(19) österreichisches patentamt

(10) **AT 507 668 A4 2010-07-15**

(12) Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: **A 49/2009**
(22) Anmeldetag: **14.01.2009**
(43) Veröffentlicht am: **15.07.2010**

(51) Int. Cl.[8]: ***C01B 17/60*** (2006.01)
C01B 17/90 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

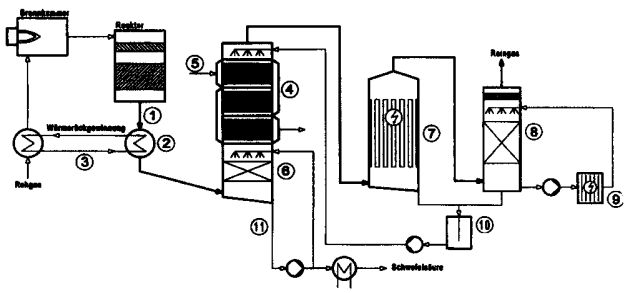
KANZLER WALTER DIPL.ING.
A-8010 GRAZ (AT)

(72) Erfinder:

KANZLER WALTER DIPL.ING.
GRAZ (AT)

(54) VORRICHTUNG ZUR ABSCHEIDUNG UND KONZENTRIERUNG VON SCHWEFELSÄURE UND SCHWEFELDIOXID

(57) Es wird ein Verfahren zur Abscheidung von Schwefelsäure und Schwefeldioxid aus Gasströmen beschrieben, wobei der Gasstrom in einem ersten Wärmetauscher mit einem Kühlmedium gekühlt wird, der vorgekühlte Gasstrom in einem zweiten Wärmetauscher, welcher durch den Gasstrom von unten nach oben im Gegenstrom zu einem Kühlgasstrom durchströmt wird, abgekühlt wird und der gekühlte Gasstrom daraufhin einen Nasselektrofilter von unten nach oben durchströmt, um die restlichen Schwefelsäuretröpfchen zu entfernen, wobei auf den Nasselektrofilter ein Wäscher zur Abscheidung von Schwefeldioxid-Restmengen nachgeschaltet ist.



AT 507 668 A4 2010-07-15

Zusammenfassung:

Es wird ein Verfahren zur Abscheidung von Schwefelsäure und Schwefeldioxid aus Gasströmen beschrieben, wobei der Gasstrom in einem ersten Wärmetauscher mit einem Kühlmedium gekühlt wird, der vorgekühlte Gasstrom in einem zweiten Wärmetauscher, welcher durch den Gasstrom von unten nach oben im Gegenstrom zu einem Kühlgasstrom durchströmt wird, abgekühlt wird und der gekühlte Gasstrom daraufhin einen Nasselektrofilter von unten nach oben durchströmt, um die restlichen Schwefelsäuretröpfchen zu entfernen, wobei auf den Nasselektrofilter ein Wäscher zur Abscheidung von Schwefeldioxid-Restmengen nachgeschaltet ist

Vorrichtung zur Abscheidung und Konzentrierung von Schwefelsäure und Schwefeldioxid

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung mit der Schwefelsäure und Feuchtigkeit enthaltende Gasströme bzw. Abgase aus industriellen Prozessen von Schwefelsäure gereinigt werden können und die Einhaltung der behördlichen Emissionswerte sichergestellt werden kann.

Abgase , die Schwefelkomponenten wie Schwefelwasserstoff , Schwefelkohlenstoff Merkaptane, Schwefeldioxid u.a. enthalten , können z.B. in einer Claus –Anlage zu Schwefel umgesetzt werden und als Schwefel abgeschieden werden oder die Schwefelkomponenten werden zu Schwefeldioxid umgesetzt und mit diversen, dem Fachmann bekannten alkalischen Wäschen , hauptsächlich mit Kalkverbindungen zu Gips umgesetzt werden.

An Katalysatoren können die Schwefelverbindungen auch zu Schwefeltrioxid umgesetzt werden (AT 398785, AT 410542) und durch verschiedene Wäscher und Filter kann die sich aus dem Schwefeltrioxid bei Abkühlung in feuchtem Gasstrom entstehende Schwefelsäure abgeschieden werden.
Verfahren nach AT 398785 hat den Nachteil, daß einerseits keine handelsübliche Schwefelsäure hergestellt werden kann und andererseits durch ein Glasfaser-Kerzenfilter der nicht unerhebliche Feinstanteil mit Tröpfchengrößen unter 1 Mikrometer nicht abgeschieden werden kann und außerdem an Katalysatoren meist ein Umsatz von ca. 99 % der Schwefelkomponenten zu Schwefeltrioxid erzielt wird, was durch das Gleichgewicht vorgegeben ist , und daher nicht umgesetztes Schwefeldioxid an die Umgebung abgegeben wird.
Verfahren nach AT 410542 hat den Nachteil, daß es nur für niedrige Konzentrationen von Schwefelkomponenten in Gasströmen geeignet ist und die Säurekonzentration und die Emissionsgrenzwerte oft nicht eingehalten werden können.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zu schaffen, die

- unter allen Konzentrationsverhältnissen aus Schwefeltrioxid unter Anwesenheit von Wasserdampf im Gasstrom konzentrierte Schwefelsäure mit Schwefelsäuregehalten von >95 , vorzugsweise 98 gew.% herstellen kann,
- Gegebenenfalls einen Rohgasstrom für die katalytische Reaktion auf 200 – 220 °C vorwärmen kann,
- Schwefelsäureaerosole mit einem Wirkungsgrad von 99,99 % auch für Feinsttröpfchen unter 1 Mikrometer Durchmesser abscheiden kann,
- Restgehalte an Schwefeldioxid im Gasstrom noch zu Schwefelsäure umsetzen kann und
- Und keinerlei nicht verwertbare verdünnte Schwefelsäure produziert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst,

daß der Gasstrom (1) in einem ersten Wärmetauscher (2) mit einem 200 – 260 °C heißen Kühlmedium (3) auf eine Temperatur von < 300°C, vorzugsweise ca.270°C gekühlt wird, der vorgekühlte Gasstrom die von oben harabströmende, kondensierte Säure in einer Konzentrierkolonne (6) im Gegenstrom aus eine Konzentration von ca. 98 % bei einer Temperatur von > 260 °C trocknet und im zweiten Wärmetauscher (4) , welcher durch den Gasstrom von unten nach oben im Gegenstrom zu einem Kühlgasstrom (5) durchströmt wird, auf 60- 80 °C , vorzugsweise 70 °C abgekühlt wird, wobei der Kühlgasstrom auf 200 bis 220 °C aufgeheizt wird, und der gekühlte Gasstrom daraufhin einen Nasselektrofilter (7) von unten nach oben durchströmt , um die restlichen Schwefelsäuretröpfchen zu entfernen , worauf im Wäscher (8) die Abscheidung von Schwefeldioxid-Restmengen durch einen im Kreislauf gefahrenen Dünnsäure-Stromerfolgt, in dem in einer Elektrooxidation (9) das abgeschiedene Schwefeldioxiddurch OH-Radikale zu Schwefelsäure oxidiert wird und die Dünnsäure (30 – 60 gew.%) gemeinsam mit der abgeschiedenen Dünnsäure aus dem Nasselektrofilter am Kopf des zweiten Wärmetauschers (4) eingedüst wird und am Boden (Sumpf) der Konzentrierkolonne die konzentrierte Schwefelsäure (11) abgezogen wird.

Erfindungsgemäß muß der Gasstrom im ersten Wärmetauscher (2) auf eine Temperatur knapp oberhalb des Taupunktes des jeweiligen Gasstromes , jedoch auf mindestens < 300 °C abgekühlt werden, damit der zweite Wärmetauscher (4) , dessen Heizflächen , bestehend aus Glasrohren in ein mit PFA (einem Copolymerisat von Tetrafluorethylen und Perfluorpropylvinylether) ausgekleidetes Gehäuse und in Rohrplatten mit PFA eingebaut werden. Dieser zweite Wärmetauscher wird durch den Gasstrom von unten nach oben durchströmt, damit die heißen Gase die Wärme auch an die von oben herunterströmende verdünnte Schwefelsäure abgeben können und die Säure dabei auf über 95 gew..% Konzentration aufkonzentriert wird. Der Kühlgasstrom, der durch die Rohre geleitet wird, strömt im Kreuzgegenstrom von oben nach unten. Die Glasrohre werden erfindungsgemäß an den Enden mit ca. 30 – 80 mm lange Rohrstücke aus PFA eingeschrumpft, die wiederum in die Rohrplatte aus PFA eingeschweißt sind. Wahlweise kann die Rohrplatte auch in einer Form gemeinsam mit den Rohrstücken zur Rohreindichtung im Spritzgussverfahren hergestellt werden. Da die Rohre wiederum aus wirtschaftlichen Gründen eine Länge von 2 bis 3,5 m haben müssen, müssen die Rohre über ihre Länge mindestens einmal aus statischen und schwingungsdynamischen Gründen unterstützt werden. Wahlweise können auch z.B. zwei Rohre mit 1,5 m Länge verwendet werden, die durch einen aufgeschrumpften PFA-Schlauch verbunden werden und der verbindende PFA Schlauch wird in eine PFA Rohrplatte eingeschweißt , bzw. Schlauch (Rohr) und Rohrplatte werden wie die Endeneindichtung im Spritzgussverfahren hergestellt.
Erfindungsgemäß ist es von wesentlicher Bedeutung, daß die Glasrohre eingeschrumpft werden, da nur so absolute Dichtheit und stabile Lagerung der Glasrohre möglich ist. Andere und ähnliche Methoden der Eindichtung konnten keine vergleichbaren Ergebnisse erzielen.

Die im Glasrohrwärmetauscher (4) abgeschiedene Säure erreicht nur eine Konzentration von 90 bis 95 gew.%, was die Verwertbarkeit der gewonnenen Schwefelsäure deutlich einschränkt. Erfindungsgemäß zeigte es sich, dass die Säurekonzentration auf 98 gew. % oder mehr erhöht werden kann, wenn man unter den Glasrohrtauscher (4) noch eine Konzentrierkolonne (6) schaltet, in der die herabströmende Säure mit den ca. 260 bis 300 °C heißen Gasen aus dem Reaktor und aus dem Wärmetauscher (2) getrocknet wird. Da bei manchen Abgasen das Verhältnis von abgeschiedener Säure zu Rauchgas sehr niedrig ist, ist es erforderlich die abgeschiedene Säure (11) teilweise noch einmal in die Konzentrierkolonne

zurückzuführen, da dann die Verteilung über den großen Kolonnenquerschnitt besser erfolgen kann.
Trotz der relativ langsamen Abkühlung im zweiten Wärmetauscher (4) ist die Verweilzeit zu kurz, daß sich für die vollständige Kondensation ausreichend große Tröpfchen bilden können, die eine Totalkondensation ermöglichen würden und so verbleibt eine Menge (je nach Temperaturverhältnissen und Abkühlungsgeschwindigkeit) von 10 bis 30 % der gebildeten Schwefelsäuremenge, die in Form von Tröpfchen im Tropfenspektrum unter 3 Mikrometer vorliegt, wobei ein wesentlicher Anteil davon sogar unter 0,4 Mikrometer liegt. Dieser Feinanteil der Tröpfchen im Gasstrom kann nur durch ein Nasselektrofilter wirkungsvoll aus dem Gasstrom entfernt werden. Dies erfolgt in einem stehenden Röhrenfilter, durch den der Gasstrom von unten nach oben strömt und die abgeschiedene Säure von oben nach unten fließt. Die Rohrplatten des Filters, die Rohre und das Gehäuse sind erfindungsgemäß aus leitfähigem Polypropylen (welches durch Zusatz von Ruß ausreichend leitfähig gemacht wird). Die Filterrohre haben eine Rohrlänge von 3,5 - 5 m und die Rohre einen Durchmesser von 200 bis 300 mm, vorzugsweise 250 mm und die Fähnchen-Elektroden werden so dimensioniert, daß bei einer Spannung von ca. 24 KV ein Strom von ca.4 mA fließt. Dabei entsteht in der Corona so viel Ozon und andere Radikale, daß auch noch vorhandenes , in der vorangegangenen Reaktion nicht vollständig umgesetztes Schwefeldioxid leicht oxidiert wird und teilweise schon im Elektrofilter und teilweise am nachfolgenden Wäscher (8) abgeschieden und umgesetzt wird.
Der nachgeschaltete Wäscher (8) wird mit Dünnsäure (30 – 60 gew.%) betrieben und im Waschmittelkreislauf werden in einer Elektrooxidation (9) OH-Radikale erzeugt, die im Wäscher mit den Schwefeldioxid Molekülen zu Schwefeltrioxid oxidiert werden und mit dem vorhandenen Wasser Schwefelsäure bilden.
Die Elektrooxidation wird in einem Elektrolyseur mit Elektrodenplatten, die mit Diamant beschichtet sind, ausgeführt, wobei eine Spannung von 2,3 bis 2,8 V angelegt wird und der Stromverbrauch je Kilogramm abgeschiedenem Schwefeldioxid ca. 5 KWh beträgt.

Anwendungsbeispiel:

Ein Gasstrom mit 30.000 Nm^3/h Menge (Temperatur 30°C, Druck 45 mbar Überdruck) mit 17 % Sauerstoffgehalt, 2 % Kohlendioxid, 5 g/Nm^3 Schwefelwasserstoff, 8 vol % Wasserdampf, Rest Stickstoff, wird im Wärmetauscher (4) auf 210°C vorgewärmt. Der Glasrohrtauscher besteht aus 7500 Glasrohren mit 28 mm Durchmesser und 3 m Rohrlänge und wird erfindungsgemäß durchströmt. Der vorgewärmte Gasstrom durchströmt eine Katalysatoranordnung, aus der der Gasstrom mit 410 °C herauskommt mit einem Gehalt an Schwefeltrioxid von 337,5 kg/h und an Schwefeldioxid von 12 kg/h.
Der Gasstrom hat einen Säuretaupunkt von 211 °C und wird mit einem Thermoöl mit 225 °C Eintrittstemperatur von 410 auf 280 °C abgekühlt. Der solchermaßen vorgekühlte Gasstrom tritt in die Konzentrierkolonne (6) im Sumpf ein, wo im Gegenstrom auf eine Füllkörperschicht ca. 1000 – 1500 kg/h Schwefelsäure aus dem Ablauf (11) aufgegeben werden. Die vom Ablauf (11) auf die Füllkörperschicht aufgegebene Schwefelsäure wird so weit gekühlt, dass der Gasstrom in der Konzentrierkolonne auf 260 °C gekühlt wird. Der vorgekühlte Gasstrom tritt in den Glasrohrtauscher (4) von unten ein und wird über die drei horizontalen Glasrohrregister von 260 auf 70 °C abgekühlt , wobei am Kopf des Wärmetauschers (4) Dünnsäure mit einer Konzentration von 45 gew.% aufgegeben wird.
Der Gasstrom enthält beim Verlassen des Wärmetauschers (4) noch 74,4 kg/h Schwefelsäure, als 42 gew.%ige Säure, vorliegend in Form von Feinsttröpfchen , während 339 kg/h Schwefelsäure im Wärmetauscher(4) kondensiert sind.

Neben den 74,4 kg/h Schwefelsäure gelangen auch noch 12 kg/h Schwefeldioxid mit dem Gasstrom in den Nasselektrofilter. Der Nasselektrofilter besteht aus 180 Rohren mit 250 mm Durchmesser und 5 m Rohrlänge, die parallel durchströmt werden. Beim Durchströmen wird die Schwefelsäure praktisch vollständig abgeschieden, und der Gasstrom mit Ozon angereichert.

Im nachfolgenden Wäscher (8) wird der Gasstrom, der an dieser Stelle noch 12 kg/h Schwefeldioxid enthält, mit der in der Elektrooxidation behandelten Waschlösung in Kontakt gebracht, die aus 35 gew.% iger Schwefelsäure besteht und mit OH-Radikalen bzw. deren Reaktionsprodukten mit der Schwefelsäure beladen ist. Diese Aktivierte Waschlösung oxidiert das in den Wäscher eintretende Schwefeldioxid des Abgases zu Schwefelsäure und das Abgas enthält nur mehr 0,1 kg/h Schwefeldioxid. Der Stromverbrauch der Elektrooxidation beträgt 60 KWh. 52 kg/h der Waschlösung werden aus dem Wäscher abgezogen und gemeinsam mit der Dünnsäure aus dem Elektrofilter in den Kopf des Glasrohrtauschers aufgegeben.

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zur Abscheidung von Schwefelsäure und Schwefeldioxid aus heißen, feuchten Gasströmen, vorzugsweise Abgasen, durch Kondensation und nachfolgender Aerosolabscheidung zur Gewinnung von Schwefelsäure mit 98 gew.%, dadurch gekennzeichnet,

daß der Gasstrom (1) in einem ersten Wärmetauscher (2) mit einem 200 – 260 °C heißen Kühlmedium (3) auf eine Temperatur von < 300°C vorzugsweise ca.270 °C gekühlt wird, der vorgekühlte Gasstrom die von oben herabströmende, kondensierte Säure in einer Konzentrierkolonne im Gegenstrom auf eine Konzentration von 98 % bei einer Temperatur von > 260 °C trocknet und in einem zweiten Wärmetauscher (4) , welcher durch den Gasstrom von unten nach oben im Gegenstrom mit einem Kühlgasstrom (5) durchströmt wird, auf 60- 80 °C , vorzugsweise 70 °C abgekühlt wird, wobei der Kühlgasstrom auf 190 bis 220 °C aufgeheizt wird, und der gekühlte Gasstrom daraufhin einen Nasselektrofilter (7) von unten nach oben durchströmt , um die restlichen Schwefelsäuretröpfchen zu entfernen , worauf im Wäscher (8) die Abscheidung von Schwefeldioxid-Restmengen durch einen im Kreislauf gefahrenen Dünnsäure-Strom erfolgt , in dem in einer Elektrooxidation (9) das abgeschiedene Schwefeldioxid durch OH-Radikale zu Schwefelsäure oxidiert wird und die Dünnsäure (30 – 60 gew. %) gemeinsam mit der abgeschiedenen Dünnsäure aus dem Nasselektrofilter (30 – 60 gew.%) am Kopf des zweiten Wärmetauschers (4) eingedüst wird und am Boden (Sumpf) der Konzentrierkolonne (6) die konzentrierte Schwefelsäure (11) abgezogen wird.

2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1. dadurch gekennzeichnet,
daß der zweite Wärmetauscher als mindestens dreizügiger Kreuz-Gegenstrom Wärmetauscher ausgeführt ist und mit Glasrohren bestückt ist, die an beiden Enden in PFA-Rohrstücke eingeschrumpft sind und das Rohrstück in eine PFA-Folie mit 2- 3 mm Wandstärke eingeschweißt ist , die Glasrohre 2 – 3,5 m , vorzugsweise 2,5 – 3 m , lang sind und mindestens eine Unterstützung in der Mitte aufweisen.

3. Vorrichtung gemäß Anspruch 1. und 2., dadurch gekennzeichnet,
daß der Nasselektrofilter als Röhrenfilter ausgeführt wird und die Abscheiderohre und das Gehäuse aus leitfähigem Polypropylen ausgeführt sind.

4. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1.-3., dadurch gekennzeichnet,
daß die Elektrooxidation in einem Elektrolyseur stattfindet, dessen Elektrodenplatten mit einer Diamant-Schicht beschichtet und mit einer Spannung von 2,3 – 2,8 Volt beaufschlagt sind.

5. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1. – 4. , dadurch gekennzeichnet,
dass die ca. 260 °C heiße oder auf > 190°C gekühlte Säure (11) zum Teil auf die Packung (Füllkörper oder geschichtete Wabenkörper) der Konzentrierkolonne (6) wieder aufgegeben wird.

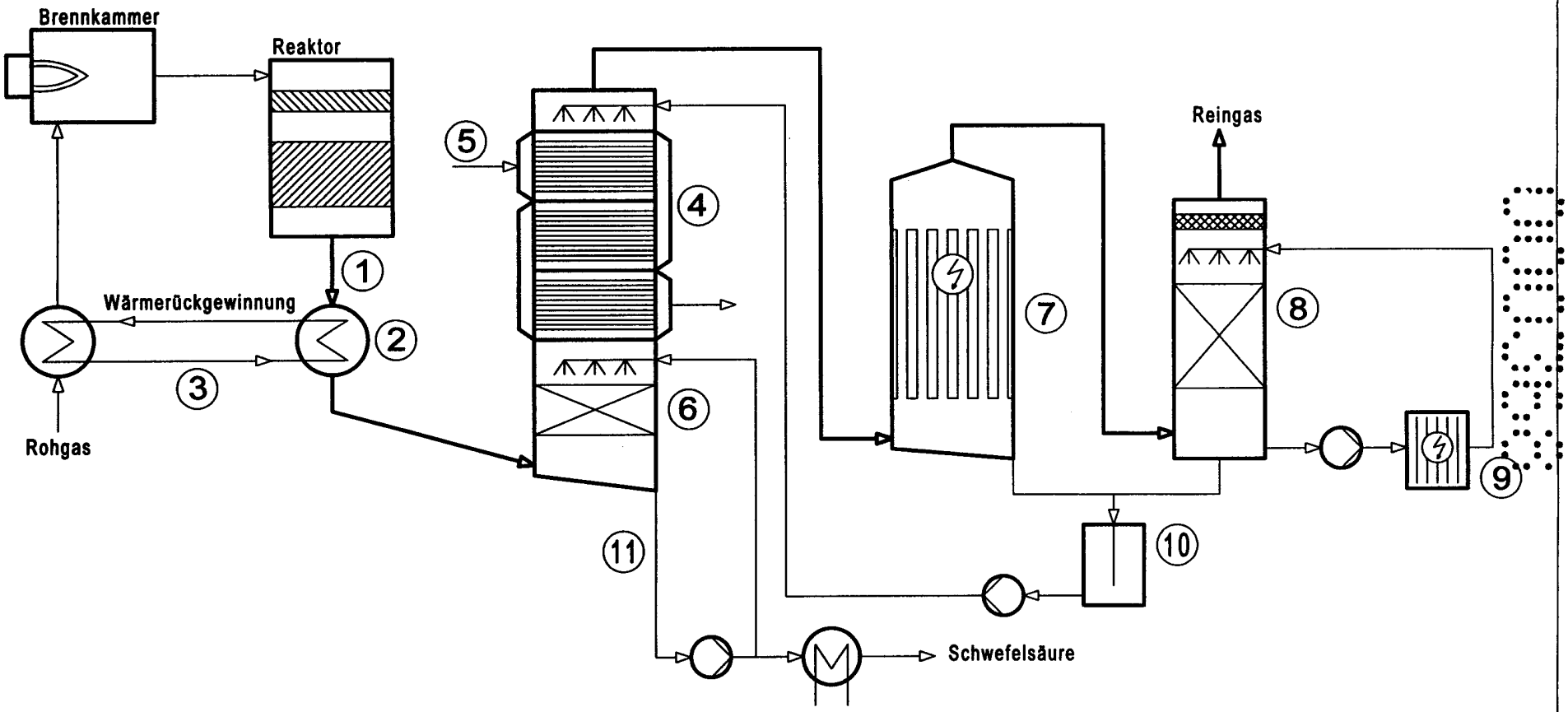

Brennkammer
Reaktor
Wärmerückgewinnung
Rohgas
Reingas
Schwefelsäure
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11

Fig. 1

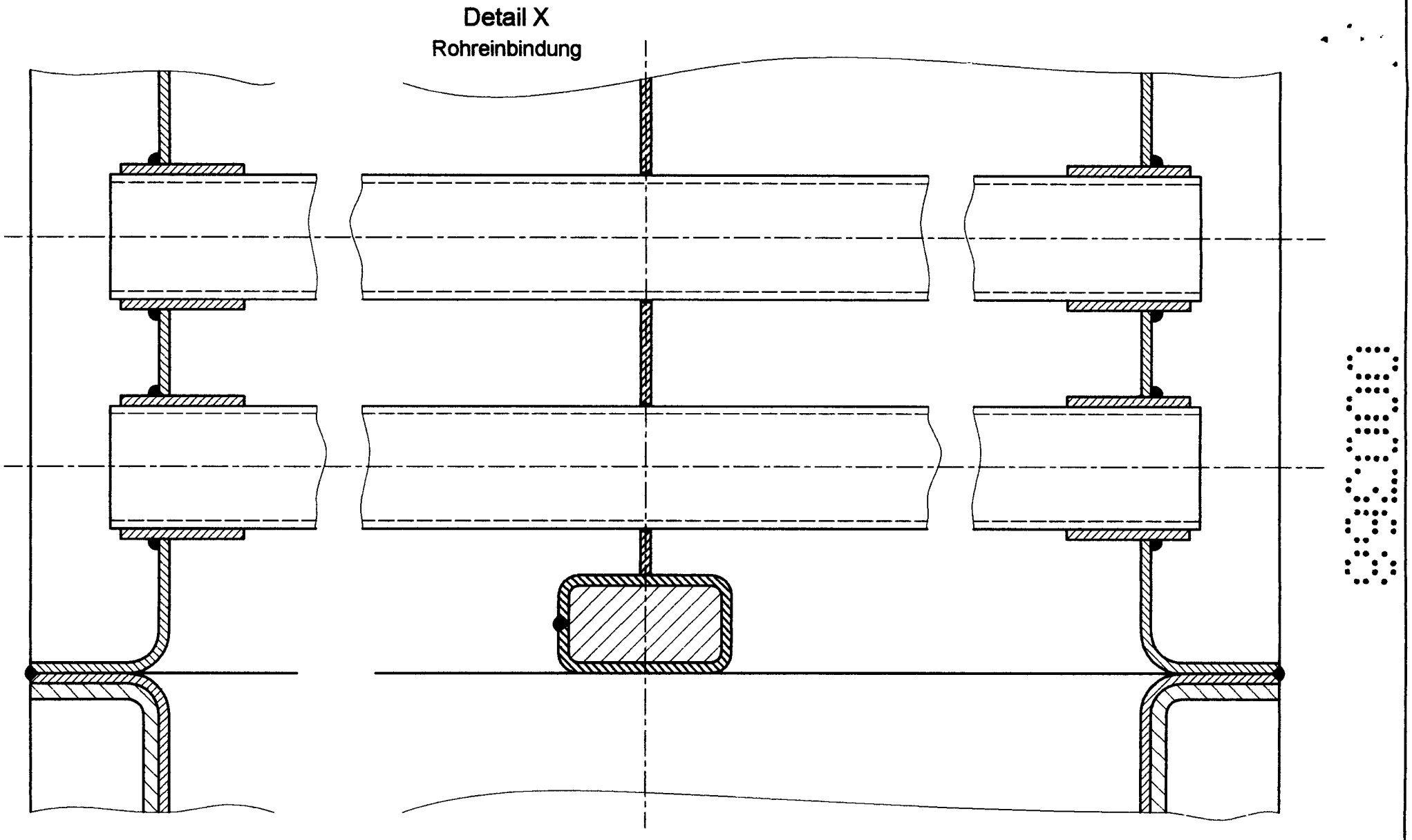


Fig. 2