



Berg Huettenmaenn Monatsh (2019) Vol. 164 (8): 341–348
<https://doi.org/10.1007/s00501-019-00891-0>
 © Der/die Autor(en) 2019

BHM Berg- und
 Hüttenmännische
 Monatshefte

Produktportfolio RHI Magnesita – Erweiterung durch MgO-basierte Produkte im Bereich Pulp & Paper

Sonja Larissegger¹, Erich Feichtenhofer¹ und Helmut Flachberger²

¹RHI Magnesita GmbH, Leoben, Österreich

²Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung, Department Mineral Resources Engineering, Montanuniversität Leoben, Leoben, Österreich

Eingegangen 5. Juli 2019; angenommen 10. Juli 2019; online publiziert 7. August 2019

Zusammenfassung: Für einen erfolgreichen Einsatz von synthetischer kaustischer Magnesia (Kauster) von RHI Magnesita (RHIM) in der Papier- und Zellstoffindustrie muss der ofenfallende und damit zu grob vorliegende Kauster einem Zerkleinerungsschritt unterzogen werden. Zur Auffindung der dafür am besten geeigneten Zerkleinerungsmethode und deren Einflüsse auf zwei prozessbestimmende Parameter, das Sedimentationsverhalten und den erreichbaren Hydratisierungsgrad, wurden bei unterschiedlichen Maschinenherstellern Zerkleinerungsprodukte hergestellt und auf deren spezifische Eigenschaften untersucht.

Der als „RHIM CCM Ofenfallend“ bezeichnete Ausgangsrohstoff, welcher auf Basis des Meerwasserprozesses hergestellt wird, stammt aus dem in Norwegen situierten Werk Porsgrunn von RHIM. Vom „RHIM CCM Ofenfallend“ wurden mit Hilfe verschiedener Zerkleinerungsaggregate zerkleinerte MgO-Proben hergestellt, mittels Dispersitätsanalysen charakterisiert (z. B. erzielte d_{90} -Werte und BET-Oberflächen) und schließlich im Labormaßstab hinsichtlich des Sedimentationsverhaltens und des Hydratisierungsgrades analysiert. Die mit Hilfe einer Stiftmühle hergestellte MgO-Probe zeigte dabei die besten Ergebnisse, daher wurde dieser Mühlentyp für die weitere Aufbereitung einer Großmenge an „RHIM CCM Ofenfallend“ herangezogen. Das daraus resultierende, gemahlene Kausterprodukt „RHIM CCM P&P“ wurde in einem Betriebsversuch bei einem namhaften Zellstoffproduzenten eingehend getestet. Das Kausterprodukt „RHIM CCM P&P“ konnte erfolgreich eingesetzt und die nach Auswertung des Betriebsversuches erkannten Vorteile aufgezeigt werden.

Schlüsselwörter: Synthetischer Kauster, Magnesiumoxid,

Hydratisierung, Magnesiumhydroxid, Pulp & Paper, Zellstoffproduktion, Zerkleinerungsaggregat, Hydratisierungsgrad, Sedimentationsverhalten

Product Portfolio RHI Magnesita—Add-on with MgO-based Products for Pulp & Paper

Abstract: Successful application of synthetic caustic calcined magnesia (CCM) in the pulp & paper industry needs previous investigation of processing methods and their influence on the sedimentation behaviour and reachable degree of hydration. The basic raw material, produced by the sea water process, comes from RHI Magnesita, the global market leader in the refractory industry, from the plant in Norway.

RHIM CCM was treated with different crushing aggregates to produce crushed MgO-samples. These samples were tested in lab scale regarding sedimentation behaviour and degree of hydration. The best results were shown by the sample which was prepared with the pin mill, therefore the pin mill was selected to treat a larger amount of RHIM CCM. “RHIM CCM P&P” was the product of this process route and was tested in a large-scale trial at a production plant of a well-known pulp producer. The “RHIM CCM P&P” was successfully used, and after the evaluation of the trial, the advantages of the application of this product can be demonstrated.

Keywords: Synthetic caustic calcined magnesia, Magnesium oxide, Hydration, Magnesium hydroxide, Pulp & Paper, Pulp production, Crushers, Degree of hydration, Sedimentation behaviour

1. Einleitung

RHI Magnesita (RHIM), weltweit größter Hersteller von Feuerfestprodukten, geht neue Wege. Angesichts des herausfordernden Umfeldes in einem globalen MgO-Roh-

H. Flachberger (✉)
 Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung, Department Mineral Resources Engineering,
 Montanuniversität Leoben,
 Leoben, Österreich
helmut.flachberger@unileoben.ac.at

stoffmarkt werden neue Möglichkeiten gesucht, um die Marktführerschaft des Unternehmens auch in Zukunft zu sichern. Die Diversifikation im Bereich des Rohstoffverkaufes gewinnt dadurch stark an Bedeutung. Hier konzentriert sich RHIM auf Kundensegmente, die nicht dem Feuerfestbereich zuzuordnen sind, dazu gehören zum Beispiel die Futtermittel- oder Schweiß-Industrie. Das Produktportfolio des Rohstoffverkaufes wird dafür kontinuierlich über das Kerngeschäft hinaus mit MgO-basierenden Produkten für unterschiedlichste Kundenapplikationen erweitert. Die neueste Entwicklung ist der Einsatz von synthetischer Magnesia im Bereich Pulp & Paper im Prozessschritt der Zellstoffproduktion.

Um den Eintritt in ein neues Marktsegment positiv zu bewältigen, müssen zwei Grundvoraussetzungen gegeben sein, nämlich die ökonomischen Voraussetzungen und die Rohstoffverfügbarkeit. Die ökonomischen Voraussetzungen sind dadurch gegeben, dass die Welternährungsorganisation (FAO) 2010 die Prognose abgab, der weltweite Papierbedarf werde bis 2050 jährlich um ca. 3% steigen [1]. Der wachsende Bedarf an Papier und Karton wird durch die in Abb. 1 ausgewiesene Marktstatistik der Confederation of European Paper Industry (CEPI) bestätigt [2]. Dieser Aufwärtstrend wird zusätzlich noch durch die aktuelle Diskussion über das sogenannte „Mikroplastik“ und den zunehmenden Onlinehandel, welcher einen starken Anstieg im Verbrauch an Verpackungsmaterial zur Folge hat, verstärkt.

Der für die Anwendung in Pulp & Paper geeignete Rohstoff wird von RHI Magnesita in Norwegen am Standort Porsgrunn produziert. Das auf synthetischem MgO basierende Rohgut wird über die Meerwasserprozessroute hergestellt. Dabei wird gebrannter Dolomit aufgeschlämmt und mit Meerwasser vermischt. Das somit gewonnene $Mg(OH)_2$ wird anschließend gewaschen, entwässert und durch Brennen in einem Drehrohrofen bei ca. 800°C zu kautischer Magnesia umgewandelt. Ein Großteil davon wird in Elektrolichtbogenöfen weiter zu Schmelzmagnesia verarbeitet. Der restliche Produktstrom wird aufbereitet, um die physikalischen Eigenschaften für unterschiedlich-

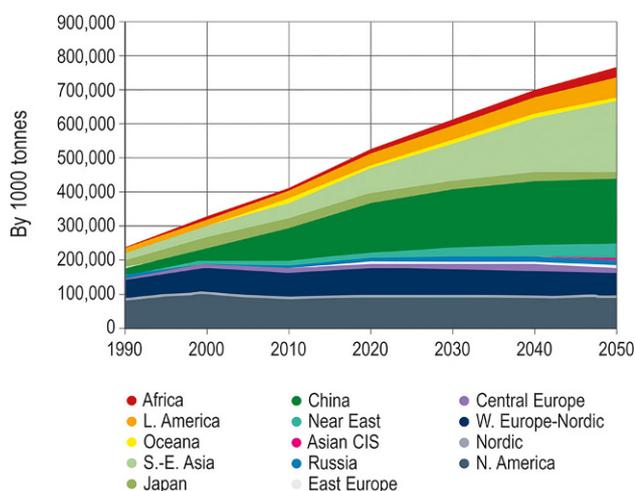


Abb. 1: Langfristige Entwicklung des Papier- und Kartonbedarfes nach Regionen bis 2050 [2]

TABELLE 1

Chemische Zusammensetzung des synthetischen Kausters, hergestellt von RHI Magnesita, Werk Porsgrunn (Norwegen)

Kriterium	Einheit	Wert
MgO	%	94,9
CaO	%	1,65
SiO ₂	%	0,25
Fe ₂ O ₃	%	0,20
Al ₂ O ₃	%	0,05
MnO	%	0,02
Glühverlust	%	2,5

te Anwendungen optimal einzustellen. Durch die Verwendung von Meerwasser und qualitativ hochreinem Dolomit wird synthetischer Kauster höchster Qualität erhalten. Die chemische Zusammensetzung unterliegt keinen Schwankungen, da immer dieselben hochwertigen Ausgangsmaterialien verwendet werden. Die chemische Zusammensetzung des synthetischen Kausters „RHIM CCM Ofenfallend“ ist in Tab. 1 zusammengefasst.

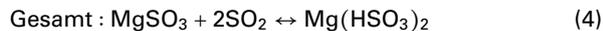
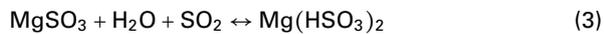
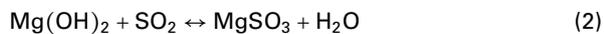
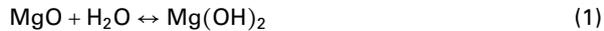
2. Verwendung von Magnesia in der Zellstoffproduktion

In der Zellstoffproduktion wird MgO bevorzugt im sauren Bisulfitverfahren, das zu den chemischen Aufschlussverfahren von Holz gehört, eingesetzt. Dabei wird der Zellstoff durch Kochen von Holzchips mit Magnesiumbisulfitlösung im sauren Milieu, der sogenannten Kochsäure, unter erhöhter Temperatur und/oder erhöhtem Druck gewonnen. Nach dem Kochprozess wird die Ablauge, die nach Extraktion der Zellulose zurückbleibt, verbrannt. Das Bisulfitverfahren wird bevorzugt eingesetzt, weil das MgO und das SO₂, welches bei der Verbrennung der Ablauge (Bezeichnung für die mit organischen Substanzen aus dem Holz angereicherte Kochsäure) entsteht, rückgewonnen werden können. Bei Verwendung von Calcium-basierenden Basenbestandteilen ist keine Rückgewinnung möglich, da bei der Verbrennung der Calciumbisulfit-Ablauge schwerlöslicher Gips (CaSO₄·2H₂O) entsteht [2].

2.1 Rückgewinnung von MgO und SO₂ – Herstellung der Kochsäure

Die aus der Verbrennung der Ablauge rückgewonnenen SO₂- und MgO-Anteile werden zur Herstellung der Kochsäure verwendet. Das MgO wird durch Elektrofilter aus dem Rauchgas abgeschieden und dient wieder zur Rauchgasentschwefelung des bei der Verbrennung der Ablauge produzierten Rauchgases. Hierzu wird das MgO zu Magnesiumhydroxid hydratisiert und anschließend mit dem Rauchgas in Kontakt gebracht. Die Absorption des SO₂ wird durch das in Lösung vorliegende Mg(OH)₂ in mehrstufigen Venturikaskaden bewerkstelligt (siehe Gl. 1–4). Durch die Absorption

von SO_2 an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ entsteht dann das Magnesiumbisulfid (Kochsäure) [3, 4].



Nachdem das MgO mit einer Quote von ca. 90 % rezykliert wird und die Verluste durch Zugabe von frischem MgO (sogenanntes Make-Up MgO) ausgeglichen werden, muss das MgO möglichst hochwertig sein und geringe Störstoffgehalte aufweisen. In der Zellstoffindustrie gehören zu den Störstoffen Kalk (CaO), Siliciumdioxid (SiO_2), Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) und Manganoxid (MnO). CaO kann mit dem im System vorhandenen SO_2 zu erheblichen Gipsablagerungen führen. SiO_2 wird als Begleitstoff des MgO betrachtet und hat zwar keinen negativen Einfluss auf den chemischen Prozess, erhöht aber den Verschleiß an den Anlagenkomponenten, insbesondere bei den Pumpen und Rohrleitungen. Fe_2O_3 , Al_2O_3 und MnO wirken sich nach der Kochung in der Zellstoffbleiche negativ auf den Chemikalienverbrauch im Bleichprozess aus [3].

2.2 Hydratisierung von MgO zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Ein besonderes Augenmerk gilt dem ersten Schritt, der Umsetzung von MgO zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ durch Hydratisierung. Die Reaktion läuft nach der theoretischen Gl. 5 ab und ist mit +38 kJ/mol leicht exotherm. Für MgO mit einer spezifischen Oberfläche von 20–40 m²/g, das dadurch ausreichend Reaktivität aufweist, kann die Hydrierung bei atmosphärischem Druck durchgeführt werden [5].



Voraussetzung für eine gleichmäßige Umsetzung von MgO zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ist eine homogen vorhandene Aktivität im MgO . Durch die Homogenität des Ausgangsmaterials können Posthydratisierungseffekte, wie zum Beispiel die Erhöhung der Viskosität der Lösung, vermieden werden [5].

Bei näherer Betrachtung der Reaktion aus Gl. 5 besteht die Hydratisierung von MgO zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aus einer Auflöse- und Abscheidereaktion. Zuerst wird durch das vorliegende Wasser die MgO -Oberfläche protoniert und dadurch positiv geladen (Gl. 6). Die Anwesenheit dieser positiven Ladungen ermöglicht die Dissoziation des Zwischenproduktes MgOH^+ (Gl. 7). Die niedrige Löslichkeit von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ im pH-Bereich von neutral bis stark basisch begünstigt die Abscheidung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ möglichst nahe an der MgO -Oberfläche (Gl. 8). Vor allem die Eigenschaften des Reaktionsmediums (Temperatur und Feststoffgehalt) sowie die MgO -Quelle (Monokristalle oder polykristalline Körnung) beeinflussen die Schritte, die in den Gln. 6–8 dargestellt sind [6, 7].

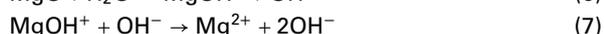


TABELLE 2

Festgelegte Basis-Qualitätskriterien für MgO zum Einsatz in der Zellstoffproduktion

Kriterium	Einheit	Wert
MgO	%	Min. 90
CaO	%	Max. 2,2
SiO_2	%	Max. 2,5
Fe_2O_3	%	Max. 0,8
MnO	%	Max. 0,4
Glühverlust	%	Max. 5,0
d_{90}	μm	<100
Hydratisierungsgrad	%	>60



In der Praxis unterscheiden sich die Temperaturbedingungen und Verweilzeiten bei der Hydratisierung von MgO zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ stark. Der Temperaturbereich erstreckt sich von 30–90 °C, die Verweilzeiten liegen zwischen 15–75 min, wobei manche Zellstoffhersteller die Hydratisierung in mehreren Stufen mit einem ansteigenden Temperaturprofil durchführen, andere hingegen führen hierfür nur einen einstufigen Prozess durch.

3. Definition der Basis-Qualitätskriterien für Kaustische Magnesia zum Einsatz in der Zellstoffproduktion

Gemeinsam mit ausgewählten Zellstoffproduzenten wurden die wichtigsten chemischen und physikalischen Basis-Qualitätskriterien des einzusetzenden MgO erarbeitet (siehe Tab. 2). Dabei wurde besonderes Augenmerk auf das Sedimentationsverhalten und den Hydratisierungsgrad (d. h. die Umsetzung von MgO zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$) gelegt.

3.1 Sedimentationsverhalten

Eine wichtige Eigenschaft ist das Sedimentationsverhalten des Feststoffes in der hergestellten $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Suspension. Diese muss pumpfähig sein und die Feststoffe sollen sich nicht in den Anlagenteilen absetzen. Vor allem bei Ausfall von Rühr- und Pumpvorrichtungen ist dies ein wichtiger Punkt, da eine zu rasche und kompakte Sedimentation wichtige Anlagenteile blockieren kann (wie zum Beispiel die Rührvorrichtungen im Hydratisierungsbehälter). Daher wurden die Korngrößenverteilungen des offenfallenden MgO -Produktes von RHIM und einigen am Markt erhältlichen Konkurrenzprodukten analysiert und eine obere Korngrößengrenze bei einem $d_{90} < 100 \mu\text{m}$ eruiert und als zu erreichende Zielgröße festgelegt, um zum einen das Erreichen hoher Basis-Qualitätskriterien sicherzustellen bzw. um zum anderen keine Ablagerungen bei Einsatz im großindustriellen Maßstab zu verursachen und eine gute Mischbarkeit von MgO mit Wasser zu erzielen.

3.2 Hydratisierungsgrad

Der Hydratisierungsgrad stellt ein Maß für die Umsetzung von MgO zu Mg(OH)₂ dar und ist somit die wichtigste Eigenschaft. Dabei sind vor allem die Temperatur und der Feststoffgehalt der Suspension sowie die MgO-Quelle (Monokristalle oder polykristalline Körnung) von Bedeutung [7].

Je größer der Anteil an vorhandenem Mg(OH)₂ in der Suspension, umso besser kann das bei der Verbrennung der Dicklaug produzierte Rauchgas entschwefelt werden. In weiterer Folge kann dadurch ausreichend Magnesiumbisulfid zum Kochen der Holzchips produziert werden.

4. Experimenteller Teil

Der vorliegende „RHIM CCM Ofenfallend“ weist eine Korngrößenverteilung von 0–2 mm direkt aus dem Drehrohrföfen auf. Um den Korngrößenbereich mit einem d₉₀ von <100 µm zu erhalten, wurde der „RHIM CCM Ofenfallend“ mittels unterschiedlicher Aufbereitungsaggregate gemahlen. Die hierfür verwendeten Aggregate waren: eine Walzenschüsselmühle, eine Stiftmühle und eine Mahlanlage, deren Zerkleinerungswirkung auf der Ausnutzung von Schallstoßwellen beruht.

Die dabei erhaltenen zerkleinerten MgO-Proben wurden einer Korngrößenbestimmung unterzogen und anschließend für die weiterführenden Versuche zur Analyse des Sedimentationsverhaltens und die Experimente zur Bestimmung des Hydratisierungsgrades verwendet.

4.1 Analyse des Sedimentationsverhaltens

Die zerkleinerten MgO-Proben wurden 1 h bei konstanter, vorab festgelegter Feststoffkonzentration (90 und 70 g/l) und eingestellter Temperatur mit Hilfe eines Magnetrührers in Wasser gerührt. Danach wurde die Mg(OH)₂-Suspension in eine Mensur überführt und die Sedimentation des Mg(OH)₂ für die Dauer von 1 h beobachtet. Zu Beginn der Sedimentation wurde nach 5, 10 und 15 min die rasch entstehende Grenzfläche zwischen Klarwasserschicht und Mg(OH)₂-Suspension (siehe Abb. 2) notiert, danach jeweils in Abständen von 15 min.

Das nach einer bestimmten Zeit erreichte Mg(OH)₂-Volumen wird mit dem Startvolumen bei 0 min (entspricht 100%) ins Verhältnis gesetzt und in Prozent vom Startvolumen angegeben. Im Bereich des linearen Sedimentationsverhaltens wird die Sedimentationsgeschwindigkeit nach Gl. 9 berechnet. Der zurückgelegte Weg *s* entspricht dabei dem durch die Sedimentationsgrenzfläche zurückgelegten Weg vom Startvolumen bis zum Zeitpunkt *x*.

$$v_{\text{Sed}} = \frac{s}{t} \quad \text{in m/s} \quad (9)$$

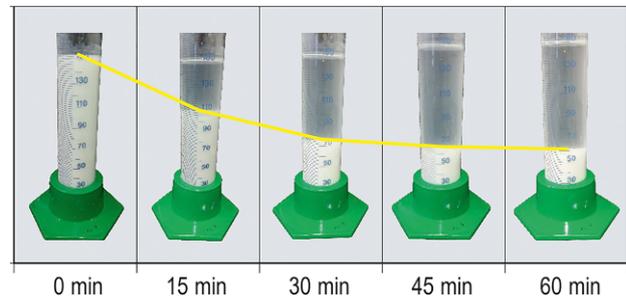


Abb. 2: Schematische Darstellung des Sedimentationsverhaltens

4.2 Bestimmung des Hydratisierungsgrades

Die in Abschn. 4.1 hergestellte Suspension wurde geteilt, ein Teil wurde für die Beobachtung der Sedimentation verwendet, der zweite Teil der Suspension wurde abfiltriert, mit Ethanol nachgewaschen, um die Hydratisierungsreaktion zu stoppen, und der Filterkuchen anschließend im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C getrocknet. Danach wurde die getrocknete Probe analysefein gemahlen und mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) vermessen. Zum Vergleich wurde eine MgO-Probe (Originalprobe), die nicht mit Wasser behandelt wurde, ebenfalls analysefein gemahlen und mit TGA vermessen, diese Daten dienen als Basis für die folgende Berechnung des zu erreichenden Hydratisierungsgrades.

Daraus ergibt sich für die Originalprobe der Gehalt an Wasser (Gl. 10), die aufgenommene Luftfeuchtigkeit, und der Gehalt an MgO (Gl. 11). Der Gehalt an Wasser wird in Mol-Wasser umgerechnet (Gl. 12) und auf die Einwaage pro g bezogen (Gl. 13).

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{EW}} \cdot \%_{\text{LOI}}}{(-100)} \quad (10)$$

$$m_{\text{Original}} = m_{\text{EW}} - m_{\text{H}_2\text{O}} \quad (11)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M(\text{H}_2\text{O})} \quad (12)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O Original}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{EW}}} \quad (13)$$

Die hydratisierten Proben werden anschließend ausgewertet. Dazu erfolgt die Berechnung wie für die Originalprobe nach Gln. 10–12. Danach wird der enthaltene Wasseranteil der Originalprobe abgezogen (Gln. 14 und 15).

$$n_{\text{H}_2\text{O Original}} = N_{\text{H}_2\text{O Original}} \cdot m_{\text{EW Probe}} \quad (14)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O Probe}} = n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2\text{O Original}} \quad (15)$$

Weiters wird der Anteil an MgO in der zu vermessenden Probe mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) bestimmt und berechnet (Gln. 16 und 17).

$$m_{\text{MgO}} = m_{\text{Probe}} \cdot \frac{\%_{\text{MgO RFA}}}{100} \quad (16)$$

$$n_{\text{MgO}} = \frac{m_{\text{MgO}}}{M(\text{MgO})} \quad (17)$$

TABELLE 3

Ermittelte Korngrößenkennwerte d_{10} , d_{50} und d_{90} an den zerkleinerten MgO-Proben (nach Aufbereitung von „RHIM CCM Ofenfallend“) mit unterschiedlichen Zerkleinerungsaggregaten

Kriterium	Einheit	RHIM CCM Ofenfallend	Stiftmühle	Walzenschüsselmühle	Schallstoßwellen
d_{10}	μm	1100	1	3	0,1
d_{50}	μm	650	2	15	2
d_{90}	μm	300	8	104	8

Die enthaltene tatsächliche Menge an Wasser wird in Verhältnis zur vorhandenen Menge an MgO gesetzt und damit der Hydratisierungsgrad in % erhalten (Gl. 18).

$$HG = \frac{n_{\text{H}_2\text{O Probe}} \cdot 100}{n_{\text{MgO}}} \quad (18)$$

5. Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse im Detail für die Sedimentation und den zu erreichenden Hydratisierungsgrad dargestellt und interpretiert.

5.1 Sedimentationsverhalten

Da die Sedimentation durch die Korngröße beeinflusst wird, wurden von allen zerkleinerten MgO-Proben ergänzend die Korngrößenverteilungen bestimmt.

5.1.1 Bestimmung der Korngrößenverteilung

Die Analyse der Korngrößenverteilung wurde mittels Laserbeugung (in Ethanol mit Ultraschall) oder trocken mit Hilfe

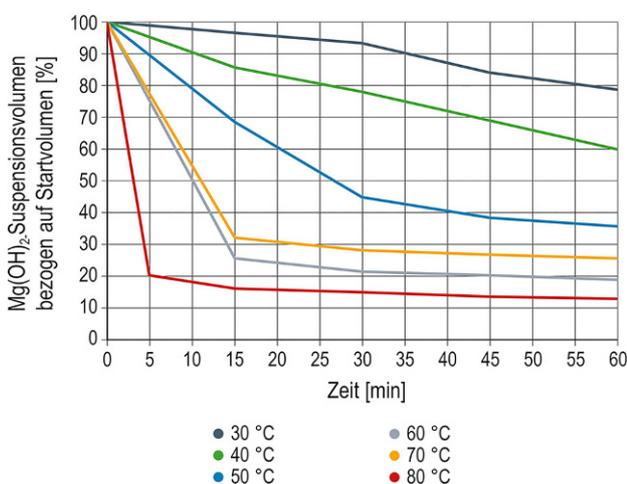


Abb. 3: Sedimentationsverhalten „RHIM CCM Ofenfallend“ nach unterschiedlichen Hydratisierungstemperaturen (Hydratisierungsdauer 1 h) mit einer Konzentration von 90 g/l

von Siebmaschinen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Durch den Vergleich in Tab. 3 ist zu erkennen, dass der „RHIM CCM Ofenfallend“ gut mit den verwendeten Aggregaten zerkleinert werden konnte. Die zerkleinerten MgO-Proben von Stiftmühle und Schallstoßwellen weisen d_{90} -Werte von jeweils $8 \mu\text{m}$ auf und liegen damit pulverförmig vor. Die mit Hilfe der Walzenschüsselmühle zerkleinerte Probe erzielte einen d_{90} -Wert von $104 \mu\text{m}$ und liegt somit genau im ausgewählten Körnungsbereich. Von allen zerkleinerten MgO-Proben wurde das Sedimentationsverhalten und der Hydratisierungsgrad bestimmt.

5.1.2 Ermittlung des Sedimentationsverhaltens

Die Temperaturen der Hydratisierung variieren stark in der industriellen Anwendung, daher wurden zuerst Versuche mit dem „RHIM CCM Ofenfallend“ (welches direkt aus dem Drehrohrföfen erhalten wird) mit einer Konzentration von 90 g/l bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Anschließend wurde dieser Versuch mit einer MgO-Konzentration von 70 g/l wiederholt. Die graphische Auswertung beider Versuchsserien ist in Abb. 3 und 4 dargestellt, wobei das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Slurry-Volumen im Verhältnis zum Startvolumen gegen die Zeit aufgetragen wurde. Zusätzlich wurde von beiden Versuchsserien im Bereich des linearen Sedimentationsverhaltens die Sedimentationsgeschwindigkeit berechnet und in Abb. 5 (Hydratisierungstemperatur gegen Sedimentationsgeschwindigkeit) graphisch dargestellt.

Ein eindeutiger Trend im Sedimentationsverhalten ist in Abb. 3 zu erkennen. Je höher die Temperatur für den Hydratisierungsprozess gewählt wurde, desto schneller lief die Sedimentation ab. Dieses Verhalten ist ebenso bei den Versuchen mit einer Konzentration von 70 g/l beobachtbar. Nach Berechnung der erreichbaren Sedimentationsgeschwindigkeiten kann in Abb. 5 ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Hydratisierungstemperatur und der Sedimentationsgeschwindigkeit festgestellt wer-

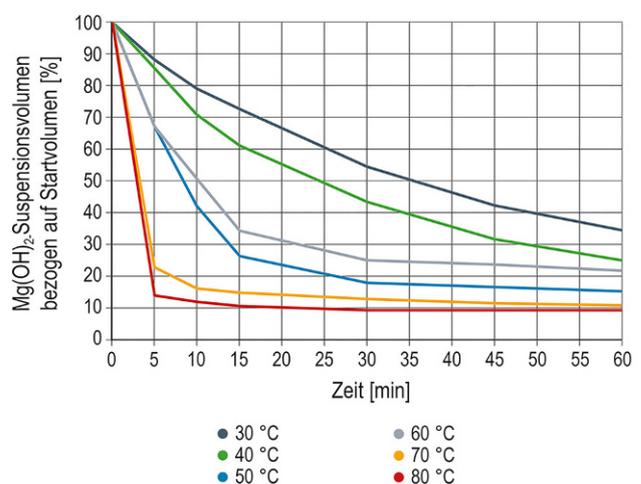


Abb. 4: Sedimentationsverhalten „RHIM CCM Ofenfallend“ nach unterschiedlichen Hydratisierungstemperaturen (Hydratisierungsdauer 1 h) mit einer Konzentration von 70 g/l

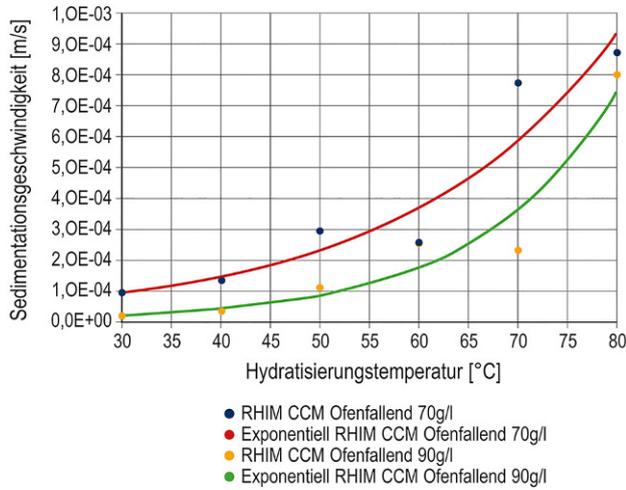


Abb. 5: Sedimentationsgeschwindigkeiten „RHIM CCM Ofenfallend“ bei unterschiedlichen Hydratisierungstemperaturen (Hydratisierungsdauer 1 h) mit einer Konzentration von 70 und 90 g/l sowie exponentieller Trendlinie

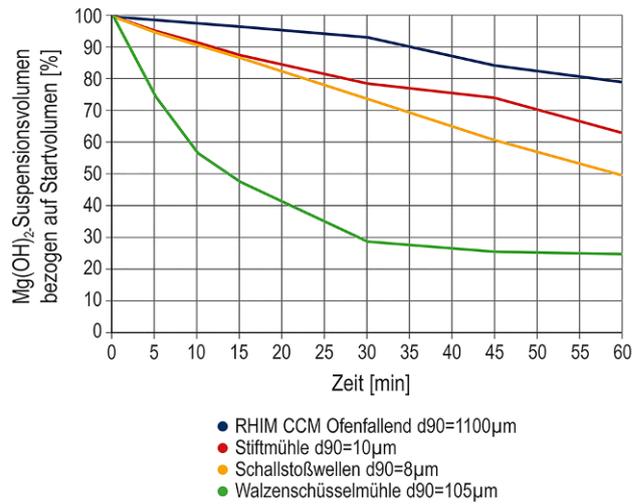


Abb. 6: Sedimentationsverhalten „RHIM CCM Ofenfallend“ im Vergleich mit RHIM CCM aufbereitet mit Hilfe unterschiedlicher Zerkleinerungsgregaten, Hydratisierungstemperaturen 30 °C, Hydratisierungsdauer 1 h, Konzentration von 90 g/l

den. Dies bedeutet, dass die Hydratisierung von MgO bei hohen Temperaturen die Sedimentationsgeschwindigkeit exponentiell erhöht. Für die Anwendung in der Papier- und Zellstoffindustrie stellt dies einen negativen Einfluss bei Anwendung von zu hohen Temperaturen im Hydratisierungsprozess dar, da hier eine möglichst langsame Sedimentation gewünscht wird.

Die weiteren zerkleinerten MgO-Proben wurden ebenfalls mit einer Konzentration von 90 g/l bei einer Temperatur von 30 °C hydratisiert und anschließend das Sedimentationsverhalten beobachtet. In Abb. 6 sind die Ergebnisse dargestellt und ergänzend der d_{90} für jede dieser Proben angegeben. Aus dieser Graphik ist ein leichter Trend ableitbar, welcher sich wie folgt darstellt: mit zunehmender Feinheit verläuft die Sedimentation des $Mg(OH)_2$ langsamer. Der „RHIM CCM Ofenfallend“ stellt dabei eine Ausnahme dar. Dieser wurde nicht aufbereitet und weist bei näherer Betrachtung Agglomerate auf, daher ein d_{90} von ca. 1100 μm . Die Agglomerate sind weich und können zum Großteil mit den Fingern zerdrückt werden, zurück bleibt ein nicht zerdrückbarer Nukleus. Bei der Hydratisierung bilden sich voluminöse $Mg(OH)_2$ -Partikel aus, welche sehr langsam sedimentieren. Der feste Nukleus, der innerhalb der Agglomerate zu finden ist, sinkt bei der Hydratisierung zu Boden und stellt im Speziellen in der großtechnischen Anwendung einen störenden Bodenkörper dar.

5.2 Hydratisierungsgrad

In Abschn. 4.2 wurden die Probenherstellung und die Auswertung zur Bestimmung des Hydratisierungsgrades beschrieben. Die erreichten Hydratisierungsgrade sowie die vorliegenden d_{90} -Werte und die dazu gehörigen spezifischen Oberflächen werden in Tab. 4 zusammengefasst.

Aus Tab. 4 wird ersichtlich, dass der „RHIM CCM Ofenfallend“ sowie die zerkleinerte MgO-Probe mittels Stiftmühle bei 30 °C Hydratisierungstemperatur nach einer Stunde Hy-

dratisierungsdauer einen Hydratisierungsgrad von 88 bzw. 89 % erreichen. Der d_{90} der beiden Proben unterscheidet sich dabei sehr stark, wobei die spezifische Oberfläche mit 38 und 39 m^2/g als gleich anzusehen ist. Die mit Hilfe der Walzenschüsselmühle erhaltene MgO-Probe weist eine etwas kleinere spezifische Oberfläche auf, der d_{90} beträgt hier 105 μm und es wurde ein Hydratisierungsgrad von 69 % erreicht. Die zerkleinerte MgO-Probe, die den niedrigsten Hydratisierungsgrad mit 52 % aufweist, ist die Probe, die mittels Schallstoßwellen behandelt wurde, obwohl diese Probe die höchste spezifische Oberfläche aller 4 MgO-Proben mit 42 m^2/g und einen d_{90} von 8 μm aufweist. Aus den getesteten zerkleinerten MgO-Proben ist kein Trend in Bezug auf den zu erreichenden Hydratisierungsgrad ersichtlich. Anscheinend haben weder der Zerkleinerungsgrad noch die spezifische Oberfläche Einfluss auf diesen.

Nachdem die mittels Stiftmühle zerkleinerte MgO-Probe in den Labortests den besten Hydratisierungsgrad erreichte, ein gewünscht langsames Sedimentationsverhalten zeigte und der d_{90} -Wert bei rund 8 μm lag, wurde in weiterer Folge diese Zerkleinerungsart für „RHIM CCM Ofen-

TABELLE 4
Überblick der erreichten Hydratisierungsgrade der zerkleinerten MgO-Proben bei einer Hydratisierungsdauer von 1 h bei 30 °C und einer Konzentration von 90 g/l, sowie die ermittelten Dispersitätskennwerte (d_{90} und spezifische Oberfläche)

	Hydratisierungsgrad [%]	d_{90} [μm]	BET [m^2/g]
RHIM CCM Ofenfallend	89	1100	39
Stiftmühle	88	10	38
Walzenschüsselmühle	69	105	29
Schallstoßwellen	52	8	42

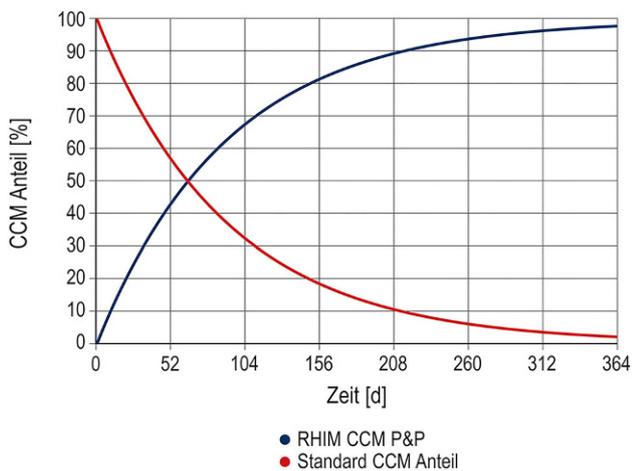


Abb. 7: Austauschrate „RHIM CCM P&P“ mit Standard CCM während des 4-monatigen Betriebsversuches, Rezyklierungsrate MgO von 94%

fallend“ ausgewählt, um damit das Produkt „RHIM CCM P&P“ herzustellen.

6. Ergebnisse – Einsatz im industriellen Maßstab

In einer Zellstofffabrik eines namhaften Papier- und Zellstoff-Herstellers wurde Mitte letzten Jahres das Produkt „RHIM CCM P&P“ über einen Zeitraum von vier Monaten sortenrein in dessen Anlage getestet. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die Betriebstemperatur während der Hydratisierung des MgO und deren Konzentration in der herzustellenden Mg(OH)₂-Suspension gelegt. Weiters wurde die Absorption des SO₂ aus dem Rauchgas beobachtet.

Der Prozess der Rauchgasentschwefelung wird in dieser Anlage nach dem Babcock-Verfahren durchgeführt. Das MgO wird zu ca. 94% recycelt und die Verluste von 6% mit sog. Make-Up MgO ausgeglichen. Nach einer Betriebsdauer von vier Monaten konnte eine Austauschrate von knapp 75% erreicht werden (siehe Abb. 7). Um einen 100-prozentigen Austausch von bisher verwendetem Standardmaterial durch „RHIM CCM P&P“ zu erreichen, müsste eine Einsatzdauer von mindestens einem Jahr erfolgen.

Für den Betriebsversuch wurden rund 400t „RHIM CCM Ofenfallend“ mittels Stiftmühle aufbereitet, per Silo-LKW zur Zellstofffabrik angeliefert und anschließend eingesetzt. Während des Versuches konnte die Hydratisierungstemperatur bei der Umwandlung von MgO zu Mg(OH)₂ von 90 auf ca. 70°C reduziert werden. Dadurch konnten 64% des zur Einstellung der Prozesstemperatur benötigten 3-bar Heißdampfes eingespart werden. Die MgO-Konzentration bei der Herstellung der Mg(OH)₂-Suspension wurde aus betrieblichen Gründen nicht reduziert. In einem nächsten Versuch soll auch dieser Parameter schrittweise optimiert werden, um den MgO-Einsatz bis zur möglichen Minimalkonzentration zu senken.

Die Absorption des SO₂ aus dem Rauchgas mit Hilfe der im ersten Schritt produzierten Mg(OH)₂-Suspension konnte problemlos in der dafür verwendeten Venturikaskade

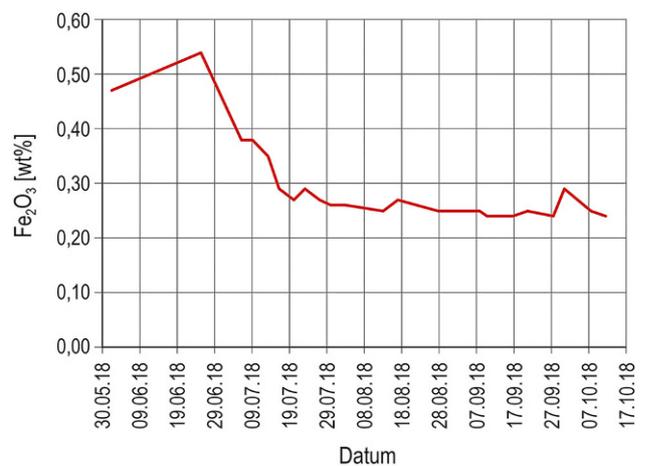


Abb. 8: Verlauf Fe₂O₃-Gehaltes während des 4-monatigen Betriebsversuches im recycelten MgO

durchgeführt werden. Durch den hohen Hydratisierungsgrad von fast 90% konnte wesentlich mehr SO₂ absorbiert werden, wodurch die Aufstärkung der sogenannten Rohsäure mit Flüssig-SO₂ ebenfalls reduziert werden konnte. Die Reduktion betrug während des Betriebsversuches an die 24%.

Die Einbringung von Störstoffen konnte merklich reduziert werden, wie am Beispiel von Eisen(III)-oxid (Fe₂O₃) in Abb. 8 gezeigt wird. Hier ist ab dem Zeitpunkt des Einsatzes von „RHIM CCM P&P“ eine Absenkung des Fe₂O₃-Gehaltes um 50%, von anfangs 0,5 auf 0,25%, zu erkennen, welcher im recycelten MgO direkt nach der Abscheidung im Elektrofilter mittels RFA bestimmt wurde.

Nach viermonatigem Einsatz von „RHIM CCM P&P“ konnten schon kleine Einsparungen und positive Effekte auf den gesamten Rauchgasentschwefelungs- und dessen Folgeprozess festgestellt werden. Das gesamte Einsparungspotential von „RHIM CCM P&P“ ist aber noch viel höher einzuschätzen, da das Produkt erst zu 75% und nicht zu 100% im Produktionskreislauf vorhanden war. Weiteres Optimierungspotential wird in der Absenkung der Hydratisierungstemperatur sowie in der Reduktion des spezifischen MgO-Bedarfes gesehen, dadurch ergeben sich weitere Energie- und MgO-Einsparungen. Durch die minimierte Einbringung an Störstoffen können in weiterer Folge Instandhaltungskosten gesenkt werden, da Ablagerungen und Verschleiß reduziert werden. Ein zusätzlicher positiver Effekt der geringen Störstoffkonzentration von „RHIM CCM P&P“ ist, dass die nötigen Hilfschemikalien in den Folgeprozessen (wie z. B. Bleichchemikalien) ebenso in ihrem Einsatz minimiert und damit die Produktionskosten weiter gesenkt werden können.

7. Zusammenfassung

Es konnte aufgezeigt werden, dass die Hydratisierungstemperatur bei der Umsetzung von MgO zu Mg(OH)₂ einen Einfluss auf das Sedimentationsverhalten hat. Je höher die Temperatur gewählt wird, umso schneller läuft die

Sedimentation ab. Nach Berechnung der Sedimentationsgeschwindigkeiten für die Suspensionen mit 70 und 90 g/l von „RHIM CCM Ofenfallend“ konnte ein exponentieller Zusammenhang zwischen Hydratisierungstemperatur und Sedimentationsgeschwindigkeit festgestellt werden. Optimal für die Anwendung in der Papier- und Zellstoffindustrie ist somit eine Temperatur von 30–50 °C, da in diesem Bereich die Sedimentation des $Mg(OH)_2$ langsam abläuft. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen zerkleinerungstechnischen Parametern und dem Sedimentationsverhalten bzw. dem zu erreichenden Hydratisierungsgrad konnte bis dato nicht erkannt werden. Die besten Laborergebnisse wurden mit der durch die Stiftmühle zerkleinerten MgO-Probe erzielt. Daher wurde das Produkt „RHIM CCM P&P“ durch Zerkleinerung von „RHIM CCM Ofenfallend“ mittels Stiftmühle für einen großindustriellen Einsatz produziert. Dieser 4-monatige Betriebseinsatz von „RHIM CCM P&P“ kann positiv bewertet werden, da die Anforderungen der Papier- und Zellstoffindustrie erfüllt wurden. Schon nach kurzer Einsatzdauer konnten positive Effekte im gesamten Rauchgasentschwefelungsprozess sowie in den Folgeprozessen erzielt werden.

Funding. Open access funding provided by Montanuniversität Leoben.

Open Access Dieser Artikel wird unter der Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>) veröffentlicht, welche die Nutzung, Vervielfältigung,

Bearbeitung, Verbreitung und Wiedergabe in jeglichem Medium und Format erlaubt, sofern Sie den/die ursprünglichen Autor(en) und die Quelle ordnungsgemäß nennen, einen Link zur Creative Commons Lizenz beifügen und angeben, ob Änderungen vorgenommen wurden.

Literatur

1. Blechschmidt, J. (Hrsg.): Taschenbuch der Papiertechnik, 2. Auflage, München: Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 2013
2. CEPI—Confederation of European Paper Industries: The Forest Fibre Industry—2050 Roadmap to a low-carbon bio-economy, © 2011 CEPI
3. Schloffer, K.: Sulfitzellstoffherstellung Teil 1, Schulungsunterlagen 2018, © Added Value International
4. Gullichsen, J.; Paulapuro, H. (eds.): Papermaking Science and Technology—Book 6A, Chemical Pulping, Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999
5. Shand, M. A.: The Chemistry and Technology of Magnesia, Hoboken, NJ: Wiley Interscience, 2006
6. Birchal, V.S.; Rocha, S.D.F.; Mansur, M.B.; Ciminelli, V.S.T.: A Simplified Mechanistic Analysis of the Hydration of Magnesia, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 79 (2001), iss. 4, pp 507–511
7. Salomão, R.; Arruda, C.C.; Kawamura, M.A.: A systemic investigation on the hydroxylation behavior of caustic magnesia and magnesia sinter, Ceramics International, Vol 41 (2015), iss. 10, Pt. B, pp 13998–14007

Hinweis des Verlags. Der Verlag bleibt in Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutsadressen neutral.