



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 668 917 A5

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑤① Int. Cl.4: B 01 D 53/34
A 62 D 3/00
D 21 H 3/66
D 21 C 3/06

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑮① Gesuchsnummer: 4977/85

⑦③ Inhaber:
Dr. Dipl.-Ing. Jörg Oberkofler, Seewalchen (AT)

⑮② Anmeldungsdatum: 21.11.1985

⑮③ Priorität(en): 11.12.1984 DE 3445163

⑦② Erfinder:
Oberkofler, Jörg, Dr. Dipl.-Ing., Seewalchen (AT)

⑮④ Patent erteilt: 15.02.1989

⑮⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.02.1989

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑮④ Verfahren zur Entfernung von Schwefeldioxid aus Abgasen.

⑮⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Schwefeldioxid aus Abgasen, bei dem das Abgas einer Wäsche mit einer Lösung eines Alkalialuminates unterworfen wird. Die Wäsche wird so lange durchgeführt, bis die Waschlösung einen pH-Wert von 6,4 bis 8,0 erreicht und Aluminiumsulfid aus der Waschlösung ausfällt. Dieses Aluminiumsulfid wird von dem in der Waschlösung ebenfalls enthaltenen Alkalisulfid abgetrennt. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung des durch Oxidation des Aluminiumsulfids gewonnenen Aluminiumsulfats als Additiv bei der Papierherstellung und die Verwendung des mit Schwefeldioxid behandelten Alkalisulfids als Aufschlussmittel bei der Cellulosegewinnung.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Entfernung von Schwefeldioxid aus Abgasen, bei dem das Abgas einer Wäsche mit einer Lösung eines Alkalialuminates mit den Komponenten $(X_2O)_n \cdot (Al_2O_3)_m$ unterworfen wird, wobei X für das Alkalimetall steht und n mindestens m ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Wäsche durchgeführt wird, bis der pH-Wert der Waschlösung 6,4 bis 8,0 beträgt, wobei Aluminiumsulfat aus der Waschlösung ausfällt und das ausgefällte Aluminiumsulfat von dem in der Waschlösung gelösten Alkalisulfat abgetrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von n : m bis zu 1,5 : 1 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Alkalialuminates in der Waschlösung mindestens 0,5 Gewichtsprozent beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass X Natrium ist.

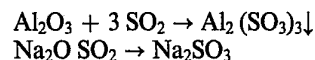
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumsulfat zu Aluminiumsulfat oxidiert wird.

6. Verwendung des nach dem Verfahren gemäss Anspruch 5 gewonnenen Aluminiumsulfats als Additiv bei der Papierherstellung.

7. Verwendung des nach dem Verfahren gemäss Anspruch 5 gewonnenen Alkalisulfats nach Behandlung mit Schwefeldioxid als Aufschlussmittel bei der Cellulosegewinnung aus Holz.

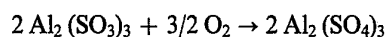
hoher Konzentration einsetzbar ist, eine hohe Absorptionsfähigkeit für Schwefeldioxid aufweist und die zu weiter verwendbaren Produkten führt.

Vereinfacht dargestellt, laufen bei der Absorption von Schwefeldioxid in der Waschlösung nach dem erfindungsgemässen Verfahren folgende Reaktionen bei den beiden Komponenten des Alkalialuminats ab, wenn das Alkalimetall durch Natrium gebildet wird:



Während das Natriumsulfat dabei in Lösung bleibt, flockt das Aluminiumsulfat aus. Voraussetzung ist dazu allerdings, dass die Waschlösung einen pH-Wert im Bereich von 6,4 bis 8,0 aufweist. Auch ist es möglich, dass nicht neutrales Aluminiumsulfat, wie in dem vorstehend angegebenen vereinfachten Reaktionsschema angegeben ist, sondern basisches Aluminiumsulfat ausfällt. Jedenfalls ist die Ausfällung des Aluminiumsulfats bei einem pH-Wert von weniger als 6,4 nur noch unvollständig und bei einem pH von weniger als 6,0 findet keine Ausfällung mehr statt.

Das Aluminiumsulfat und die Flugasche in der Waschlösung werden z.B. durch Zentrifugieren oder Filtrieren von dem Natriumsulfat abgetrennt. Anschliessend wird das abgetrennte Aluminiumsulfat in einem sauren Medium, z.B. in verdünnter Schwefelsäure, unter Einwirkung von Sauerstoff, z.B. Luftsauerstoff, zu Aluminiumsulfat nach folgendem Reaktionsschema oxidiert:



BESCHREIBUNG

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Entfernung von Schwefeldioxid aus Abgasen, bei dem das Abgas einer Wäsche mit einer wässrigen alkalischen Lösung unterworfen wird.

Derartige Verfahren sind bekannt. Dabei wird in das z.B. aus einer Kohleverbrennungsanlage kommende Abgas mit einer Sprühdüse die alkalische Lösung versprüht, die das Schwefeldioxid absorbiert. Die alkalische Lösung wird im Kreislauf geführt. Um keine zu grossen Waschflüssigkeitsmengen im Kreislauf führen zu müssen, soll die Absorptionsfähigkeit der Waschlösung für SO_2 möglichst gross sein.

Auch ist eine grosse Absorptionsfähigkeit erforderlich, damit durch zu grosse Sprühwassermengen keine zu starke Abkühlung der Verbrennungsabgase auftritt, d.h. der Zug eines herkömmlichen Abzugskanals, wie eines Schornsteins, zur Abführung der Verbrennungsgase nicht derart beeinträchtigt wird, dass spezielle Einrichtungen, wie Ventilatoren, eingesetzt werden müssen.

Bei den bekannten Verfahren wird als alkalische Lösung im allgemeinen entweder eine Calciumhydroxid- oder eine Natriumhydroxidlösung eingesetzt. In beiden Fällen wird dabei das Schwefeldioxid in schwer lösliches Calciumsulfat, also Gips, übergeführt. Im ersteren Fall wird das zunächst gebildete Calciumsulfat lediglich oxidiert, während im anderen Fall das Gebildete Natriumsulfat zu Natriumsulfat oxidiert und die Natriumsulfatlösung dann mit Calciumhydroxid behandelt wird. Da Gips bereits aus anderen Quellen ausreichend zur Verfügung steht, wird der bei dem bekannten Verfahren zur Abgasreinigung gebildete Gips im allgemeinen auf Halde gegeben. Es ergeben sich also Entsorgungsprobleme für das auf diese Weise gebundene Schwefeldioxid.

Der Erfindung, wie sie in den Ansprüchen gekennzeichnet ist, liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Waschlösung zur Abgasentschwefelung zur Verfügung zu stellen, die in

von der Aluminiumsulfat-Lösung wird dann die Flugasche z.B. durch Filtrieren abgetrennt. Dadurch kann eine ca. 50 gewichtsprozentige Aluminiumsulfatlösung erhalten werden.

Im Hinblick auf eine möglichst geringe im Kreislauf zu führende Waschwassermenge sollte die Konzentration des Alkalialuminats in der Waschlösung mindestens 0,5 Gewichtsprozent betragen. In der Praxis hat sich eine Konzentration von 3 bis 10 Gewichtsprozent bewährt. Die Konzentration kann jedoch auch höher sein und beispielsweise 20 Gewichtsprozent und mehr betragen.

Neben der Möglichkeit, eine Waschlösung in hoher Konzentration einzusetzen, weist das erfindungsgemässe Verfahren den weiteren Vorteil auf, dass die Waschlösung aus einem Konzentrat mit relativ hohem Alkalialuminatgehalt herstellbar ist, wodurch die Transportkosten entsprechend herabgesetzt werden.

So ist eine Natriumaluminatlösung mit einem Gehalt an Na_2O und Al_2O_3 von insgesamt 45 Gewichtsprozent ohne Stabilisator monatelang lagerbar. Die Herstellung dieses Konzentrats erfolgt dabei durch Lösen von Aluminiumhydroxid und Natronlauge in der Wärme, und zwar mit einem molaren Überschuss an Natronlauge von bis zu 1,5, vorzugsweise 1,10 bis 1,30.

Auch ist die Absorptionsfähigkeit der Alkalialuminat-Waschlösung für Schwefeldioxid hervorragend. So wird eine 95 bis 97%ige Schwefeldioxid-Abscheidung aus dem Verbrennungsgas eines fossilen Brennstoffs mit einem Schwefelgehalt zwischen 0,001 und 4,5% erzielt, wenn je kg abzuscheidendes Schwefeldioxid 1 bis 2 kg des erwähnten Konzentrats mit einem Gehalt an Na_2O und Al_2O_3 von insgesamt 45 Gewichtsprozent und einem Natriumhydroxidüberschuss von 1,19 eingesetzt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren unterscheidet sich von den bekannten Verfahren im wesentlichen durch die Ver-

wendung von Alkalialuminat als alkalische Waschlösung. Im übrigen entspricht das erfindungsgemässe Verfahren jedoch den üblichen Verfahren, bei denen als Waschlösung Natronlauge oder Soda verwendet wird. So kann auch das erfindungsgemässe Verfahren durch kontinuierliche Dosierung der Waschlösung kontinuierlich durchgeführt werden. Auch kann das erfindungsgemässe Verfahren mit den gleichen Vorrichtungen wie das mit Natronlauge betriebene Verfahren durchgeführt werden, also mit den gleichen Vorratsbehältern, Pumpen, Rohrleitungen, Sprühdüsen usw. Es wird lediglich noch eine Zentrifuge oder ein wirkungsähnliches Gerät benötigt, um die abgeschiedenen Aluminiumsulfidflocken abzutrennen.

Der entscheidende Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens liegt in der Ausflockung des Aluminiumsulfits bei der Schwefeldioxidwäsche und damit der Möglichkeit der Trennung der das Schwefeldioxid bindenden Komponenten Natriumsulfit und Aluminiumsulfit begründet. Auf diese

Weise kann nämlich das absorbierte Schwefeldioxid einer Wiederverwendung zugeführt werden. D. h. das Entsorgungsproblem ist gelöst.

So ist es bei der Papierherstellung üblich, Alaun als Additiv zur Harzleimfixierung sowie zur pH-Wert-Einstellung einzusetzen. Alaun vergrössert nämlich die Affinität des Harzleims zur Faser und sorgt für einen schwach sauren pH-Wert und damit für eine Erhöhung der Wasserstoffbrückenbildung zwischen den Papierfasern. Das bei dem erfindungsgemässen Verfahren anfallende Aluminiumsulfit kann daher nach seiner Oxidation zu Aluminiumsulfat anstelle von Alaun als derartiges Additiv bei der Papierherstellung eingesetzt werden.

Auch für das anfallende Natriumsulfit besteht eine Weiterverwendungsmöglichkeit. Es kann nämlich durch Weiterbehandlung mit Schwefeldioxid in Natriumbisulfit übergeführt werden, das als sogenannte Kochsäure zum Aufschluss von Holz zu Cellulose eingesetzt wird.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65