



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **277 172 A3**5(51) C 01 D 5/14
C 01 B 17/60
B 01 D 53/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 01 D / 312 558 5	(22)	01.02.88	(45)	28.03.90
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD				
(72)	Lipfert, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Berthold, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Haase, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Heßler, Mario, Dipl.-Ing.; Müller, Wolfgang; Schulz, Norbert, Dipl.-Ing.; Reinhardt, Hans-Jürgen, Dr. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von natriumsulfatarmer Natriumhydrogensulfitlösung				

(55) Natriumhydrogensulfitlösung, Schwefeldioxidabgase, Natriumsulfit, Natriumhydroxid, mehrstufig, Kreislauf, Konzentrationsbedingungen, pH-Werte, Oxidationsinhibitor, Natriumsulfat, Alkansulfonate

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von natriumsulfatarmer Natriumhydrogensulfitlösung. Ziel ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Reinigung von SO₂-haltigen Abgasen unter Bildung einer Natriumhydrogensulfitlösung, die einen Natriumsulfatgehalt unter 3% hat. Durch Vermeidung kristalliner Natriumsulfitausscheidungen soll das Verfahren voll kontinuierlich und sehr stabil arbeiten. Gleichzeitig soll ein sehr hoher Absorptionsgrad von über 99,99% des im ursprünglichen Abgas enthaltenen Schwefeldioxids erreicht werden. Dieses Ziel wird erreicht, indem sauerstoffhaltige Schwefeldioxid-Abgase, die bei vielen chemischen und metallurgischen Prozessen anfallen, in Füllkörperkolonnen kontinuierlich und mehrstufig gewaschen werden. Dabei erfolgt in der ersten Stufe die teilweise Umsetzung des Schwefeldioxids mit Natriumsulfit zu Natriumhydrogensulfit. Das verbleibende schwefeldioxidhaltige Gas wird in einer oder mehreren weiteren Stufen erst mit natriumhydroxidhaltiger Natriumsulfitlösung bei pH 14 und dann mit Natronlauge gewaschen, wobei die Waschflüssigkeiten im Gegenstrom zum Gas geführt werden und durch einen Gehalt von 10 bis 120 g/l Natriumsulfit sowie von 115 bis 250 g/l Natriumhydroxid gekennzeichnet sind. Die Waschflüssigkeiten aller Stufen enthalten 0,01 bis 0,1% (Masse) Alkansulfonate zur Inhibierung der Oxidation und des Kristallkeimwachstums.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von natriumsulfatarmer Natriumhydrogensulfitlösung aus sauerstoffhaltigen Schwefeldioxid-Abgasen durch mehrstufiges Umsetzen des Schwefeldioxids, indem dieses teilweise in erster Stufe mit Natriumsulfitlösung zu Natriumhydrogensulfitlösung reagiert, deren Natriumhydrogensulfitgehalt 400 bis 540 g/l beträgt, und das verbleibende schwefeldioxidhaltige Gas im Gegenstrom in einer oder mehreren weiteren Stufen mit Natriumsulfit und Natronlauge enthaltenden wäßrigen Lösungen gewaschen wird, wobei die Waschlösungen der ersten und der weiteren Stufen jeweils im Kreislauf geführt und die dem ersten Kreislauf entnommene Natriumhydrogensulfitlösung durch Natriumsulfit enthaltende Lösung des nachfolgenden Kreislaufes ersetzt wird, unter Anwendung einer die Bildung von Natriumsulfat inhibierenden Substanz, **dadurch gekennzeichnet**, daß das die erste Waschstufe verlassende Gas in der zweiten und gegebenenfalls den weiteren Stufen zuerst mit natriumhydroxidhaltiger Natriumsulfitlösung und anschließend mit einer etwa 20%igen Natronlauge gewaschen wird, daß in den Kreisläufen der zweiten und gegebenenfalls weiteren Stufen der pH-Wert 14 beträgt, daß in allen Kreisläufen ein Gehalt von 0,005 bis 0,1 % (Masse) Alkylsulfonat als inhibierende Substanz eingehalten wird und daß der Gehalt der natriumhydroxidhaltigen Natriumsulfitlösung in der zweiten und gegebenenfalls den weiteren Stufen an Natriumsulfit 10 bis 120 g/l beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gehalt an Natriumhydroxid in der zweiten und gegebenenfalls in den weiteren Stufen 115 bis 250 g/l beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Natriumhydroxidgehalt der technischen Natronlauge 16 bis 21 % (Masse) beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß geradkettige Natriumalkylsulfonate der Kettenlänge C₁₀ bis C₂₀ eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wäsche des Schwefeldioxid-Abgases in Füllkörperkolonnen erfolgt, die bei 80 bis 90% der Flutgeschwindigkeit betrieben werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur der Waschkreisläufe 303 bis 323 K beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von natriumsulfatarmer Natriumhydrogensulfitlösung aus schwefeldioxidhaltigen Abgasen mit hohem Sauerstoffgehalt. Eine solche Hydrogensulfitlösung kann zur Herstellung von Natriumisethionat, der Vorstufe für die Synthese von Natriumtaurinat und -methyltaurinat, eingesetzt werden. Handelsübliche technische Natriumhydrogensulfitlösung enthält bis zu 65 g/l Natriumsulfat und eignet sich nicht für diesen Verwendungszweck.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Natriumhydrogensulfit mit niedrigem Sulfatgehalt durch Umsetzung von reinem, vorzugsweise verflüssigtem Schwefeldioxid mit Natronlauge unter Ausschluß von Sauerstoff herzustellen (DE 2635648). Bei diesem Verfahren wirken sich die hohen Rohstoffkosten sehr nachteilig aus.

Die rentablere Gewinnung von Natriumhydrogensulfit mit vergleichbarer Qualität durch Umsetzung von billigen, vielfach sogar lästigen schwefeldioxidhaltigen Abgasen der chemischen und metallurgischen Industrie mit Natronlauge ist dagegen ein bisher nicht zufriedenstellend gelöstes Problem. Derartige Abgase enthalten neben Schwefeldioxid unterschiedliche Mengen an Sauerstoff; in ungünstigen Fällen können sie aus schwefeldioxidbeladener Luft bestehen. Bei der Umsetzung des Schwefeldioxids mit Natronlauge findet als Sekundärreaktion stets die partielle Oxidation des primär gebildeten Natriumsulfits und -hydrogensulfits zu Natriumsulfat statt. Die in der technischen Natronlauge enthaltenen und aus den metallischen Apparaturen in das Reaktionsmedium gelangenden Schwermetallspuren (Eisen, Nickel, Mangan, Kobalt, Kupfer) wirken dabei stark katalytisch beschleunigend (Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Band Schwefel, B, 3. Lieferung, Seite 1296). Das gilt über einen breiten pH-Wert-Bereich, vom stark sauren (loc. cit. Seite 1392) bis zum stark alkalischen (loc. cit. Seite 1432). Der mehrfach beschriebene Einfluß des pH-Wertes auf die Oxidation mit einem Maximum bei etwa pH 5 bis 7 ist in der Fachwelt umstritten und vermutlich nur auf die pH-Wert-Abhängigkeit der Katalysatoraktivität zurückzuführen (loc. cit. Seite 1330). Zur Unterbindung der Natriumsulfatbildung setzte man Inhibitoren wie Phenole und aromatische Amine zu (loc. cit. Seite 1485); besonders im alkalischen Bereich ist deren Wirkung aber abgeschwächt (loc. cit. Seite 1492). Auch chelatbildende Substanzen, wie Nitritotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure wurden zur Einschränkung der Oxidation vorgeschlagen (DE 2100268). Nachteilig dabei ist, daß diese Inhibitoren zum Teil toxisch oder in ihrer ökologischen Wirkung nicht unbedenklich sind und vielfach einen hohen Preis haben.

Ohne Inhibitorzusatz arbeitet ein zweistufiges Verfahren, bei dem schwefeldioxidhaltige Röstgase mit niedrigem Sauerstoffgehalt vom Schwefeldioxid befreit werden (DE 1567951). Dabei erfolgt in der ersten Stufe die Gaswäsche mit einer wäßrigen Natriumhydrogensulfit-Natriumsulfit-Lösung, und es fällt eine konzentrierte Natriumhydrogensulfitlösung an, die

abgezogen wird. Das in der ersten Stufe nicht absorbierte Schwefeldioxid wäscht man in der zweiten Stufe mit einer Lösung, die neben 125 bis 330 g/l Natriumhydrogensulfit 270 bis 520 g/l Natriumsulfit enthält und durch Zusatz von Natronlauge in den Waschkreislauf auf einen pH-Wert von 6,2 bis 7 eingestellt wird. Als Vorteil des Verfahrens wird angegeben, daß das Röstgas an keiner Stelle mit freiem Natriumhydroxid in Kontakt kommt, so daß die gefürchtete Ausscheidung von festem Natriumsulfit unterbleiben soll. Nachteilig ist, daß die erzeugte Natriumhydrogensulfitlösung nur technische Qualität besitzt und, wie Versuche zeigten, einen Natriumsulfatgehalt von etwa 50 g/l aufweist sowie daß der Prozeß teilweise diskontinuierlich durchgeführt werden muß.

Bekannt ist weiterhin ein Verfahren, das Schwefeldioxid aus Abgasen mit Natronlauge in Füllkörperkolonnen absorbiert, die bei 20% bis 50%, insbesondere bei 25% bis 35%, der Flutgeschwindigkeit betrieben werden (DD 158230). Dieses Verfahren besitzt den Nachteil, daß die hydrodynamischen Daten der Füllkörperkolonnen weit ab von einem optimalen Betriebszustand liegen, somit die Kolonnenapparate stark überdimensioniert sein müssen, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinträchtigt wird. Außerdem arbeitet es diskontinuierlich unter zeitweiliger Ausscheidung von festem Natriumsulfit, und man erhält Natriumsulfatwerte, die bis zu 10%, bezogen auf das gebildete Natriumhydrogensulfit, betragen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Schwefeldioxid aus sauerstoffhaltigen Abgasen nach einem umweltfreundlichen und technisch sicher beherrschbaren Verfahren vollständig zu einer Natriumhydrogensulfitlösung mit hoher Qualität zu verarbeiten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Natriumhydrogensulfitlösung mit einem Natriumsulfatgehalt, bezogen auf das Natriumhydrogensulfit, von kleiner 1% aus schwefeldioxidhaltigen Abgasen mit hohem Sauerstoffgehalt zu entwickeln, das den Einsatz von technischer Natronlauge mit Verunreinigungen an Schwermetallspuren gestattet, das weiterhin ohne jede Auskristallisation von Natriumsulfit arbeitet und einen praktisch schwefeldioxidfreien Abgasstrom ergibt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Schwefeldioxid mehrstufig umgesetzt wird, indem dieses teilweise in erster Stufe mit Natriumsulfitlösung zu Natriumhydrogensulfitlösung umgesetzt wird, deren Natriumhydrogensulfitgehalt 400 bis 540 g/l beträgt, und das verbleibende schwefeldioxidhaltige Gas im Gegenstrom in einer oder mehreren weiteren Stufen mit Natriumsulfit und Natronlauge enthaltenden wäßrigen Lösungen gewaschen wird, wobei die Waschlösungen der ersten und der weiteren Stufen jeweils im Kreislauf geführt und die dem ersten Kreislauf entnommene Natriumhydrogensulfitlösung durch Natriumsulfit enthaltende Lösung des nachfolgenden Kreislaufes ersetzt wird, unter Anwendung einer die Bildung von Natriumsulfat inhibierenden Substanz, wobei erfindungsgemäß das die erste Waschstufe verlassende Gas in der zweiten und gegebenenfalls den weiteren Stufen zuerst mit natriumhydroxidhaltiger Natriumsulfitlösung und anschließend mit einer etwa 20%igen Natronlauge gewaschen wird, daß in den Kreisläufen der zweiten und gegebenenfalls weiteren Stufen der pH-Wert 14 beträgt, daß in allen Kreisläufen ein Gehalt von 0,005 bis 0,1% (Masse) Alkylsulfonate als inhibierende Substanz eingehalten wird und daß der Gehalt der natriumhydroxidhaltigen Natriumsulfitlösung in der zweiten und gegebenenfalls den weiteren Stufen an Natriumsulfit 10 bis 120 g/l beträgt.

Als wichtig hat es sich erwiesen, in den Waschflüssigkeiten der zweiten Stufe und gegebenenfalls der weiteren Stufen einen Gehalt an Natriumhydroxid von 115 bis 250 g/l einzuhalten. Der Natriumhydroxidgehalt der eingesetzten Natronlauge sollte bei 16 bis 21% (Masse) liegen. Zur Inhibierung der Oxidation und des Kristallkeimwachstums setzt man zweckmäßigerweise geradkettige Natriumalkylsulfonate der Kettenlänge C_{10} bis C_{20} ein, wobei sowohl kettenlängenreine Sulfonate als auch die besonders preiswerten technischen Sulfonatgemische in diesem Kettenlängenbereich Verwendung finden können. Als Waschapparaturen bewähren sich besonders gut Füllkörperkolonnen, die bei 80 bis 90% der Flutgeschwindigkeit und bei Temperaturen von 303 bis 323 K betrieben werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Natriumhydrogensulfiterzeugung aus den unterschiedlichsten sauerstoffhaltigen Schwefeldioxidabgasen eingesetzt werden. Derartige Abgase fallen beispielsweise bei der Sulfochlorierung und Sulfoxidation von Paraffinkohlenwasserstoffen, beim Abrösten von sulfidischen Mineralien, in Schwefelverbrennungsanlagen sowie bei zahlreichen anderen Prozessen der chemischen und metallurgischen Industrie an. Gegenüber den bekannten Verfahren hat es den großen Vorteil, daß in einer kontinuierlichen, äußerst zuverlässigen Betriebsweise eine Natriumhydrogensulfitlösung mit hervorragenden Qualitätsmerkmalen hergestellt wird, die selbst den hohen Anforderungen der Natriumisethionatsynthese voll entspricht. Besonders hervorzuheben ist der sehr niedrige Natriumsulfatgehalt von kleiner als 1%, bezogen auf das Natriumhydrogensulfit. Das Verfahren erweist sich demnach als unempfindlich gegen oxidationsfördernde Schwermetallspuren, die in der technischen Natronlauge stets enthalten sind und die auch aus den metallischen Ausrüstungsteilen in das Reaktionsmedium gelangen. Der Zusatz kleiner Mengen der preiswerten, nicht toxischen Alkylsulfonate stört bei der Natriumisethionatherstellung und -weiterverarbeitung nicht und auch viele andere Einsatzgebiete werden durch diesen Inhibitor in keiner Weise beeinträchtigt.

Ein ganz entscheidender Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß die sonst bei der Umsetzung von Schwefeldioxid mit Natronlauge im alkalischen Medium auftretenden Kristallisationen von Natriumsulfat vollständig vermieden werden. Diese sonst zwangsläufig auftretenden Kristallisationen führen zu beträchtlichen Verstopfungen in den Apparaturen und stören den kontinuierlichen Betriebsablauf oder zwingen sogar zur diskontinuierlichen Arbeitsweise. Der Absorptionsgrad des Schwefeldioxids beträgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren über 99,9%, was äußerst wirtschaftlich, aber auch sehr umweltfreundlich ist.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein aus 323 m³/h Luft und 91 m³/h SO₂ bestehendes Schwefeldioxidabgas wurde einer ersten Waschstufe zugeführt. Diese bestand aus einer 5200 mm hohen Kolonne mit 600 mm Durchmesser, die über eine Höhe von 4000 mm mit Pallringen von 50 mm Durchmesser gefüllt war. Danach gelangte der Gasstrom in eine zweite Waschstufe gleicher Dimension. Die Waschflüssigkeiten beider Kolonnen wurden im Kreislauf über die Kolonnen geleitet. Dabei passierten sie Kühler, die in den Kolonnenabläufen eine Temperatur von 315 K gewährleistete.

Als Waschflüssigkeit für die erste Stufe dienten 8800 l/h konzentrierter Natriumhydrogensulfidlösung, der 651 l/h natriumhydroxidhaltiger Natriumsulfidlösung aus dem Kreislauf der zweiten Stufe zugesetzt wurden. Die Mischung beider Flüssigkeiten enthielt 0,03% (Masse) Natriumalkansulfonate der Kettenlänge C₁₂ bis C₁₈. In der zweiten Stufe erfolgte die Wäsche mit 9300 l/h einer natriumhydroxid- und alkansulfonathaltigen Natriumsulfidlösung (125 g/l Natriumhydroxid, 91 g/l Natriumsulfit, 0,02% (Masse) Natriumalkansulfonate der Kettenlänge C₁₂ bis C₁₈) bei pH 14 im unteren Teil der Kolonne, der 85% der Gesamthöhe betrug. Im oberen Kolonnenteil der zweiten Stufe wurde das Gas schließlich mit 631 l 20%iger (Masse) technischer Natronlauge gewaschen. Aus dem Sumpf der ersten Stufe wurden stündlich 770 l konzentrierter Natriumhydrogensulfidlösung ausgeschleust. Diese besaß einen pH-Wert von 4,39 und enthielt:

495 g/l NaHSO₃
11,8 g/l Na₂SO₃
2,1 g/l Na₂SO₄

In der am Kopf der Kolonne entweichender Abluft waren 0,008 kg/h SO₂ enthalten. Das entspricht einer Verwertung von 99,997% der im ursprünglichen Gasstrom enthaltenen Menge an SO₂.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Ein Gasstrom entsprechend Beispiel 1 wurde in der gleichen zweistufigen Apparatur und unter den gleichen Prozeßbedingungen wie dort angegeben behandelt, mit dem Unterschied, daß die Waschflüssigkeiten keine Natriumalkansulfonate enthielten. Die Apparatur ließ sich stabil betreiben und erreichte einen ähnlich hohen SO₂-Umsetzungsgrad wie im Beispiel 1. Das aus der ersten Stufe abgezogene Natriumhydrogensulfit hatte aber einen pH-Wert von 4,41 und enthielt:

468,8 g/l NaHSO₃
12,6 g/l Na₂SO₃
28,6 g/l Na₂SO₄

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Der Gasstrom entsprechend Beispiel 1 wurde in der gleichen zweistufigen Apparatur und in Gegenwart der gleichen Konzentrationen an Natriumalkansulfonaten, wie sie dort angegeben sind, gewaschen. Im Unterschied zu Beispiel 1 erfolgte die Wäsche im unteren Kolonnenteil der zweiten Stufe aber mit einer Kreislaufflüssigkeit, die 10 g/l Natriumhydroxid und 368 g/l Natriumsulfit enthielt. Der pH-Wert in dieser Stufe lag bei 13. Aus dem Sumpf der ersten Stufe wurde Natriumhydrogensulfidlösung mit einem pH-Wert von 4,40 und einem Gehalt von

491 g/l NaHSO₃
12,4 g/l Na₂SO₃
3,8 g/l Na₂SO₄

abgezogen. Nach 5stündiger Betriebszeit war die zweite Absorptionsstufe so versalzt, daß der Waschprozeß abgebrochen werden mußte. Die Versalzung erstreckte sich in abgeschwächter Form auch auf die erste Absorptionsstufe. Der Absorptionsgrad des eingesetzten Schwefeldioxids lag anfangs bei 99,995%, ging aber mit fortschreitender Versalzung bis auf 82% zurück.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Der Gasstrom entsprechend Beispiel 1 wurde in der gleichen zweistufigen Apparatur wie dort angegeben gewaschen. Im Gegensatz zu Beispiel 1 enthielten die Waschflüssigkeiten aber keine Alkansulfonate und die Wäsche im unteren Kolonnenteil der zweiten Stufe erfolgte bei pH 6,8 mit einer natriumhydroxidfreien Kreislaufflüssigkeit, die einen Gehalt von 282 g/l Natriumsulfit und 194 g/l Natriumhydrogensulfit hatte. Bereits nach 30 Minuten mußte unter diesen Bedingungen der Waschprozeß abgebrochen werden, weil die zweite Absorptionsstufe vollständig und die erste Stufe weitgehend versalzt waren. Der Absorptionsgrad des eingesetzten Schwefeldioxids ging dabei von anfangs 95% rasch auf 80% zurück. Die aus der 1. Stufe abgezogene Natriumhydrogensulfidlösung enthielt nach Abtrennung des kristallinen Natriumsulfits:

495,7 g/l NaHSO₃
51,5 g/l Na₂SO₃
59,4 g/l Na₂SO₄