



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 401 475 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2480/93

(51) Int.Cl.⁶ : B01D 53/50

(22) Anmeldetag: 7.12.1993

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1996

(45) Ausgabetag: 25. 9.1996

(56) Entgegenhaltungen:

JP 57-68189A FR 2424334B

(73) Patentinhaber:

SIEBENHOFER MATTHÄUS DIPL.ING. DR.
A-8010 GRAZ, STEIERMARK (AT).
ZAPFEL WILHELM DIPL.ING.
A-8010 GRAZ, STEIERMARK (AT).
KONCAR MICHAEL DIPL.ING. DR.
A-8010 GRAZ, STEIERMARK (AT).
MARR ROLF DIPL.ING. DR.
A-8042 GRAZ, STEIERMARK (AT).
FRÜSCHL FRIEDRICH DIPL.ING. DR.
A-8010 GRAZ, STEIERMARK (AT).
SCHWEIGER HERIBERT
A-9601 ARNOLDSTEIN, KÄRNTEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR ZERSTÖRUNG VON SULFIT

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung eines SO₂-hältigen Abgases und besteht darin, daß das SO₂-hältige Abgas mit einem wässrigen Waschmedium in Kontakt gebracht wird, um das SO₂ aus dem Abgas in das Waschmedium zu absorbieren, und daß das mit SO₂ beladene Waschmedium im Anodenraum einer Elektrolyse derart elektrolysiert wird, daß im Waschmedium Sauerstoff gebildet wird, welcher das gelöste SO₂ zu Sulfat oxidiert. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Anwendung bei Anlagen zur Entschwefelung SO₂-haltiger Abgase.

B

AT 401 475

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Zerstörung von in einem wässrigen Medium enthaltenen Hydrogensulfit/Sulfit, welches in ungelöster Form vorliegt, und insbesondere ein Verfahren zur Entschwefelung SO₂-hältiger Abgase.

Die Entschwefelung von Rauchgasen mit basischen Absorptionsmitteln, wie Natronlauge, Kalilauge,

- 5 Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, etc. ist bekannt. Diese Verfahren sind sogenannte nicht-regenerative Verfahren, d.h., daß weder das Absorptionsmittel noch das SO₂ rückgewonnen werden. Bei diesen Verfahren wird das SO₂ in einem wässrigen Waschmedium zunächst zu Schwefeliger Säure (H₂SO₃) gelöst, wobei das Gleichgewicht von der Temperatur des Waschmediums und vom Gasdruck bestimmt wird. Der Übergang des SO₂ von der Gasphase in die wässrige Phase ist weiters sowohl vom
- 10 Verhältnis der beiden Phasen zueinander als auch von den Strömungsbedingungen abhängig.

Nach Bildung der wässrigen Schwefeligen Säure dissoziiert sie als schwache Säure teilweise zu Hydrogensulfit und Sulfit, wobei sich die Lage des Gleichgewichtes nach dem Verhältnis von SO₂ zum basischen Absorptionsmittel in der wässrigen Lösung richtet. Im technischen Prozeß wird das Gleichgewicht über die Regelung des pH-Wertes beeinflußt. Das Dissoziationsgleichgewicht hängt ferner von der

15 Temperatur ab.

Im Anschluß daran wird das Hydrogensulfit/Sulfit vom Sauerstoff im Abgas zu Sulfat oxidiert. Dieser Reaktionsschritt und das Ausmaß der Oxidation werden vom Gehalt an Sulfit in der wässrigen Phase, dem Gehalt an Sauerstoff im Abgas und der Kontaktzeit des Waschwassers in der Gasphase kontrolliert.

Je höher der pH-Wert der Waschlösung ist, desto schneller läuft die Oxidationsreaktion ab. Es ist 20 bekannt, daß die Oxidation von Kaliumsulfit bei einem pH-Wert von 8 die höchste Geschwindigkeit erreicht. Für die praktische Anwendung kann diese Eigenschaft aber nicht vollständig genutzt werden, da bei diesem pH-Wert bereits beträchtliche Mengen an Kohlendioxid in die Waschlösung aufgenommen werden. Weiters liegt das gelöste SO₂ bei diesem pH-Wert ausschließlich als Sulfit vor. Wenn unter diesen Bedingungen 25 nicht gewährleistet ist, daß das Sulfit vollständig oxidiert wird, besteht die Gefahr der Überschreitung der maximalen Löslichkeit von Sulfit in der Waschlösung unter Bildung eines Sulfitaniederschlages. Dieser ist der Oxidation durch den Abgassauerstoff nicht mehr zugänglich.

Hoher Sulfitegehalt und niedriger Sauerstoffgehalt führen nur zu einer teilweisen Umsetzung des Sulfites und in der Folge zur Beeinträchtigung des Betriebes von Entschwefelungsanlagen, die eine völlige Verstopfung von Förderleitungen und Förderanlagen und einen erhöhten Verschleiß an Anlagenteilen 30 verursachen kann. Zur Minimierung des Risikos der Bildung von Sulfitaniederschlagen wird bei vielen Entschwefelungsprozessen der pH-Wert der Waschlösung so gewählt, daß das gelöste SO₂ vorwiegend als Hydrogensulfit vorliegt. Hydrogensulfite weisen eine beträchtlich höhere Wasserlöslichkeit auf als Sulfite. Trotzdem kann auch unter diesen Bedingungen bei hohen SO₂-Gehalten im Abgas ein Sulfitaniederschlag gebildet werden.

35 Neben den Problemen, die durch Sulfitaniederschläge in Entschwefelungsprozessen auftreten, verursachen die Sulfite auch ökologische Schäden. Um diese zu minimieren, muß daher das sulfatische Endprodukt von Entschwefelungsverfahren einen minimalen Sulfitegehalt aufweisen. Aus diesem Grund sind verschiedene Oxidationsverfahren entwickelt worden, um das Sulfit möglichst effizient in das stabile und ökologisch verträglichere Sulfat umzuwandeln.

40 Bei der praktischen Ausführung der Rauchgasentschwefelung kommen verschiedene Methoden der Sulfitoxidation bzw. der Vermeidung der Sulfitaniederschlagsbildung zur Anwendung. Die Wahl der Methode oder die kombinierte Anwendung verschiedener Methoden richtet sich nach der jeweiligen Aufgabenstellung. Nach dem Stand der Technik sind folgende Methoden gebräuchlich:

- 45 1. Hohes Phasenverhältnis von Waschwasserphase zu Abgasphase

Durch die große Waschwassermenge wird die Löslichkeit des Sulfites nicht überschritten. Die Gesamtmasse an gelöstem Sauerstoff ist der Waschwassermenge proportional. Diese Methode verursacht hohe Betriebskosten und hohe Investitionskosten.

- 50 1a. Zweistufenabsorption

Dieses Verfahren, das vor allem in Kombination mit Maßnahme 1 zur Anwendung kommt, beruht auf der Übersäuerung des Waschwassers vor dem Austritt aus der Gaswaschanlage. Dabei wird das Gleichgewicht 55 Sulfit/Hydrogensulfit/Schwefelige Säure/SO₂ auf die linke Seite verschoben und das nicht oxidierte SO₂ wieder aus der Waschlösung in das Abgas abgestreift. Die technische Ausführung dieser Variante basiert auf der mittels des pH-Wertes geregelten Absorption in einer dem Absorber vorgesetzten Waschstufe. Für die Wäsche in der ersten Stufe wird das beladene Abwasser des eigentlichen Absorbers verwendet. Da

in der ersten Stufe kein Neutralisationsmittel zugesetzt wird, sinkt der pH-Wert in der Waschlösung so weit ab, daß das nicht oxidierte SO₂ wieder vollständig in die Gasphase übertritt. Das Waschwasser muß nach Austritt aus dem ersten Wäscher für die weitere Verarbeitung neutralisiert werden.

5 2. Eintrag von Oxidationsluft in das Umwälzbecken des Absorbers

Für diese Methode wird ein großes Volumen für das Umwälzbecken benötigt, wobei die Beckengröße und die Ausführungsform über die Wirksamkeit und über die Betriebssicherheit entscheiden.

10 3. Eintrag von Sauerstoff in das Umwälzbecken

Diese Methode kommt bei kleineren Gasdurchsätzen und bei hohem SO₂-Gehalt zur Anwendung.

4. Oxidation mit Wasserstoffperoxid

15 Der Zusatz von Wasserstoffperoxid zur Waschlösung verursacht hohe Betriebskosten. Wasserstoffperoxid kann durch Fehlreaktion disproportionieren und dadurch an chemischer Wirksamkeit verlieren. Die Anwendung dieser Methode ist auf Spezialfälle beschränkt.

Aus den technischen Beschränkungen dieser Hilfsmaßnahmen leitet sich die Forderung nach einem 20 Oxidationsverfahren ab, das hinsichtlich Prozeßführung und Produktspezifikation auf die individuellen Prozeßbedingungen abgestimmt werden kann.

Die JP-A-57-68 189 betrifft ein Verfahren zur Beseitigung von COD-Komponenten in Abwasser durch elektrolytische Oxidation. Dies wird erreicht, indem ein übelriechendes Abgas zunächst mit einer Natriumhypochloritiösung und dann mit einer Lösung von Natriumthiosulfat und Natriumsulfit gewaschen wird. 25 Danach wird das Abwasser mit Natriumhyposulfit oxidiert. Anschließend wird das Abwasser in eine elektrolytische Zelle eingebracht und elektrolysiert, wobei das Natriumthiosulfat und das Natriumsulfit zu Sulfat oxydiert werden. Dabei handelt es sich offenbar um eine Zerstörung von gelöstem Sulfit und nicht von Sulfit, welches in ungelöstem Zustand im wässerigen Medium vorliegt.

Die FR-PS 2 424 334 betrifft die Herstellung von Wasserstoff und ist durch folgende Merkmale 30 gekennzeichnet:

- Absorption von SO₂ in MgO-haltiger Lösung unter Bildung von Magnesiumhydrogensulfit;
- Erhitzen der Lösung auf eine Temperatur von ca. 80 °C;
- elektrolytische Bildung von Wasserstoff;
- Bildung von Magnesiumsulfat durch Zugabe von MgO;
- Fällung von Magnesiumsulfatheptahydrat;
- Abtrennen des kristallisierten Produktes;
- thermische Spaltung des Magnesiumsulfates bei 900 bis 1150 °C unter Bildung von MgO, SO₂ und O₂; und
- Kühlen des gebildeten MgO.

40 Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, die oben genannten Probleme zu lösen und ein Verfahren zur Zerstörung von in einem wässerigen Medium in ungelöster Form enthaltenen Hydrogensulfit/Sulfit und insbesondere ein Verfahren zur Entschwefelung SO₂-hältiger Abgase zur Verfügung zu stellen, das auf einfache Weise in einer Entschwefelungsanlage durchgeführt und den jeweiligen Prozeßparametern auf einfache Weise angepaßt werden kann.

45 Diese Aufgabe wird bei dem eingangs erwähnten Verfahren dadurch gelöst, daß der Sauerstoff zur Oxidation von Hydrogensulfit/Sulfit zu Sulfat auf elektrolytische Weise im wässerigen Medium in Gegenwart von Hydrogensulfit/Sulfit erzeugt wird.

Es ist völlig überraschend und war für den Fachmann nicht zu erwarten, daß es durch eine anodische 50 Oxidation möglich ist, Sulfitniederschläge zu oxidiern und damit aufzulösen. Ferner ist es durch diese Maßnahme möglich, die Bildung von Sulfitniederschlägen überhaupt zu vermeiden, was wiederum bedeutet, daß bei der technischen Anwendung der anodischen Oxidation von Waschlaugen bei Entschwefelungsvorgängen bei höheren pH-Werten gearbeitet werden kann, wodurch ein geringerer technischer Aufwand für die Anlagenausführung und auch weniger Pumpenergie erforderlich ist.

Es ist praktisch unmöglich, Sulfitniederschläge mit Luftsauerstoff in technisch vertretbaren Zeiträumen 55 zu oxidiieren. Völlig überraschend ist hingegen, daß Hydrogensulfite/Sulfite, die in ungelöster Form vorliegen, also beispielsweise dispergierte Sulfitniederschläge, elektrolytisch zerstört, d.h. aufgelöst werden können.

Als wässriges Medium kann insbesondere eine Waschflüssigkeit einer Anlage zur Entschwefelung SO₂-hältiger Abgase eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zur Entschwefelung eines SO₂-hältigen Abgases, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- 5 - das SO₂-hältige Abgas mit einem wässrigen Waschmedium in Kontakt gebracht wird, um das SO₂ aus dem Abgas in das Waschmedium zu absorbieren, wobei ein im Waschmedium dispergierter Sulfitniederschlag gebildet wird, und
- 10 - das mit SO₂ bzw. Sulfitniederschlag beladene Waschmedium im Anodenraum einer Elektrolyse derart elektrolysiert wird, daß im Waschmedium Sauerstoff gebildet wird, welcher das gelöste SO₂ bzw. den Sulfitniederschlag zu Sulfat oxidiert, wobei ein sulfathältiges Waschmedium gebildet wird.

10 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß es kontinuierlich durchgeführt wird, indem das sulfathältige Waschmedium neuerlich zur Absorption von SO₂ aus Abgas verwendet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber den bekannten Verfahren eine Reihe von Vorteilen auf:

- 15 - Das Verfahren kann in den Absorptionsprozeß direkt integriert oder auch als eigenständiger Prozeßschritt ausgeführt werden;
- Anschließend wurde an die Elektroden eine Spannung von 5,5 V bei einem Elektrolyestrom von 0,4 A angelegt und die Lösung über 5 Stunden elektrolytisch behandelt. Nach jeder Stunde wurde aus dem 20 Anodenraum eine Probe von 1 ml gezogen und der Sulfitgehalt jodometrisch bestimmt. Die Analyse ergab folgende Umsetzung von Sulfit zu Sulfat:

	Zeit	Konz.	oxidiert	Umsatz (theoretisch)
25	0 h	0,205 n	0%	0%
	2 h	0,051 n	75%	59%
	3 h	0,008 n	96%	89%
	5 h	< EG	100%	

(h: Stunde; n: Normalität; EG: Erfassungsgrenze)

30

Es ist ersichtlich, daß bereits nach 2-stündiger Elektrolyse die überwiegende Menge des Sulfites als Sulfat vorliegt. Nach 5-stündiger Elektrolyse konnte kein Sulfit mehr jodometrisch nachgewiesen werden.

35 Beispiel 2 (Zerstörung von ungelöstem dispergierten Sulfit)

In der in Beispiel 1 beschriebenen Laborelektrolyseanlage wurde bei Raumtemperatur die Oxidation von Calciumsulfit neben Natriumchlorid untersucht. Durch Fällung von Natriumsulfit mit Calciumchlorid wurde eine 0,385 n Sulfitdispersion hergestellt und anodisch behandelt. Das Versuchsergebnis ist nachstehend aufgelistet. Während des Versuches wurde die Zellspannung bei konstant 11 V eingestellt.

40

	Zeit	Stromstärke	Sulfitkonzentration
45	0 h	0,5 A	0,385 n
	0,5	1,1 A	0,334 n
	1,0	1,5 A	0,245 n
	1,5	2,2 A	0,136 n
	2,0	2,0 A	0,034 n

50

Aus den experimentellen Daten ist ersichtlich, daß bereits nach 2-stündiger Elektrolyse bei einer Stromstärke von 2 A etwa 90% des Sulfits zerstört waren, obwohl das Sulfit als Feststoff, d.h. in ungelöstem Zustand, vorlag.

55

Patentansprüche

1. Verfahren zur Zerstörung von in einem wässrigen Medium enthaltenen Hydrogensulfit/Sulfit, welches in ungelöster Form vorliegt, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrogensulfit/Sulfit im wässrigen Medium mit Sauerstoff zu Sulfat oxidiert wird, wobei der Sauerstoff auf elektrolytische Weise erzeugt

wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als wässriges Medium eine Waschflüssigkeit einer Anlage zur Entschwefelung SO₂-hältiger Abgase eingesetzt wird.
- 5
3. Verfahren zur Entschwefelung eines SO₂-hältigen Abgases, gekennzeichnet durch die Kombination der Maßnahmen, daß
 - das SO₂-hältige Abgas mit einem wässrigen Waschmedium in Kontakt gebracht wird, um das SO₂ aus dem Abgas in das Waschmedium zu absorbieren, wobei ein im Waschmedium dispergierter Sulfitniederschlag gebildet wird, und
 - das mit SO₂ bzw. Sulfitniederschlag beladene Waschmedium im Anodenraum einer Elektrolyseinrichtung derart elektrolysiert wird, daß im Waschmedium Sauerstoff gebildet wird, welcher das absorbierte SO₂ bzw. den Sulfitniederschlag zu Sulfat oxidiert, wobei ein sulfathältiges Waschmedium gebildet wird.
- 10
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es kontinuierlich durchgeführt wird, indem das sulfathältige Waschmedium neuerlich zur Absorption von SO₂ aus Abgas verwendet wird.
- 15

20

25

30

35

40

45

50

55