



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 339 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 D 53/34

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 01 D / 343 719 8	(22)	30.08.90	(44)	09.01.92
(71)	Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, O - 4010 Halle, DE				
(72)	Eißler, Joachim, Dipl.-Chem.; Haase, Rudolf, Dr. Dipl.-Chem.; Kain, Christoph, Dipl.-Chem.; Kluger, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Matschiner, Hermann, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Schmidt, Uwe, Dipl.-Phys.; Schnelle, Wolfgang, Dr. Dipl.-Ing.; Weißflog, Eckhard, Dr. Dipl.-Ing.; Demmich, Jörg, Dr. Dipl.-Ing., DE				
(73)	Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, O - 4010 Halle; Chemie AG Bitterfeld–Wolfen, O - 4400 Bitterfeld; Gesellschaft für die Aufbereitung und Verwertung von Rohstoffen mbH, Postfach 56 29, W - 8700 Würzburg, DE				
(74)	Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, BfSN, Universitätsplatz 10, O - 4010 Halle, DE				
(54)	Verfahren zur Beseitigung von Stickoxiden aus Abgasen				

(55) Schwefelsäureherstellung; Gasstrom, stickoxidhaltig; Schwefelsäure, versprüht; Luft; Glasfasertiefbettfilter
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen, wie sie beispielsweise bei der Herstellung von Schwefelsäure aus Schwefel, Anhydrit, Pyrit und Sulfiden entstehen. Erfindungsgemäß wird in den stickoxidhaltigen Gasstrom bei einer Temperatur von 50 bis 75 °C Schwefelsäure einer Konzentration von 97 bis 100 % in Gegenwart von Luft versprüht und die mit NO_x beladene Schwefelsäure an einem Glasfasertiefbettfilter abgeschieden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Beseitigung von Stickoxiden bei denen es sich vorwiegend um NO handelt, aus Abgasen, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den stickoxidhaltigen Gasstrom bei einer Temperatur von 50 bis 75°C Schwefelsäure einer Konzentration von 97 bis 100% in Gegenwart von Luft versprüht und die mit NO beladenen Schwefelsäure an einem Glasfasertiefbettfilter abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis $O_2:NO$ mindestens 1:1 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis $H_2SO_4:NO$ mindestens 50 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die als Aerosol versprühte Schwefelsäure eine Tropfengröße $\geq 3\mu m$ aufweist und der Anteil der Tropfen $\leq 3\mu m$ 3% nicht übersteigt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen, wie sie beispielsweise bei der Herstellung von Schwefelsäure aus Schwefel, Anhydrit, Pyrit und Sulfiden entstehen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In einer Anzahl industrieller Abgase sind Stickoxide enthalten, so beispielsweise bei der Herstellung von Schwefelsäure, wo deren Bildung hauptsächlich thermisch aber auch durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffradikalen oder den Brennstoff bedingt ist. Dabei überwiegt sehr häufig der NO-Anteil (>95%) während der Anteil an NO_2 gering ist und N_2O und N_2O_5 keine Relevanz haben. Der hohe NO-Anteil weist darauf hin, daß die Umsetzung von NO mit Sauerstoff eine langsam ablaufende Reaktion ist, wie es auch von Schäfer und Riedel beschrieben wird und die bisherige Lehrmeinung widerlegt, daß NO und Sauerstoff sofort zu NO_2 reagieren (Brockhaus ABC Chemie Bd. 2, Leipzig 1965), wenn auch in der Atmosphäre infolge einer langen Verweilzeit bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, Staub und O_2 eine vollständige NO-Oxidation erfolgen kann. (H. G. Schäfer und F. N. Riedel, Chemiker-Zeitung 113 [1989], 67).

Die Zunahme der Stickoxid-Emissionen und die damit verbundenen Gefährdungen für Mensch und Umwelt initiierten zunehmend die Entwicklung von Verfahren zur Reduzierung der Stickoxide. So sind trockene und nasse Verfahren bekannt. Die ersteren beruhen meist auf einer Umsetzung des NO_x mit Ammoniak zu Stickstoff. Diese Reaktion läuft bei Temperaturen um 900°C ohne Katalysator ab. Dabei sind allerdings noch eine ganze Reihe weiterer Nebenreaktionen möglich, so die direkte Reaktion des Ammoniaks mit Sauerstoff, was einen erheblichen Ammoniakmehrerbrauch zur Folge hat. Es wurde deshalb vorgeschlagen, anstelle von Ammoniak Harnstoff mit und ohne Additive einzusetzen, was das Verfahren jedoch verteuert. Auch andere Reduktionsmittel, wie z. B. Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan usw. können verwendet werden. Jedoch geschieht das in der Praxis bislang nicht, da der technische Aufwand aufgrund der Toxizität und Brennbarkeit dieser Stoffe zu hoch ist. (H. G. Schäfer und F. N. Riedel Chemiker-Zeitung 113 [1989], 65).

In Gegenwart von geeigneten Katalysatoren ist die NO_x -Reduktion zwar bei 150–450°C möglich, allerdings ist der apparative Aufwand dafür recht hoch, außerdem wird gleichzeitig SO_2 zu SO_3 oxidiert.

Durch eine hohe katalytische Aktivität zeichnet sich der sogenannte Aktivkoks aus. Erforderlich ist allerdings ein weitgehend gereinigtes, SO_2 - und schwermetallfreies Reingas.

Neben den Kosten der Aktivkokse sind infolge Selbstentzündungsgefahr aufwendige Sicherheitsvorkehrungen beim Betreiben dieser Anlagen erforderlich.

Bei den sogenannten Oxidativnaßverfahren wird durch $NaClO_2$, $KMnO_4$ oder andere starke Oxidationsmittel NO zu NO_2 aufoxidiert, wobei sich z. B. NO_2 in einer Kalkwäsche als Nitrit oder Nitrat abscheiden läßt. Das Betreiben dieser Verfahren erfordert einen hohen Chemikalieneinsatz, wobei problematische Restprodukte, wie Nitrite und Nitrate anfallen. Günstiger ist, das Stickoxid in der Gasphase mit Ozon oder Chlordioxid zu NO_2 zu oxidieren und dann anschließend mit einem geeigneten Absorptionsmittel auszuwaschen. Infolge der Kosten für die Oxidationsmittel und des Waschwassers wird dieser Weg kaum in Betracht gezogen.

Zu den Oxidativnaßverfahren zählt auch das sogenannte Elektronenstrahlverfahren mit nachgeschalteter Wäsche, bei dem durch Elektronenbestrahlung freie Radikale gebildet werden, die in Anwesenheit von Wasser, SO_2 und NO_x zu Schwefelsäure und Salpetersäure oxidieren. Nachteile dieses Verfahrens sind der hohe Sicherheitsaufwand, wobei die Bildung von hoch korrosiven Chlorradikalen nicht auszuschließen ist. (D. O. Reimann, Müll und Abfall 9 [1989], 457)

Reduzierende Naßverfahren sind meist auf eine simultane Abscheidung von SO_2 und Stickoxiden ausgelegt. Als Reduktionsmittel fungiert dabei das SO_2 , das in der wäßrigen Phase zu Sulfat oxidiert wird. Problematisch ist dabei, eine ausreichende Menge NO in Lösung zu bekommen. Zu diesem Zwecke setzt man den Waschlösungen $Fe(II)$ -EDTA zu. Der Sauerstoffgehalt des Abgases verursacht aber eine rasche Oxidation des Eisens zum Eisen(III)-Komplex, der jedoch kein NO bindet.

Zur Entstickung stickoxidhaltigen Schwefeltrioxides aus dem Gips-Schwefelsäure-Verfahren ist gem. DD-PS 48581 bekannt, das Gas im Absorber bei erhöhter Auflauftemperatur der Schwefelsäure zwischen 80 und 90°C und mit einer Konzentration von 98,2% zu berieseln, wobei eine Absenkung des SO_3 -Gehaltes unter die Sichtbarkeitsgrenze von 0,03 bis 0,04 g/m³ angegeben ist,

jedoch zur Stickoxid-Entfernung keine Angaben enthalten sind. Da aufgrund der geringen NO-Löslichkeit hohe NO-Konzentrationen erforderlich sind, ist diese Reaktion nicht ohne weiteres zur Stickoxid-Emissionsminimierung in Abgasen geeignet.

Die Abscheidung stickoxidhaltiger Schwefelsäurenebel des Typs $\text{SO}_3(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ ist möglich, wenn sie mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten (3,5 bis 4 m/s) durch eine stabile Schaumschicht konzentrierter Schwefelsäure geleitet werden (DD-PS 50584). Dieses Verfahren ist nur für Aerosole geeignet, nicht dagegen zur Gasreinigung.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß alle bekannten Verfahren den Nachteil haben, für die Beseitigung von Stickoxiden einen hohen technologischen Material- und/oder Energieaufwand zu erfordern.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur weitgehenden Beseitigung von Stickoxiden aus Abgasen, das sich ohne hohen apparativen Aufwand und Chemikalien einfach realisieren läßt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Stickoxide, wobei es sich vorwiegend um NO handelt, in niedrigen Konzentrationen aus Abgasen zu entfernen.

Erfindungsgemäß wird in den stickoxidhaltigen Gasstrom bei einer Temperatur von 50 bis 75°C Schwefelsäure einer Konzentration von 97 bis 100% in Gegenwart von Luft versprüht und die mit NO_x beladene Schwefelsäure an einem Glasfasertiefbettfilter abgeschieden.

Das Molverhältnis O_2 zu NO soll dabei mindestens 1 zu 1 betragen, wobei ein Sauerstoffüberangebot günstig ist, das Massenverhältnis H_2SO_4 zu NO soll mindestens 50 betragen, wobei ein höheres Schwefelsäureangebot günstig ist.

Es ist vorteilhaft, daß die als Aerosol versprühte Schwefelsäure eine Tropfengröße $\geq 3 \mu\text{m}$ aufweist und der Anteil der Tropfen $\leq 3 \mu\text{m}$ 3% nicht übersteigt.

Als Glasfasertiefbettfilter eignen sich solche mit einer nahezu 100%igen Abscheideleistung für Teilchen $> 3 \mu\text{m}$ und 92–99,5% Abscheideleistung für Teilchen $\leq 3 \mu\text{m}$ bei einem Druckabfall von 100 bis 200 mm Wassersäule und einem Durchsatz von $7 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^2 \text{ h}$.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise erlaubt Abscheidungsgrade der Stickoxide von über 95%. Die anfallende stickoxidbeladene Säure kann vielfältig verwendet werden, z. B. für Nitrierungen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

25000 Nm^3 Abgas aus einer Schwefelsäure-Anlage auf Basis CaSO_4 sind mit 8,3 g NO beladen. Die Abgastemperatur beträgt 60°C, die O_2 -Konzentration 7,5 Vol.-%. Das Endgas enthält nach dem Glasfasertiefbettfilter Monsanto ES 220 durch Versprühen von

- a) 97%iger H_2SO_4 einen NO-Rest von 415 mg, die einer 95%igen Abscheidung entsprechen.
- b) 98,4%iger H_2SO_4 einen NO-Rest von 199 mg, die einer 97,6%igen Abscheidung entsprechen.
- c) 99,6%iger H_2SO_4 einen NO-Rest von 50 mg, die einer 99,4%igen Abscheidung entsprechen.

Beispiel 2

40000 Nm^3 Abgas aus einer Schwefelsäure-Anlage auf Basis Schwefel sind mit 11,2 g NO beladen. Die Abgastemperatur beträgt 70°C, die O_2 -Konzentration 8 Vol.-%. Das Endgas enthält nach dem Glasfasertiefbettfilter Monsanto ES 220 durch Versprühen von

- a) 97%iger H_2SO_4 einen NO-Rest von 470 mg, die einer 95,8%igen Abscheidung entsprechen.
- b) 98,2%iger H_2SO_4 einen NO-Rest von 291 mg, die einer 97,4%igen Abscheidung entsprechen.
- c) 99,9%iger H_2SO_4 einen NO-Rest von 22 mg, die einer 99,8%igen Abscheidung entsprechen.