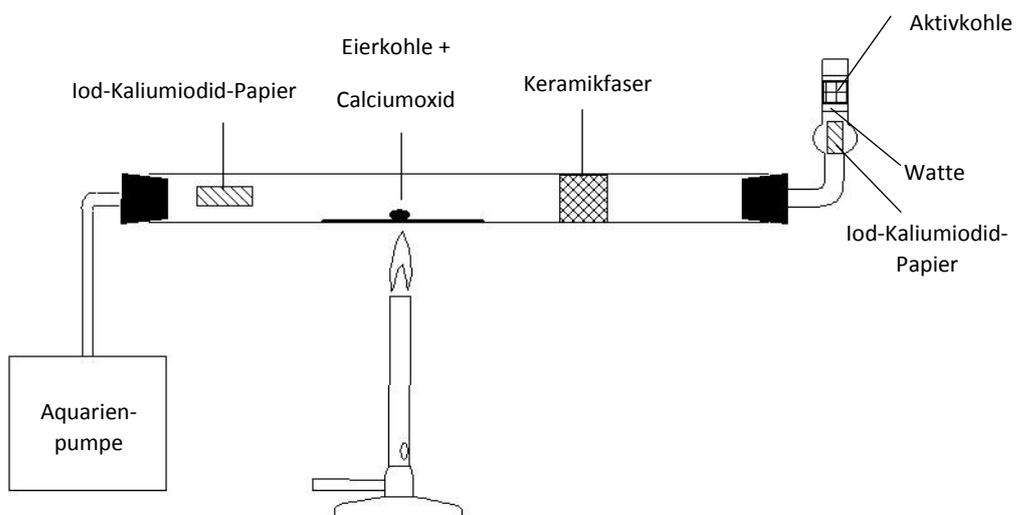


Abbildung 5: Experimentieranordnung des Modellexperiments zum Trocken-Additiv-Verfahren.