



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 252 978 A5

4(51) B 01 D 53/14
B 01 D 53/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP B 01 D / 294 405 4
(31) 85.3622(22) 15.09.86
(32) 16.09.85(44) 06.01.88
(33) NO(71) siehe (73)
(72) Erga, Olav, Prof., NO
(73) SINTEF, 7034 Trondheim-NTH, NO

(54) Verfahren zur Reinigung von Schwefeldioxid enthaltenden Gasen

(55) hohe Absorptionskapazität, vollständige SO₂-Entfernung, niedriger Energieverbrauch, problemlose Regenerierung der Absorptionslösung, geringe Oxidationsverluste(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von SO₂ enthaltenden Gasen mittels einer wäßrigen Absorptionslösung und Regenerierung dieser Lösung. Erfindungsgemäß wird eine Absorptionslösung verwendet, die einen Phosphatpuffer enthält, beispielsweise wenigstens 2,0 Mol Dinatriumhydrogenphosphat pro Liter oder Na₂HPO₄ und NaH₂PO₄ in einem molaren Verhältnis von 12:1 bis 2:1. Die Absorptionslösung wird einer Absorptionseinheit mit einem pH von über 6,0 vorzugsweise 6,2 und insbesondere von etwa 6,5 zugeführt. Aus der Absorptionslösung wird das SO₂ zusammen mit Wasser durch Verdampfung entfernt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung von SO_2 enthaltenden Gasen mittels einer wäßrigen Absorptionslösung und Regenerierung dieser Lösung, **gekennzeichnet durch** die Kombination der Verwendung einer Absorptionslösung, die einen Phosphatpuffer enthält, und Entfernung von SO_2 aus der Absorptionslösung zusammen mit Wasser durch Verdampfung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** den Einsatz einer wäßrigen Absorptionslösung, die der Absorptionseinheit zugeführt wird, mit einem pH-Wert von über 6,0, vorzugsweise von über 6,2 und insbesondere von etwa 6,5.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet durch** den Einsatz einer wäßrigen Absorptionslösung, die wenigstens 2,0 Mol Dinatriumhydrogenphosphat pro Liter enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **gekennzeichnet durch** den Einsatz einer Absorptionslösung, die Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 in einem molaren Verhältnis von 12:1 bis 2:1 enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **gekennzeichnet durch**, den Zusatz von Impfkristallen der Basenform des Puffers zur Absorptionslösung nach der Absorption und während der Verdampfung sowie weiterer Verdampfung der daraus erhaltenen Suspension.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Basenform des Puffers in fester Form während der Verdampfung ausgefällt wird, während gleichzeitig SO_2 verdampft wird, und die ausgefallte Basenform entfernt und wieder für die Absorption verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Absorption von SO_2 in einer Absorptionseinheit, die Übertragung der Absorptionslösung zu einem Verdampfer, die Verdampfung von Wasser zusammen mit SO_2 bei gleichzeitiger Fällung der Basenform des verwendeten Puffers, die Entfernung von Kristallen mit Mutterlauge aus der Suspension, die Zugabe von Wasser zur Lösung der Kristalle und die Rückführung der erhaltenen Pufferlösung zur Absorptionseinheit als kontinuierliches Verfahren durchgeführt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die entfernten Kristalle mit Mutterlauge getrennt werden, die Mutterlauge zum Verdampfer zurückgeführt wird, die Kristalle in Wasser gelöst werden und der erhaltene Puffer zur Absorptionseinheit zurückgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verdampfung in zwei oder mehr Stufen erfolgt, in denen der Dampf aus einer Stufe als Heizmedium in einer nachfolgenden Stufe eingesetzt wird.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von SO_2 enthaltenden Gasen, die Wiedergewinnung von SO_2 mit Hilfe einer Absorptionslösung und die Regenerierung dieser Lösung. Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung von wäßrigen Pufferlösungen als Absorptionsflüssigkeit.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Hauptverfahrenstypen, in denen derartige wäßrige Pufferlösungen verwendet werden, sind:

Verfahrenstyp 1: „Normale Absorptions-Desorptions-Verfahren“, worin die Absorption von SO_2 in Türmen erfolgt, in denen Gas und Flüssigkeitsstrom einander im Gegenstrom passieren und wobei die Flüssigkeit durch Desorption mit Frischdampf in anderen Türmen regeneriert wird, wo ebenfalls im Gegenstrom gearbeitet wird. Es erfolgt nur eine geringe oder keine Änderung hinsichtlich des Volumens des Flüssigkeitsstromes während der Regenerierung.

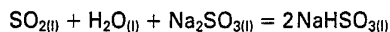
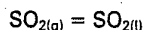
Man erhält konzentriertes SO_2 nach der Kondensation des Dampfes aus dem Dampf- SO_2 -Gemisch, das die Desorptionseinheit verläßt, während der Strom desorbiert Flüssigkeit zurück zum Absorptionsturm für eine neue SO_2 -Absorption geführt wird. Die Desorption kann bei der gleichen Temperatur wie im Absorptionsturm durchgeführt werden oder bei einer höheren Temperatur. Bei diesem Verfahrenstyp zirkulieren nur reine Flüssigkeit und Gas, was den Ablauf vereinfacht.

Verfahrenstyp 2: Die Absorption wird wie bei Typ 1 durchgeführt, jedoch die Regenerierung erfolgt durch Verdampfung, wobei ein Dampf- SO_2 -Gemisch abgetrieben wird, während zu gleicher Zeit die meist basische Pufferkomponente durch Kristallisation ausgefällt wird. Man erhält wie beim Typ 1 konzentriertes SO_2 , während die für die erneute Absorption breite regenerierte Absorptionsflüssigkeit nach Auflösung der Pufferkristalle in Wasser (oder Kondensat) erhalten werden kann.

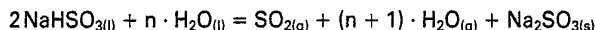
Als Puffer beim Verfahrenstyp 1 können beispielsweise Natriumcitrate verwendet werden (1). Ein charakteristisches Merkmal dieses Verfahrenstyps ist, daß der pH-Wert im Absorber nahezu konstant gehalten werden muß und auf einem relativ niedrigen Spiegel, um die Regenerierung mit Hilfe von regulärem Dampfdesorbieren (Strippen) zu bewirken. Dieser Verfahrenstyp ist insbesondere für Gase geeignet, die einen relativ hohen SO_2 -Gehalt aufweisen, wo der Verbrauch an Desorptionsdampf pro Tonne produziertem SO_2 niedrig genug liegt.

Der gebräuchlichste Puffer, der beim Verfahrenstyp 2 verwendet wird, ist Natriumsulfit, Na_2SO_3 (2). Die bei diesem „Sulfitverfahren“ ablaufenden Reaktionen sind folgende

Absorption:



Regenerierung:



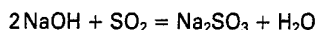
(n = eine große Zahl).

Wegen der Ausfällung von $\text{Na}_2\text{SO}_{3(s)}$ während der Regenerierung wird der pH in der restlichen Flüssigkeit stabilisiert, und dies erleichtert die Verdampfung von SO_2 .

Es sollte festgehalten werden, daß für jedes absorbierte Mol SO_2 zwei Mole HSO_3^- im Sulfidverfahren produziert werden.

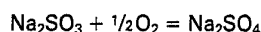
Gegenwärtig ist das Sulfidverfahren das kommerziell am weitesten eingesetzte Verfahren für die Wiedergewinnung von SO_2 aus verdünnten Gasen. Dafür gibt es einige Gründe:

1. Der Verbrauch von Dampf in der Regenerationsstufe pro Tonne hergestelltem SO_2 liegt in einer relativ akzeptablen Größenordnung. Mit der Doppeleffekt-Verdampfung sind annähernd 7 bis 8 Tonnen pro Tonne SO_2 erforderlich, und dies ist insbesondere für Gase mit relativ niedrigem SO_2 -Gehalt vorteilhaft. Im Vergleich mit dem genannten Citratverfahren: dort würden etwa 20 Tonnen Dampf pro Tonne SO_2 benötigt werden für Gase mit 0,25 Mol-% SO_2 , obgleich diese Menge mit Hilfe der Dampfkompression erheblich reduziert werden kann.
2. Die Erfordernisse für eine sehr hohe Reinigungswirksamkeit im Hinblick auf SO_2 können normalerweise befriedigt werden, und führen zu einem relativ hohen pH-Wert in der regenerierten Absorptionslösung. Ein reguläres Absorptions-Desorptionsverfahren, das beispielsweise auf Na-citrat basiert und das bei einem wesentlich niedrigerem pH-Wert arbeiten würde, kann die sehr strengen Reinheitsanforderungen nicht so leicht erfüllen.
3. Das Sulfidverfahren basiert prinzipiell auf sehr einfachen chemischen Reaktionen. Es ist insbesondere deshalb attraktiv, weil es sein eigenes Pufferanion aus dem absorbierten SO_2 erzeugt, wenn eine Na-Base hinzugegeben wird:



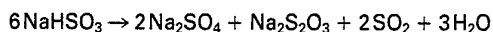
4. Das Sulfidverfahren wurde bereits relativ früh für einen kommerziellen Einsatz entwickelt. Eine solche Verfahrensentwicklung erfordert sehr viel Erfindungskraft. Der Erfolg des Sulfidverfahrens kann dadurch die Forschung nach alternativen Verfahren verzögert haben. Obgleich erfolgreich, so gibt es doch bestimmte Punkte, die die Einrichtung und Arbeitsweise mit dem Sulfidverfahren komplizieren:

a) Wenn das Verfahren für Gase eingesetzt wird, die Sauerstoff enthalten, gehen S_{IV} -Anteile durch Oxidation verloren, z. B.



Das gebildete Na-sulfat muß aus der Lösung entfernt werden, und das verlorengegangene Na-sulfit ersetzt werden. Es ist über beträchtliche Oxidationsverluste berichtet worden, 3–10% an absorbiertem SO_2 . Entsprechende Verluste für das Citratverfahren sind mit weniger als 1 bis 2% beziffert worden.

- b) Die selektive Entfernung von Na-sulfat aus der Verfahrenslauge, beispielsweise durch Fällung, ist eine komplizierte Operation und zusätzlich zum Alkaliverbrauch durch Na_2SO_4 bringt sie auch einen Verlust an Na-sulfit/Na-bisulfit wegen unvollständiger Selektivität mit sich. Für Na_2SO_4 gibt es einen begrenzten Markt, und die Lagerung dieses wasserlöslichen Salzes ist problematisch.
- c) Hohe Konzentrationen von Sulfit-Bisulfit in allen Verfahrensstufen ergeben ein Ansteigen von unerwünschten Disproportionierungsreaktionen wie



und/oder



Ein Mittel zur Reduzierung der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Bildung ist, die Konzentration der Komponente relativ hoch zu halten, jedoch führt dies wieder zu einer gewissen Verringerung der Löslichkeit des Puffers.

- d) Die Absorptionskapazität des Sulfitpuffers ist begrenzt wegen der Beschränkungen im nützlichen pH-Bereich und der Löslichkeit von Na-sulfit und von Na-pyrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). (Na-bisulfit ist in fester Form nicht bekannt, man erhält dafür $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ als ein Anhydrit:

$2\text{NaHSO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$). Unter einem pH-Wert von etwa 5,5 und über einem pH von etwa 6,5 ist der Puffereffekt gering und fällt rapide ab, so daß der akzeptable pH-Bereich für kommerzielle Verfahren etwa im Bereich 5,5 bis 6,5 liegt. Es ist auch darüber berichtet worden, daß höhere pH-Werte als 6,5 schädlich sind, wenn die Gase CO_2 enthalten (CO_2 -Absorption). Dies führt dazu, daß die Absorptionsflüssigkeit zum Absorptionsturm mit einem beträchtlichen Bisulfitgehalt zurückgeführt werden muß.

- e) Die Verdampfung zur Regenerierung der Absorptionslösung ist eine Verfahrensstufe mit besonderen Forderungen. Die Löslichkeit von Na_2SO_3 (und auch von Na_2SO_4 , das in beträchtlicher Konzentration vorhanden ist) fällt mit steigender Temperatur, und daher muß die Temperatur in Wärmeaustauschern in sehr engen Grenzen gehalten werden, weil sich sonst andererseits in den Austauschern Niederschläge bilden werden. Dies erfordert sehr große Wärmeaustauscher und sehr hohe räumliche Zirkulationsraten für die Führung der Aufschlammung durch die Wärmeaustauscher. Als Beispiel wird über eine

Aufschlammzirkulation von $8,64 \text{ m}^2/\text{s} = 31\,100 \text{ m}^3/\text{h}$ berichtet, wenn das Verfahren für die Produktion von 8,7 Tonnen SO_2/h in einer 500 MW kohlegefeuerten Energieerzeugungsanlage ausgelegt wird. Darüber hinaus ist für die Einhaltung begrenzter Zeiträume, in denen das Regeneratorsystem abgeschaltet wird ohne Unterbrechung des Gasreinigungsverfahrens, der Absorber mit großen Lagertanks für zugeführte Produkte und Produktlauge versehen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Reinigung von SO_2 enthaltenden Gasen mittels einer wäßrigen Absorptionslösung und Regenerierung dieser Lösung, bei dem die unerwünschten Eigenschaften des Sulfitverfahrens reduziert oder eliminiert werden, während die erwünschten Eigenschaften gleichzeitig aufrechterhalten werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren des Typs 2 zu entwickeln oder eine Kombination der beiden Verfahren, in denen der Hauptteil des SO_2 durch reguläre Absorption-Desorption (Verfahrenstyp 1) entfernt wird, während die endgültige Entfernung durch Absorptions-Verdampfung (Verfahrenstyp 2) erfolgt.

Erfindungsgemäß wird ein neues Regenerativverfahren zur Verfügung gestellt für die SO_2 -Absorption aus Gasen mittels wäßriger Pufferlösungen, kombiniert mit der SO_2 -Wiedergewinnung aus solchen Lösungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist gekennzeichnet durch die Kombination der Verwendung einer Absorptionslösung, die einen Phosphatpuffer enthält, und Entfernung von SO_2 aus der Absorptionslösung zusammen mit Wasser durch Verdampfung.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren gekennzeichnet durch den Einsatz einer wäßrigen Absorptionslösung, die der Absorptionseinheit zugeführt wird, mit einem pH-Wert von über 6,0, vorzugsweise von über 6,2 und insbesondere von etwa 6,5.

Die erfindungsgemäß verwendete wäßrige Absorptionslösung enthält wenigstens 2,0 Mol Dinatriumhydrogenphosphat pro Liter.

Bevorzugt enthält die Absorptionslösung Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 in einem molaren Verhältnis von 12:1 bis 2:1.

In besonders vorteilhafter Weise erfolgt erfindungsgemäß ein Zusatz von Impfkristallen der Basenform des Puffers zur Absorptionslösung nach der Absorption und während der Verdampfung sowie weiterer Verdampfung der daraus erhaltenen Suspension.

Erfindungsgemäß wird in der Weise gearbeitet, daß die Basenform des Puffers in fester Form während der Verdampfung ausgefällt wird, während gleichzeitig SO_2 verdampft wird, und die ausgefällte Basenform entfernt und wieder für die Absorption verwendet wird.

In vorteilhafter Weise wird erfindungsgemäß die Absorption von SO_2 in einer Absorptionseinheit, die Übertragung der Absorptionslösung zu einem Verdampfer, die Verdampfung von Wasser zusammen mit SO_2 bei gleichzeitiger Fällung der Basenform des verwendeten Puffers, die Entfernung von Kristallen mit Mutterlauge aus der Suspension, die Zugabe von Wasser zur Lösung der Kristalle und die Rückführung der erhaltenen Pufferlösung zur Absorptionseinheit als kontinuierliches Verfahren durchgeführt.

Dabei werden die entfernten Kristalle mit Mutterlauge getrennt, die Mutterlauge zum Verdampfer zurückgeführt, die Kristalle in Wasser gelöst und der erhaltene Puffer zur Absorptionseinheit zurückgeführt.

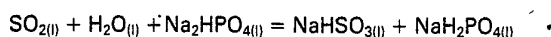
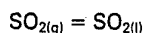
Erfindungsgemäß kann die Verdampfung in zwei oder mehr Stufen erfolgen, in denen der Dampf aus einer Stufe als Heizmedium in einer nachfolgenden Stufe eingesetzt wird.

Gegenüber bekannten Verfahren weist das erfindungsgemäße Verfahren folgende Vorteile auf:

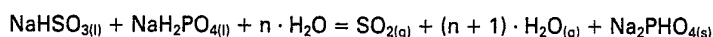
1. Höhere Absorptionskapazität pro Volumeneinheit Flüssigkeit
2. Vollständigere SO_2 -Entfernung aus den Gasen
3. Niedrigerer Energieverbrauch für die SO_2 -Rückgewinnung
4. Wenig problematische Regenerierung der Absorptionsflüssigkeit
5. Geringe Oxidationsverluste.

In einem umfassenden Programm wurden eine Anzahl von Puffersystemen getestet und mit dem Sulfitpuffer verglichen. Es wurde gefunden, daß wäßrige Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4 -Lösungen eine Anzahl wünschenswerter Eigenschaften in einem überraschend hohen Grad vereinigen. Die Erfindung arbeitet mit den folgenden Reaktionen:

Absorption:



Regenerierung:



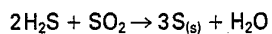
(n = große Zahl)

Wie aus der Reaktionsgleichung der Regenerierung ersichtlich, spielt das Phosphatsystem hier die Rolle eines Puffers innerhalb des Verfahrenstyps 2 und könnte entweder allein oder in Kombination mit z.B. dem oben beschriebenen Verfahrenstyp 1 eingesetzt werden. Beim Verfahrenstyp 1 wurde Na-phosphat als ein ungeeigneter Puffer festgestellt, da es den pH bei dem erforderlichen relativ niedrigen pH-Spiegel nicht stabilisieren kann. Im voraus scheint es auch gute Gründe dafür zu geben,

zahlreiche Probleme mit Na-Phosphatpuffern zu befürchten, wenn diese beim Verfahrenstyp 2 eingesetzt werden. Bei den obigen Reaktionsgleichungen wird angenommen, daß Na_2HPO_4 das Puffersalz ist, das während der Verdampfung ausgefällt wird. Das ist nicht offensichtlich, weil wir es hier mit sehr konzentrierten und nicht-idealen Salzlösungen zu tun haben. Somit kann die Konzentration von NaH_2PO_4 schon in der SO_2 -Absorptionsphase sehr hoch werden, beispielsweise 2,5M, verglichen mit 1,5M für Na_2HPO_4 , wenn ein 3,0M Na_2HPO_4 + 1,0M NaH_2PO_4 -Puffer verwendet wird, um 1,5M SO_2 zu absorbieren (Beispiel 1 und 3, unten). Man kann befürchten, daß sich diese Situation verschlimmert, wenn sich die Lösung während der Verdampfung weiter aufkonzentriert. Wenn NaH_2PO_4 ausgefällt wird, wird der pH ansteigen und die SO_2 -Verdampfung sollte dann gehemmt sein.

Somit sind die zusammentreffenden chemischen Bedingungen, wenn ein Phosphatpuffer beim Verfahrenstyp 2 verwendet wird, am Anfang noch unklar. Das könnte dazu beigetragen haben, daß andere Fachleute von einem durchgehenden Einsatz des Phosphatsystems als Puffer im Verfahrenstyp 2 abgehalten wurden. Ein anderer Grund kann mit den scheinbar negativen Testergebnissen zusammenhängen: Wenn der gemessene SO_2 -Partialdruck gegen die SO_2 -Konzentration in der Lösung aufgetragen wird, tendiert die Kurve für Phosphatpuffer wesentlich unter die des Sulfitpuffers zu fallen. Das kann als Anzeichen dafür angesehen werden, daß die SO_2 -Verdampfung aus dem Phosphatpuffersystem wesentlich mehr Energie benötigt, was diesen Puffer umgehend als relevanten Konkurrenten ausschließen würde.

Die Verwendung von Na-phosphat als Puffer für die SO_2 -Absorption ist aus der Literatur bekannt (3). Allerdings ist in dem hier beschriebenen Phosphatverfahren der Regenerierungsablauf vollständig unterschiedlich: Zu der SO_2 -beladenen Lösung wird H_2S zugegeben, so daß der Reaktionsablauf ist:



Somit fällt bei dem Verfahren elementarer Schwefel und nicht SO_2 an, wie bei der vorliegenden Erfindung. Darüber hinaus werden bei dem bekannten Verfahren relativ verdünnte Natriumphosphatlösungen eingesetzt (etwa 10 Ma.-%), und die SO_2 -Aufnahme im Absorptionsteil beträgt im typischen Fall 4–7 g/l oder etwa $1/10$ oder weniger von der Beladung entsprechend der vorliegenden Erfindung.

Der Startpuffer kann erfindungsgemäß eine reine Na_2HPO_4 -Lösung mit einer Konzentration von vorzugsweise über 1,0 Mol/l sein. Allerdings wurde gefunden, daß es vorteilhaft ist, ein Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4 -Gemisch mit einem molaren Verhältnis im Bereich von 30:1 bis 1:1, vorzugsweise von 12:1 bis 2:1 einzusetzen. Dadurch wird die Pufferkurve abgeflacht, so daß unerwünscht hohe pH-Werte für Puffer mit niedrigem SO_2 -Gehalt vermieden werden. Im Prinzip kann das gesamte SO_2 aus der Lösung während der Regenerierung entfernt werden. Wie bereits ausgeführt, gibt es diese Möglichkeit mit dem Sulfitpuffer nicht.

Bei den Untersuchungen als sehr wichtig gefunden wurde die vergleichsweise höhere Absorptionskapazität (in kmol pro m^3 Pufferlösung) und der niedrigere spezifische Dampfverbrauch (in Tonnen Dampf pro Tonne absorbiertes SO_2), der im Vergleich mit dem Sulfitpuffer erreicht werden kann. Insbesondere bei Gasen mit einem relativ hohen SO_2 -Gehalt kann sehr viel gewonnen werden im Vergleich mit dem Sulfitverfahren, da der Dampfverbrauch auf die Hälfte der Menge oder weniger reduziert werden kann. Gleichzeitig erreicht man beträchtliche Einsparungen in Form von Verkleinerungen der Anlagen.

Es wurde auch gefunden, daß der SO_2 -Gehalt im gereinigten Gas leichter auf Werte verringert werden kann, die wesentlich unter den strengsten Anforderungen liegen. Die Phosphatpufferlösung ist überraschend leichter von SO_2 während der Verdampfung — Kristallisation bei Normaldruck zu befreien als der Sulfitpuffer, abgesehen von einer wesentlich niedrigeren SO_2 -Partialdruckkurve bei Absorberbedingungen.

Die Oxidationsverluste wurden überraschenderweise als unbedeutend gefunden im Vergleich mit dem Sulfitverfahren. Mit dem viel geringeren Gesamtkonzentrationspiegel an S_{IV} -Verbindungen in der Flüssigkeit in allen Verfahrensstufen, wurden die Disproportionierungsreaktionen effektiver eingeschränkt im Vergleich mit dem Sulfitverfahren, wo solche Konzentrationen im Verfahren durchgehend hoch sind.

Anders als Na_2SO_3 haben Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 positive Temperaturkoeffizienten für ihre Löslichkeiten, wenigstens bis zu etwa 95°C. Solange die Regeneration bei Temperaturen um oder unter etwa 95°C durchgeführt wird, gibt es kein Risiko der Bildung eines Niederschlages der Puffersalze in den Wärmeaustauschern der Verdampfer, wie das weiter oben für das Sulfitverfahren ausgeführt wurde. Darüber hinaus kann die Konzentration von Na_2SO_4 in der zirkulierenden Verfahrensflüssigkeit sehr niedrig gehalten werden, da die Oxidationsverluste geringfügig sind. Dadurch erreicht die Flüssigkeit die Sättigungskonzentration von Na_2SO_4 bis nahe zum Ende der Verdampfung nicht. Die Löslichkeit von Na_2SO_4 weist einen negativen Temperaturkoeffizienten auf, und die Endverdampfung muß somit wahrscheinlich mit einem geringen Temperaturabfall im Wärmeaustauscher des Verdampfers durchgeführt werden. Dies ist ein Nachteil, der allerdings dadurch relativiert wird, da er nur nahe zum Ende der Verdampfung auftritt. Insgesamt bedeutet das, daß eine wesentlich kompaktere und billigere Anlage eingesetzt werden kann und wesentlich weniger Förderenergie erforderlich ist.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Erläuterung der Erfindung durch Versuchsergebnisse

A. Hohe Puffer- und Absorptionskapazitäten für SO_2

Ein guter Puffer sollte eine hohe Pufferkapazität für SO_2 haben, widerspiegelt durch eine geringe Neigung der Pufferkurve (geringe pH-Änderung) über einen weiten SO_2 -Konzentrationsbereich.

Figur 1 zeigt Pufferkurven bei 55°C für (1) 3M Na_2HPO_4 , (2) 3M Na_2HPO_4 + 0,5M NaH_2PO_4 , (3) 3M Na_2HPO_4 + 1,0M NaH_2PO_4 und (4) 1,70M Na_2SO_3 , alle mit SO_2 beladen. Die Abszisse ist die SO_2 -Konzentration in Mol/l und die Ordinate ist der pH-Wert. Es wurde gefunden, daß der pH in derartigen Lösungen ziemlich schwierig zu messen ist, und die Kurven sollten daher in erster Linie zum Vergleich der unterschiedlichen Puffer verwendet werden. Es ist eindrucksvoll, wie der Phosphatpuffer eine relativ hohe Pufferkapazität über einen weiten Bereich der SO_2 -Konzentrationen aufrechterhält. Aus der folgenden Figur 1 kann also geschlossen werden:

- Das Sulfitssystem ist ein schwacher Puffer oberhalb eines pH von etwa 6,6 und unterhalb eines pH von etwa 5,5. Dies steht im Einklang mit der obigen Diskussion.
- Die drei Pufferkurven des Phosphatsystems demonstrieren die große Flexibilität dieses Systems. Durch Zusatz von einigem NaH_2PO_4 zum Na_2HPO_4 -Puffer werden ungünstige hohe pH-Werte für niedrige SO_2 -Konzentrationen vermieden. Es wurde gefunden, daß derartige Puffer leichter von SO_2 während der Verdampfung befreit werden können.
- Die Konzentrationen der als Beispiele in Fig. 1 eingesetzten Puffer sind in etwa so hoch wie möglich, um kommerziellen technischen Anlagen angepaßt zu sein, wo eine Ausfällung im Absorber wegen einer Übersättigung vermieden werden muß. Fig. 2 erläutert experimentelle Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtskurven für SO_2 in (1) 3,00 M Na_2HPO_4 + 1,00 M NaH_2PO_4 -Puffer und in (2) 1,70 M Na_2SO_4 -Puffer bei 55°C. Auf der Abszisse ist die SO_2 -Konzentration in Mol pro Liter abgetragen und auf der Ordinate der SO_2 -Partialdruck in bar. Diese Messungen wurden in einer Apparatur durchgeführt, die im Abschnitt C unten beschrieben ist. Stickstoff wurde bei diesen Messungen für den Gaskreislauf verwendet, der mit der SO_2 -beladenen Lösung im Gleichgewicht steht. Die Linien sind bei den niederen Partialdrücken gestrichelt, wo die Messungen weniger genau sind. Fig. 2 zeigt, daß der Phosphatpuffer die höhere Absorptionskapazität für SO_2 hat, was durch die folgenden, aus Fig. 2 entnommenen Werte, weiter unterstrichen wird.

Partialdruck beim Gleichgewicht $P_{\text{SO}_2}^+$ (bar)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
Puffer		<u>C_{SO_2} (Mol/l)</u>	
Phosphat	1,93	1,23	0,60
Sulfit	1,32	0,74	0,27
Verhältnis Phosphat/Sulfit	1,46	1,66	2,22

Über den hoch relevanten Partialdruckbereich 10^{-2} bis 10^{-4} bar hinaus hat der Phosphatpuffer entsprechend eine Fähigkeit, 1,46- bis 2,22mal mehr SO_2 pro Volumeneinheit zu binden als der getestete Sulfitpuffer. Zusammen mit den berichteten Beobachtungen in einem folgenden Abschnitt, daß der Phosphatpuffer auch leichter von SO_2 befreit wird als der Sulfitpuffer nach der Verdampfung, ist die effektive Absorptionskapazität für den Phosphatpuffer vermutlich noch höher als durch diese Abbildungen gezeigt.

Die in den Absorber im vorliegenden Verfahren eingespeiste Lösung sollte geeigneterweise einen pH über 5,5 haben, üblicherweise über 6,5. Die Lösung sollte geeigneterweise wenigstens 1,0 Mol enthalten, vorzugsweise etwa 2 Mole und insbesondere über 2,5 Mole pro Liter eines Dialkalihydrogenphosphat, insbesondere Dinatriumhydrogenphosphat.

B. Geringer Dampfverbrauch und vollständige Absorption

α. Diskontinuierliche Verfahrensweise

Mit SO_2 in bekannten Konzentrationen beladene Pufferlösungen wurden verdampft durch Erhitzen bei Normaldruck in einem 5-Liter-Glasbehälter, der mit 4 Zwischenwänden, einem Rührer und einem eingetauchten elektrischen Heizelement in Form einer Spirale ausgerüstet war. Der aufsteigende Dampf wurde durch einen Kühler für die Kondensation des Dampfes geführt und dann zusammen mit dem Kondensat in ein Auffanggefäß, das eine wäßrige H_2O_2 -Lösung enthielt, in der alles SO_2 zu Schwefelsäure oxidiert wurde, die dann quantitativ durch Titration mit Standard-NaOH bestimmt wurde. Nach der üblichen Rohrleitung aus dem Kühler waren über Glashähne drei Auffangbehälter parallel zueinander angeordnet. Das gestattete einen durchgehenden Verdampfungsbetrieb durch Umschalten von einem Auffanggefäß auf das andere, ohne daß das Verfahren etwa alle 8 Minuten unterbrochen werden mußte.

Die Versuche wurden beendet, als die Suspensionsoberfläche so weit gefallen war, daß sie nahe der Obergrenze des Heizelementes lag, um ein Freilegen des letzteren zu vermeiden (Überhitzen).

Die SO_2 -Konzentration in der Pufferlösung wurde iodometrisch bestimmt. Die Menge an verdampftem H_2O + SO_2 wurde durch Wägung bestimmt. Die Dichte der Lösung wurde durch Wägen bekannter Volumina bestimmt. Nach Beendigung der Verdampfung wurden die im Gefäß gebildeten Kristalle zuerst durch Zusatz von Wasser gelöst, und im Anschluß daran wurde die Lösung auf das Ausgangsvolumen verdünnt, bevor SO_2 -Gehalt, Dichte und pH gemessen wurden. Man erhielt die folgenden Ergebnisse:

Beispiel 1:

Ausgangslösung

3 000 ml
3 M Na_2HPO_4
1 M NaH_2PO_4
1,54 M SO_2
 $\rho = 1,43 \text{ g/ml}$
 $\text{pH} = 5,15$

Probe Nr.	1	2	3	4	5	6	7	
H ₂ O + SO ₂ verdampft (g)	110,6	111,9	114,9	115,1	113,5	115,5	113,1	
SO ₂ verdampft (g)	6,39	6,65	6,74	6,93	6,90	7,23	7,24	
$S = \left(\frac{\text{g H}_2\text{O verdampft}}{\text{g SO}_2 \text{ verdampft}} \right)$	16,3	15,8	16,0	15,6	15,4	15,0	14,6	
Fortsetzung	8	9	10	11	12	13	14 ¹⁾	15
	115,2	112,0	114,4	112,8	112,0	109,9	112,0	109,3
	7,54	7,60	7,93	8,13	8,35	8,47	8,92	9,20
	14,3	13,7	13,5	12,9	12,4	12,0	11,6	10,9

Fortsetzung	16	17	18	19 ²⁾
	114,3	113,5	120	12,2
	10,61	12,05	14,94	1,66
	9,8	8,4	7,0	6,3

¹⁾ Kristallisation begann 110 Minuten nach dem Start. Es wurde keine Verkrustung des Heizelementes beobachtet.

²⁾ Aufheizen wurde nach Probe Nr. 18 beendet.

Massenbilanzen:

Gesamtmasse einschließlich Behälter:	vor Verdampfung	8 785 g
	nach Verdampfung	6 721 g

Differenz = verdampftes SO₂ + H₂O: 2 064 g
 Summe aller Proben von verdampftem SO₂ + H₂O: 2 051,9 g
 (Die Fehlmenge liegt innerhalb des vertretbaren analytischen Fehlers).

SO ₂ beim Beginn 1,54 · 3 · 64,1	=	296,1 g
Summe SO ₂ aller Proben	(a)	153,5 g
verbliebenes SO ₂ nach Verdampfung	(b)	141,4 g

Summe (a) + (b) 294,9 g
 (Die Fehlmenge liegt innerhalb eines vertretbaren analytischen Fehlers)

pH in der Restlösung nach Verdünnung, wie erläutert	5,83 (55 °C)
Dichte derselben Lösung	1,40 g/ml
SO ₂ -Konzentration in derselben Lösung	0,72 M

Vergleichsbeispiel

Ausgangslösung

3 000 ml
 1,70 M Na₂SO₃
 1,23 M SO₂
 $\rho = 1,19$
 $\text{pH} = 5,40$

Probe Nr.	1	2	3	4	5	6	7
H ₂ O + SO ₂ verdampft (g)	107,4	109,3	126,1	110,4	122,8	113,5	121,1
SO ₂ verdampft (g)	2,19	2,56	2,96	2,64	2,99	2,80	3,08
$S \left(\frac{\text{g H}_2\text{O verdampft}}{\text{g SO}_2 \text{ verdampft}} \right)$	48,0	41,7	41,6	40,8	40,1	39,5	38,4
Fortsetzung	8	9	10	11	12	13	14
	115,7	118,5	113,1	118,3	112,7	116,8	113,2
	3,00	3,16	3,08	3,37	3,58	4,49	5,43
	37,6	36,5	35,7	34,1	30,5	25,0	19,8
Fortsetzung	15	16	17				
	116,7	114,0	119,6				
	7,13	8,65	11,26				
	15,4	12,1	9,6				

¹⁾ Kristallisation begann 80–85 Minuten nach dem Start. Es wurde beobachtet, daß sich die Kristalle auf dem Heizelement bildeten.

Massenbilanzen:

Gesamtmasse einschließlich Behälter:	vorher	8 055 g
	nachher	6 065 g
	Differenz	1 990 g
Masse aller Proben		1 969,3 g

(Differenz liegt innerhalb eines vertretbaren analytischen Fehlers).

SO ₂ beim Beginn 1,23 · 3 · 64,1	=	236,5 g
Summe SO ₂ in allen Proben	(a)	72,4 g
verbliebenes SO ₂ nach Verdampfung	(b)	155,1 g

Summe (a) + (b) 227,5 g
 Verlust an SO₂: 236,5–227,5 = 9,0 g

Ein Teil dieses Verlustes kann durch den SO₂-Gasaustritt beim Öffnen des Behälters nach der Verdampfung erklärt werden.

pH in der Restlösung nach Verdünnung, wie erläutert	5,94 (55 °C)
Dichte derselben	$\rho = 1,18 \text{ g/ml}$
SO ₂ -Konzentration in derselben	0,80 M

Schlußfolgerungen:

Die Ergebnisse bei den Versuchen der diskontinuierlichen Verdampfung gestatten die folgenden Schlußfolgerungen, bezogen auf die Versuchsbedingungen:

- Der Energie-(Dampf-) Verbrauch für die Abtreibung des SO_2 aus klaren Phosphatpufferlösungen beträgt etwa $\frac{1}{3}$ des Verbrauchs für klare Sulfidlösungen. Das ist überraschend, da man aus den Daten des SO_2 -Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichts bei 55°C eher erwarten konnte, daß der Phosphatpuffer etwa das zweifache an Energie des Sulfidpuffers benötigen würde (Fig. 2).
- Wenn die Kristallisation einsetzt, fällt der Dampfverbrauch bei beiden Puffern.
- Verdampfung mit Kristallisation ist mit dem Sulfidpuffer problematisch wegen dessen Tendenz, auf dem Heizelement Niederschläge zu bilden. Dieses Problem wurde beim Phosphatpuffer nicht gesehen.

 β Halbkontinuierliche Verfahrensweise

Eine SO_2 enthaltende Pufferlösung wurde mittels einer Förderpumpe in einen 500-ml-Glaskolben befördert, der als Siedegefäß diente, und von außen zur Verdampfung eines SO_2 -Dampfgemisches bei Normaldruck erhitzt, unter gleichzeitiger Kristallisation der basischen Pufferkomponente Na_2HPO_4 . Die Versuche wurden halbkontinuierlich durchgeführt, indem die Kristalle mit der Mutterlauge sich im Siedegefäß sammeln konnten. Das verdampfte Gasgemisch wurde zuerst durch einen Kühler für die Kondensation von Dampf geführt und anschließend zusammen mit dem Kondensat in eine wäßrige H_2O_2 -Lösung, in der das gesamte SO_2 zu Schwefelsäure oxidiert wurde, die dann quantitativ durch Titration mit Normal- NaOH bestimmt wurde. Der Verdampfung folgte ein sehr schnelles Ersetzen des H_2O_2 -Gefäßes alle 30 Minuten.

Vor dem Anlassen der Pumpe wurde das Siedegefäß mit einem SO_2 -freien Puffer beschickt, der eingedampft wurde. Die Versuche wurden beendet, als der Rührer nicht mehr einwandfrei laufen konnte, weil zu viel und eine zu dicke Aufschlammung vorlag.

Die SO_2 -Konzentration in der eingespeisten Flüssigkeit wurden iodometrisch bestimmt und das gesamte aufgegebene Flüssigkeitsvolumen wurde durch Wägen des Behälters mit eingespeister Flüssigkeit bestimmt, vor und nach dem Versuch sowie durch Dichtemessungen.

Der SO_2 -Gehalt der im Siedegefäß verbliebenen Aufschlammung, nachdem der Versuch beendet war, wurde iodometrisch nach Zugabe von Wasser und Auflösen der Kristallmasse bis zu einem bekannten Volumen bestimmt.

Die Zuführung von der Pumpe wurde mit einem Rotameter gesteuert, das mit reinem Wasser geeicht worden war. Wegen der Abweichungen bei der spezifischen Dichte und der Viskosität zwischen Wasser und den Pufferlösungen, sollten die festgestellten Zuführungsraten nur als Anhaltspunkte betrachtet werden.

Beispiel 2**Ausgangslösung**

250 ml
1,4 M NaH_2PO_4
1,4 M Na_2HPO_4

Zu der Ausgangslösung wurden 20 ml Wasser gegeben, und die erhaltene Lösung wurde eingedampft bis sich Kristalle zu bilden begannen. Dann wurden 15 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hinzugesetzt, und die Pumpe wurde angelassen.

zugeführte Lösung

3 M Na_2HPO_4
1 M NaH_2PO_4
1,50 M SO_2
 $\text{pH} = 5,10^2$
 $\rho = 1,428 \text{ g/ml}$

Probe Nr.	1	2	3 ¹⁾	4	5	6	7 ²⁾	8	9 ³⁾
Zuführ.-rate, annäh. (ml/min)	5,0	2,2	3,0	6,5	5,0	3,0	3,0	5,0	5,0
$\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ verdampft (g)	125,8	123,6	115,6	101,6	122,9	120,0	118,9	106,6	33,4
SO_2 verdampft (g)	4,2	11,45	13,3	8,3	10,3	11,94	12,70	10,94	3,61
$S \left(\frac{\text{g H}_2\text{O verd.}}{\text{g SO}_2 \text{ verd.}} \right)$	28,9	9,78	7,70	11,2	10,91	9,05	8,36	8,95	8,25

¹⁾ Die Zuführungsrate wurde von 3 auf 7 ml/min in den letzten 10 Minuten dieses Probezeitraumes erhöht, um die Dichte der Aufschlammung zu verringern

²⁾ Die Zuführungsrate wurde von 3,0 auf 5,0 ml/min in den letzten 15 Minuten erhöht

³⁾ Die Zuführung wurde nach 5 Minuten beendet und die Probe damit beendet.

Bemerkungen zum Beispiel 2**Materialbilanz:**

gesamter zugeführter SO_2 -Puffer:

1,151 l

Gesamtmenge SO_2 in der Zuführung:

$1,151 \cdot 1,50 \cdot 64,1 = 110,67 \text{ g}$

Gesamtmenge verdampftes SO_2 (Proben 1–9):

86,74 g

berechnete Menge SO_2 , im Verdampfer geblieben:

23,76 g

gefundene Menge SO_2 (Analyse), im Verdampfer geblieben

25,3 g

(Differenz liegt innerhalb eines vertretbaren analytischen Fehlers)

Rest an SO_2 , gefunden als äquivalente Konzentration in der zugeführten Flüssigkeit = „regenerierte“ Pufferlösung: 25,3/

$1,151 \cdot 64,1 = 0,34 \text{ M}$ entsprechender pH nach Fig. 1 bei 55°C : etwa 6,35

Der Dampfverbrauch $S = 8-9$ Tonnen pro Tonne SO_2 kann mit Hilfe der Doppeleffektverdampfung vermutlich auf $S = 5-6$ Tonnen pro Tonne SO_2 abgesenkt werden. Dies ist mit den 7-8 Tonnen pro Tonne SO_2 vergleichbar, über die zum Sulfidverfahren oben berichtet wurde.

Die Interpolation der Werte zum Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht in Fig. 2 ergibt die folgenden SO_2 -Partialdrücke beim Gleichgewicht, $p^+_{\text{SO}_2}$:

C_{SO_2} Mol/l	$p^+_{\text{SO}_2}$ (bar), 55°C
0,36	< 0,00004
1,50	0,0024

Die Absorptionseinheit wird oftmals bei etwa 55°C betrieben. Aus diesen Gleichgewichtsdrücken kann geschlossen werden, daß 1,50 M SO_2 in der Pufferlösung mit relativ niedrigen Partialdrücken von SO_2 im Beschickungsgas erhalten werden kann, und daß es noch mit 0,34 M SO_2 in der Beschickungslösung zum Absorber möglich sein kann, eine überraschend vollständige SO_2 -Absorption zu erhalten.

Der Restgehalt an SO_2 in der Flüssigkeit nach der Verdampfung kann vermutlich auf einen beträchtlich niedrigeren Wert als den hier gefundenen Wert 0,34 M herabgesetzt werden, wenn ein richtiger kontinuierlicher Kristallisator verwendet wird. Das würde eine noch vollständigere Absorption ermöglichen.

Vergleichsbeispiel

Ausgangslösung im Verdampfer

0,25 l
1,33 M Na_2SO_3

74,02 g H_2O wurden verdampft, und die Dosierpumpe wurde angeschaltet bevor irgendwelche Kristalle ausfallen konnten.

Zuführungslösung

1,70 M Na_2SO_3
1,25 M SO_2
 $\rho = 1,21$ g/ml
 $\text{pH} = 5,38$

Probe Nr.	1 ¹⁾	2	3	4	5	6 ²⁾	7	8	9 ³⁾
Zuführ.-rate, etwa (ml/min)	6,5	7,0	7,0	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verdampft (g)	129,5	139,7	139,9	141,0	145,4	144,8	145,2	147,6	132,2
SO_2 verdampft (g)	0,22	1,71	4,49	7,07	9,33	10,48	11,05	11,57	10,84
S (g H_2O /g SO_2)	588	80,7	30,2	18,9	14,6	12,8	12,1	11,8	11,2

¹⁾ Kristallisation beginnt nach 10 Minuten

²⁾ stark gelbe Farbe der Suspension

³⁾ Die Dosierpumpe stoppte nach 15 Minuten. Starkes Sieden. Heizelement nach 25 Minuten ausgeschaltet.

Zum Schluß war die Suspension außerordentlich viskos und besaß ein Gesamtvolumen von etwa 0,5 l. Die Kristalle wurden durch Zugabe von Wasser bis auf ein Volumen von 2 l gelöst. Der in der erhaltenen Lösung gemessene pH-Wert betrug 6,45 (55°C).

Weitere Daten für die Versuche waren die folgenden:

verdampftes SO_2 der Proben 1-9: 66,76 g = 1,04 Mol

Gesamtmasse der Zuführung = 1730 g

Volumen der Zuführung $1,730/1,21 = 1,430$ l

Mit der Zuführung eingebrachtes SO_2 $1,43 \cdot 1,25 = 1,79$ Mol

mit der Zuführung eingebrachtes Na_2SO_3 $1,43 \cdot 1,70 = 2,43$ Mol

Na_2SO_3 in der Ausgangslösung $1,33 \cdot 0,25 = 0,33$ Mol

$\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHSO}_3$ im Verdampfer als Rest verblieben 3,43 Mol

SO_2 im Verdampfer verblieben als äquivalente Konzentration im regenerierten Puffer

$(3,43 - [2,43 + 0,33])/1,430 = 0,47$ Mol

S-Gleichgewicht:

Berechnet aus hinzugegebenem S-enthaltendem Material (SO_2 und Na_2SO_3):

$1,79 + 2,43 + 0,33 = 4,55$ Mol

Berechnet auf der Basis von verdampftem SO_2 und dem Rest an S-enthaltendem Material im Verdampfer

$1,04 + 3,43 = 4,47$ Mol

Die Differenz liegt innerhalb eines vertretbaren Analysenfehlers.

Die hohen Werte für den anfänglichen spezifischen Dampfverbrauch entstehen durch den hohen pH-Wert in der Ausgangslösung. Vermutlich nahe an stabile Bedingungen mit $S = 11-12$ g/g wurden bis zur Probe Nr. 7 nicht erreicht.

Die pH-Werte der Ausgangslösung und der regenerierten Lösung sind in guter Übereinstimmung mit dem obigen Hinweis auf kommerzielle Anlagen. Dies gilt auch für die Konzentrationen von Na_2SO_3 und SO_2 .

Die Interpolation der Werte für das Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht von SO_2 bei 55°C in Fig. 2 ergibt die folgenden SO_2 -Gleichgewichts-Partialdrücke

$p^+_{\text{SO}_2}$:

C_{SO_2} Mol/l	$p^+_{\text{SO}_2}$ (bar), 55°C
0,47	0,00038
1,25	0,0066

Die Absorptionseinheit wird oftmals bei etwa 55°C betrieben. Aus diesen Werten ist dann abzuleiten, daß 1,25 M SO₂ im beladenen Puffer einen ziemlich hohen SO₂-Partialdruck im zugeführten Gas erfordert. Auch der Partialdruck von 0,00038 bar im regenerierten Puffer liegt gut über der deutschen Norm für die Reinigung von 0,00014 bar für große Siedebehälter.

Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse zeigen wesentlich niedrigere S-Werte für den Sulfatpuffer als für den Sulfidpuffer: 8–9 vergleichsweise zu 11–12 Tonnen Dampf/Tonne SO₂. Dies steht im Gegensatz zu den sehr viel höheren SO₂-Partialdrücken des Sulfidpuffers bei 55°C. Somit zeigen diese Versuche, daß SO₂ überraschend leichter aus dem Phosphatpuffer freigesetzt wird als aus dem Sulfidpuffer beim Sieden unter Normaldruck.

Bei 55°C beträgt der SO₂-Partialdruck im regenerierten Phosphatpuffer nur etwa 1/10 des Partialdruckes von SO₂ im regenerierten Sulfidpuffer. Dies macht das Phosphatsystem besser geeignet als das Sulfidsystem, wenn ein extrem niedriger Restgehalt an SO₂ im gereinigten Gas erforderlich ist.

C. Niedrige Oxidationsverluste

Ein Gaskreislauf, wie er in Fig. 3 erläutert ist, besteht aus einer Gaswaschflasche A, einer Teflon-Membranpumpe B, einer Gasabsorptionsflasche C und einem Glasrohr D. Der Zirkulationskreislauf wurde an einen sauerstoffgefüllten Glaszylinder E über ein Reduktionsventil F angeschlossen, um einen konstanten Förderdruck zu gewährleisten. Vor dem Versuch wurde der Zirkulationskreislauf mit Sauerstoff gefüllt, und in die Gaswaschflasche A wurde bekanntes Volumen Pufferlösung, die mit SO₂ beladen war, eingebracht.

Durch Einstellen des Dreiwegehahns H konnte der Gasfluß gerichtet werden durch entweder (a) das Rohr D und die Gaswaschflasche A oder (b) das Rohr D und die Absorptionsflasche C.

Der Oxidationsversuch wurde durch Anlassen der Pumpe B gestartet, um das Sauerstoffgas durch den Puffer in Flasche A zu leiten. Der Versuch wurde durch Abschalten der Pumpe beendet. Der SO₂-Gehalt der Absorptionsflasche A wurde iodometrisch vor und nach dem Versuch bestimmt. Der SO₂-Gehalt in der Gasphase im Gaszirkulationskreislauf mit bekannten Volumen wurde nach dem Versuch durch Normalbasentitration nach Absorption in einer wäßrigen H₂O₂-Lösung in der Flasche C bestimmt. Die gesamte Apparatur wurde bei konstanter Temperatur gehalten.

Für jeden Versuch wurden 100 ml Pufferlösung verwendet. Alle Versuche wurden bei 60°C und 1 atm Gesamtdruck durchgeführt.

Die Oxidationsverluste wurden nach folgender Formel berechnet:

$$\% \text{ oxidiert} = \frac{\eta^{\circ}_{\text{Anf}} - (\eta^{\circ}_{\text{Ende}} + \eta_{\text{Gas}})}{\eta_{\text{SO}_2, \text{Anf}}} \cdot 100$$

worin $\eta^{\circ}_{\text{Anf}}$ = Gesamtzahl Mole an S^{IV}-Verbindungen (Na₂SO₃, NaHSO₃ und SO₂) im Puffer bei Beginn

$\eta^{\circ}_{\text{Ende}}$ = dto. nach Oxidation

η_{Gas} = Anzahl Mole an SO₂, das im Gasvolumen nach Oxidation vorhanden ist

$\eta_{\text{SO}_2, \text{Anf}}$ = Anzahl Mole SO₂, die dem Puffer vor Beginn zugesetzt wurden.

Man erhielt die folgenden Ergebnisse:

Oxidationszeit, Min.	30	60
Oxidationsverlust %:		
Phosphatpuffer	0,9	0,9
Sulfidpuffer	8,7	23,1

Die Pufferzusammensetzung bei Beginn war:

Phosphatpuffer 3,00 M Na₂HPO₄ + 1,00 M NaH₂PO₄ + 0,50 M Na₂SO₄ + 1,50 M SO₂; pH 5,20

Sulfidpuffer 1,70 M Na₂SO₃ + 0,50 M Na₂SO₄ + 1,22 M SO₂; pH 5,30

Die Oxidation ist beim Sulfidsystem als sehr wesentlich anzusehen, wogegen die Oxidation beim Phosphatsystem so gering ist, daß sie als nicht signifikant zu betrachten ist. Dies wird durch die folgenden Beobachtungen unterstützt:

Durch Schließen des Ventils F während des Oxidationsversuches kann die Sauerstoffaufnahme durch den Puffer in Flasche A infolge Oxidation visuell verfolgt werden, indem die Bewegung des Flüssigkeitsspiegels im Manometer G beobachtet wird. Beim Sulfidsystem bewegt sich der Spiegel ziemlich schnell. Beim Phosphatsystem gab es keine beobachtbare Veränderung des Spiegels nach 5 Minuten. Dies zeigt, daß nur beim Sulfidsystem eine signifikante Oxidation auftritt.

Literatur

- (1) Erga, O.
SO₂-Wiedergewinnung durch Waschen mit Natriumcitratlösung, Chem. Eng. Sci. **35**, 162–169 (1980);
- (2) Nato CCMS-Studie
Phase 1.2. Lagebericht über das Entschwefelungsverfahren von Abgas durch Natriumsulfidwäsche, März 1978. Pedco Environmental, Cincinnati, Ohio
Vertrag Nr. 68–01–4147
- (3) Eldring, A. K.
Das Stauffer SO₂-Beseitigungssystem
In: I. Chem. E. (London) Symposium Nr. 57
„Die Regelung von Schwefel- und anderen Gasemissionen“, Salford, April 1979, S. 11–120

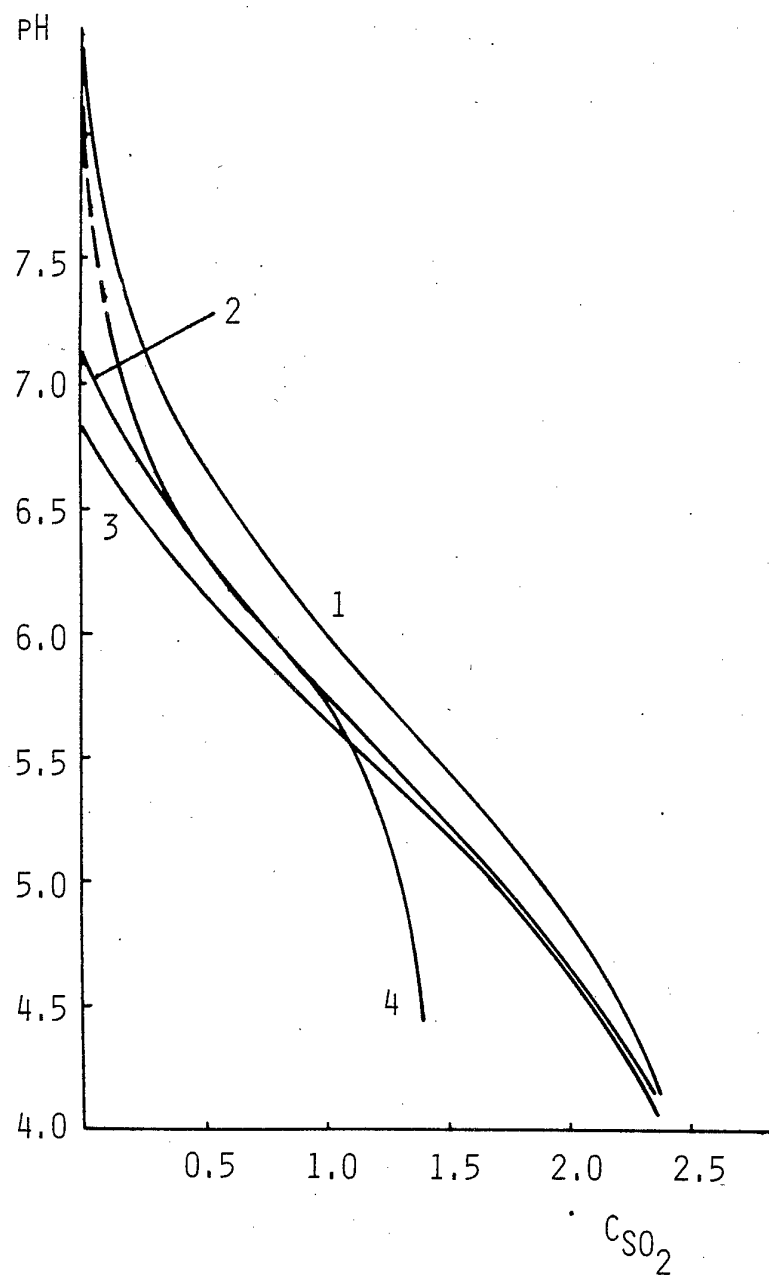


FIG. 1

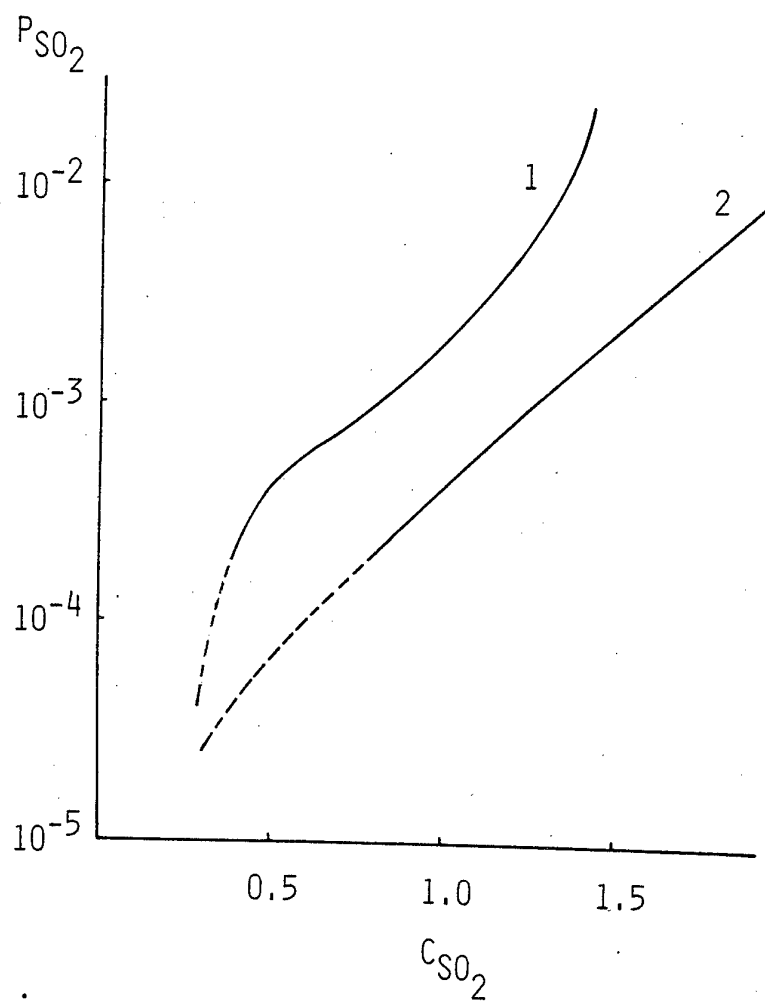


FIG. 2

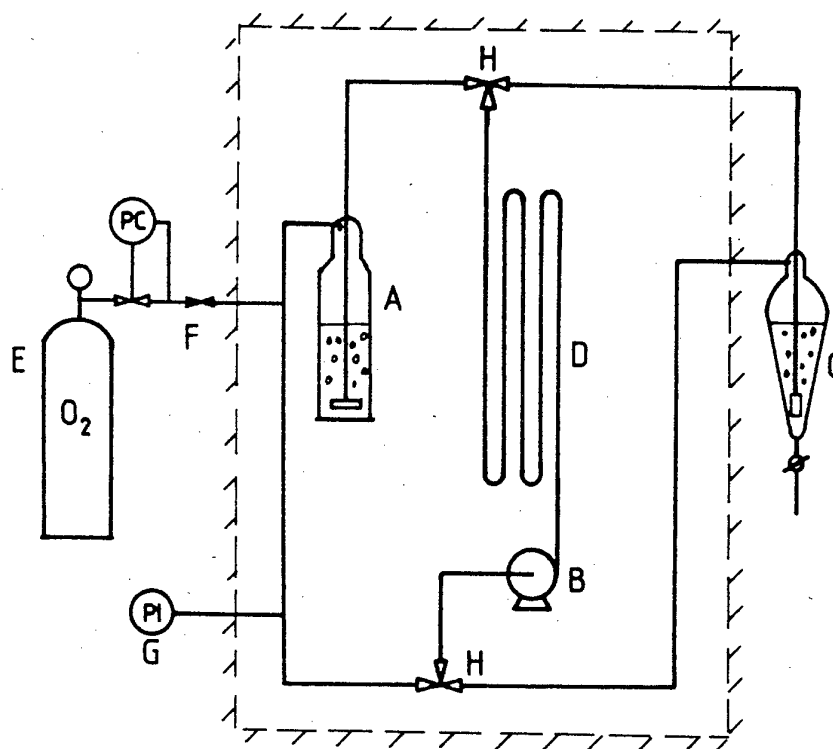


FIG. 3