

PATENTSCHRIFT 149 611

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 149 611 (44) 22.07.81 3(51) B 01 D 53/34
(21) WP B 01 D / 219 999 (22) 28.03.80

-
- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD
(72) Leonhardt, Jürgen W., Prof. Dr.sc.nat. Dipl.-Phys.; Bös, Joachim, Dr. Dipl.-Phys.; Gleisberg, Frank; Große, Hans-Jörg, Dr. Dipl.-Phys.; Oppermann, Gudrun; Popp, Peter, Dr. Dipl.-Phys.; Striegler, Hannelore, Dipl.-Chem.; Weidig, Krista, DD
(73) siehe (72)
(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, 7050 Leipzig, Permoserstraße 15
-
- (54) Verfahren zur strahlenchemischen Umwandlung von Schwefeldioxid in Abgasen zu Schwefeltrioxid
-

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von Schwefeldioxid in Schwefeltrioxid in Gasströmen, insbesondere in Abgasen, unter der Einwirkung ionisierender Strahlung und löst die Aufgabe, den energetischen Aufwand vergleichbarer bekannter Verfahren herabzusetzen. Das wird erreicht, indem die ionisierende Strahlung nur zur Freisetzung von Elektronen im Gas eingesetzt wird. Die freien Elektronen werden durch Anlegen eines elektrischen Feldes auf eine solche Energie beschleunigt, daß sie bei der Wanderung zur Anode durch inelastische Stöße reaktionsfähige Radikale des Schwefeldioxids bilden können, aber noch nicht in der Lage sind, merkbar zu ionisieren. Durch Einsatz von Elektronenemittern und/oder chemischen Additiven kann die Energieausbeute weiter verbessert werden. - Fig.2 -

Erfinder: Prof. Dr. sc. nat. Jürgen W. Leonhardt
Dr. Joachim Bös
Dr. Hans-Jörg Große
Frank Gleisberg
Gudrun Oppermann
Dr. Peter Popp
Hannelore Striegler
Krista Weidig

Verfahren zur strahlenchemischen Umwandlung von Schwefeldioxid
in Abgasen zu Schwefeltrioxid

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Umwandlung von Schwefeldioxid in Gasströmen, insbesondere in Abgasen, zu Schwefeltrioxid unter der Einwirkung ionisierender Strahlung. Das Schwefeltrioxid kann in Anwesenheit von Wasser bzw. Wasserdampf zu Schwefelsäure umgesetzt und so aus dem Gasstrom entfernt oder auch mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Neben den bekannten konventionellen chemischen Verfahren zur Rauchgasentschwefelung, bei denen eine Reinigung der Abgase durch katalytische Wandlung, Absorption an geeigneten Materialien oder eine Reaktion mit geeigneten Zusätzen (z. B. Kalkadditivverfahren) erfolgt, gibt es Vorschläge, Schwefeldioxid strahlenchemisch zu oxydieren. Diese beziehen sich sowohl auf die Umwandlung von Schwefeldioxid in wäßrigen Sy-

stemen, ggf. unter Zusatz spezieller Katalysatoren wie Mangansulfat (DT-OS 2 442 748), als auch auf die Oxydation der genannten Schadstoffe in der Gasphase. Bei den naßchemischen Verfahren werden die ungekühlten schwefeldioxidhaltigen Abgase in Schwefelsäure mit einem Mangangehalt von 0,0003 bis 0,03 % bei Anwesenheit von Luft oder Sauerstoff gelöst und mit Röntgenstrahlen bestrahlt. Es entsteht eine schwefeldioxidfreie Schwefelsäure. Die Nachteile dieser Verfahren bestehen darin, daß zum einen die Dosisleistung nicht beliebig erhöht werden kann und zum anderen ein erheblicher energetischer Aufwand infolge der Durchleitung der Abgase durch den mit Flüssigkeit gefüllten Reaktor entsteht.

Die Umsetzung der Schadstoffkomponente Schwefeldioxid in der Gasphase wird in der Regel im Zusammenhang mit der Umwandlung von Stickoxiden betrachtet (z. B. US-Patent 3 869 362).

Das Gas, das NO_x und SO_2 im Verhältnis von 0,1 bis 3,0 (besser jedoch von 0,5 bis 1,5) enthält, wird mit ionisierender Strahlung oder UV-Licht behandelt. In Abhängigkeit vom Verhältnis NO_x/SO_2 können Denitrierungs- und Entschwefelungsraten bis zu 100 % erreicht werden. So wird z. B. bei einer Gasgeschwindigkeit von $10 \text{ m}^3/\text{h}$, einer Gastemperatur von 150°C , einem O_2 -Gehalt von 3 % und einer 4,5 s dauernden Bestrahlung mit Elektronen ($6,45 \cdot 10^3 \text{ Gy/s}$) bei einem Gemisch von 1000 ppm SO_2 und 990 ppm NO_2 100%ige Umwandlung beider Schadstoffe erzielt.

Als Energieart kommen ionisierende Strahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, oder auch ultraviolette Strahlung in Betracht. Zur Verbesserung der Energieausbeute der strahlenchemischen Reaktion werden Zusätze wie Ammoniak, Chlordioxid, Ozon, Silikongummi, Polybutadien u. a. eingesetzt, mit Hilfe derer eine Verdoppelung der G-Werte erreicht werden kann. Durch den relativ niedrigen G-Wert von ca. 10 sind diese Verfahren jedoch limitiert. Im Falle des Einsatzes von Elektronenbeschleunigern kommt noch die Tatsache hinzu, daß infolge des relativ niedrigen energetischen Wirkungsgrades der Beschleuniger für eine Rauchgasentschwefelung ein erheb-

licher Energieaufwand notwendig wird.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Schwefeldioxid in Gasströmen mit geringem energetischem Aufwand strahlenchemisch umzuwandeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, das strahlenchemische Verfahren der Umwandlung von Schwefeldioxid in Gasströmen zu Schwefeltrioxid so abzuändern, daß der energetische Aufwand niedriger ist als in den vergleichbaren bekannten strahlenchemischen Verfahren.

Das erfindungsgemäße strahlenchemische Verfahren zur Umwandlung von Schwefeldioxid in Gasströmen zu Schwefeltrioxid ist dadurch gekennzeichnet, daß durch ionisierende Strahlung Ladungsträger (positive Ionen und Elektronen) im zu reinigenden Gasstrom erzeugt werden und die im Gas erzeugten freien Elektronen durch Anlegen eines elektrischen Feldes auf eine solche Energie beschleunigt werden, daß sie bei ihrer Wanderung an die Anode zwar Feldenergie in inelastischen Stößen an die Gasmoleküle abgeben und damit gewünschte Radikale bilden können, aber noch nicht in der Lage sind, merkbar zu ionisieren. Auf diese Weise entstehen die reaktionsfähigen Radikale des Schwefeldioxids infolge inelastischer Stöße der feldbeschleunigten Elektronen. Für die Erzeugung der primären Ladungsträger können sowohl Gamma- als auch Röntgenstrahlung, aber auch beschleunigte Elektronen eingesetzt werden.

Der energetische Wirkungsgrad dieses Verfahrens liegt günstiger als im Falle der bekannten strahlenchemischen Schwefeldioxidoxydationsverfahren:

1. Der im Falle der herkömmlichen direkten Elektronenbestrah-

lung auf Ionisationsprozesse aufzuwendende Anteil von Strahlungsenergie entfällt weitgehend, da im erfindungsgemäßen Verfahren nur angeregt wird. Nur ein geringer Teil der aufzuwendenden Energie muß in Form von Strahlungsenergie zur Erzeugung der notwendigen freien Elektronen eingesetzt werden.

2. Durch Beschleunigung der freien Elektronen im zu reinigenden Gas selbst entfallen die Wandlungsverluste von elektrischer Energie in Strahlungsenergie (im Falle des Einsatzes von Elektronenbeschleunigern) sowie Verluste unvollständiger Strahlungsnutzung.

Um die Zahl der freien Elektronen im zu reinigenden Gas zu erhöhen, können zusätzlich kalte und thermische Elektronenemitter eingesetzt werden. Natürlich ist es auch möglich, solche Elektronenemitter anstelle eines Beschleunigers zur Erzeugung freier Elektronen zu verwenden. Weiterhin ist es möglich, zur Steigerung der Energieausbeute mit chemischen Additiven zu arbeiten. Dabei werden gleichfalls Prozesse des Energietransfers zur Erhöhung der Energieausbeute genutzt, infolge derer Anregungsenergie der Grundgasmoleküle, die in der Überzahl vorhanden sind, an die gewöhnlich in der Minderzahl befindlichen Moleküle des Schwefeldioxids übertragen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber den bekannten strahlenchemischen Verfahren auch Vorteile bezüglich des Strahlenschutzes auf, da aufgrund des geringen Anteils hochenergetischer Elektronen keine bzw. nur geringe durchdringende Bremsstrahlung auftritt. Damit verringern sich die erforderlichen strahlenschutztechnischen Aufwendungen.

Schließlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auch für die Entfernung von Stickoxiden - entweder für sich allein oder in Verbindung mit Schwefeldioxid - Anwendung finden.

Ausführungsbeispiel

Figur 1 zeigt den Querschnitt eines Reaktors für die Durchführung des Verfahrens zur Umwandlung von Schwefeldioxid in einem Argongasstrom in Schwefeltrioxid.

Figur 2 gibt eine schematische Anordnung zur Entschwefelung von Rauchgasen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wieder.

1. In einem zylinderförmigen Reaktionsgefäß 1 befinden sich eine Zentralelektrode 2 mit einem Durchmesser von 62 mm aus Stahl und eine ringförmige Außenelektrode 3, die einen Innendurchmesser von 70 mm aufweist. Das Reaktionsvolumen 5 zwischen beiden Elektroden beträgt 60 cm^3 . Sowohl Zentral- als auch Außenelektrode sind in Isolationskörpern 4, die Bohrungen für den Durchtritt des Gases besitzen, gehalten. Zwischen den Elektroden 2 und 3 besteht ein nahezu homogenes elektrisches Feld mit einer Feldstärke von 7000 V/cm .

Das Argongas, das ca. 500 ppm Schwefeldioxid enthält, wird mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $0,1 \text{ l/h}$ durch diesen Reaktor geleitet. Das Reaktionsgefäß unterliegt dabei der Wirkung einer Radionuklidquelle aus Co-60 bei einer Energiedosisleistung von $1,6 \text{ Gy/s}$. Unter diesen Bedingungen wird das im Argon enthaltene Schwefeldioxid quantitativ in Schwefeltrioxid überführt.

2. In den Rauchgaskanal eines Wärmekraftwerkes ist eine Elektrodenbatterie aus einer Vielzahl planparalleler Flächenelektroden 6, die durch den Grundkörper 7 aus Isolationsmaterial gehalten werden, eingesetzt, so daß das Rauchgas zwischen den Flächenelektroden hindurchströmen muß. Zwischen den Elektroden liegen Feldstärken von $20\,000$ bis $30\,000 \text{ V/cm}$. Eine Quelle ionisierender Strahlung ist so angeordnet, daß die Einstrahlung vertikal zu den Flächenelektroden erfolgt.

Beim Durchgang des Rauchgases durch die Elektrodenbatterie werden zunächst durch die ionisierende Strahlung die Grundionisation und damit die für die Radikalbildung notwendigen freien Elektronen erzeugt, während durch das elektrische Feld die freien Elektronen beschleunigt werden und damit die Umwandlung des Schwefeldioxids in Schwefeltrioxid ermöglicht wird. Durch das im Rauchgas enthaltene Wasser bzw. den Wasserdampf wird das entstehende SO_3 sofort zu Schwefelsäure umgesetzt und an geeigneten Filtern abgeschieden.

Erfindungsanspruch

1. Strahlenchemisches Verfahren zur Umwandlung von Schwefeldioxid in Abgasen zu Schwefeltrioxid, dadurch gekennzeichnet, daß durch ionisierende Strahlung Ladungsträger im zu reinigenden Gasstrom erzeugt und die dabei im Gas freigesetzten Elektronen durch Anlegen eines elektrischen Feldes auf eine solche Energie beschleunigt werden, daß sie durch inelastische Stöße reaktionsfähige Radikale des Schwefeldioxids bilden, aber noch nicht in der Lage sind, merkbar zu ionisieren.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Erzeugung der primären Ladungsträger Gamma-, Röntgen- oder Elektronenstrahlung eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß kalte oder thermische Elektronenemitter anstelle der ionisierenden Strahlung oder zusätzlich zu dieser eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich chemische Additive eingesetzt werden.
5. Verfahren gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß Stickoxide, evtl. im Gemisch mit Schwefeldioxid, oxydiert werden.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

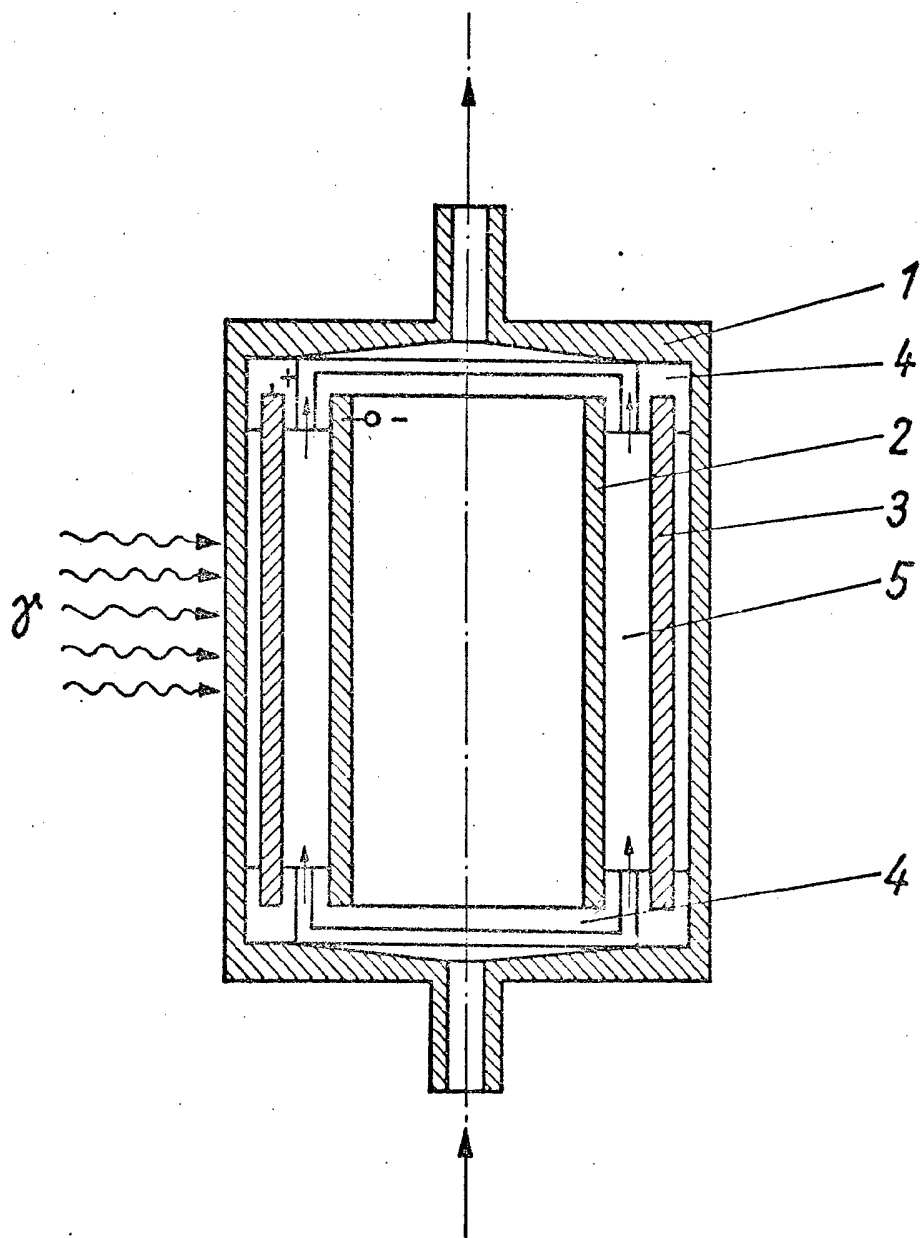


Fig. 1

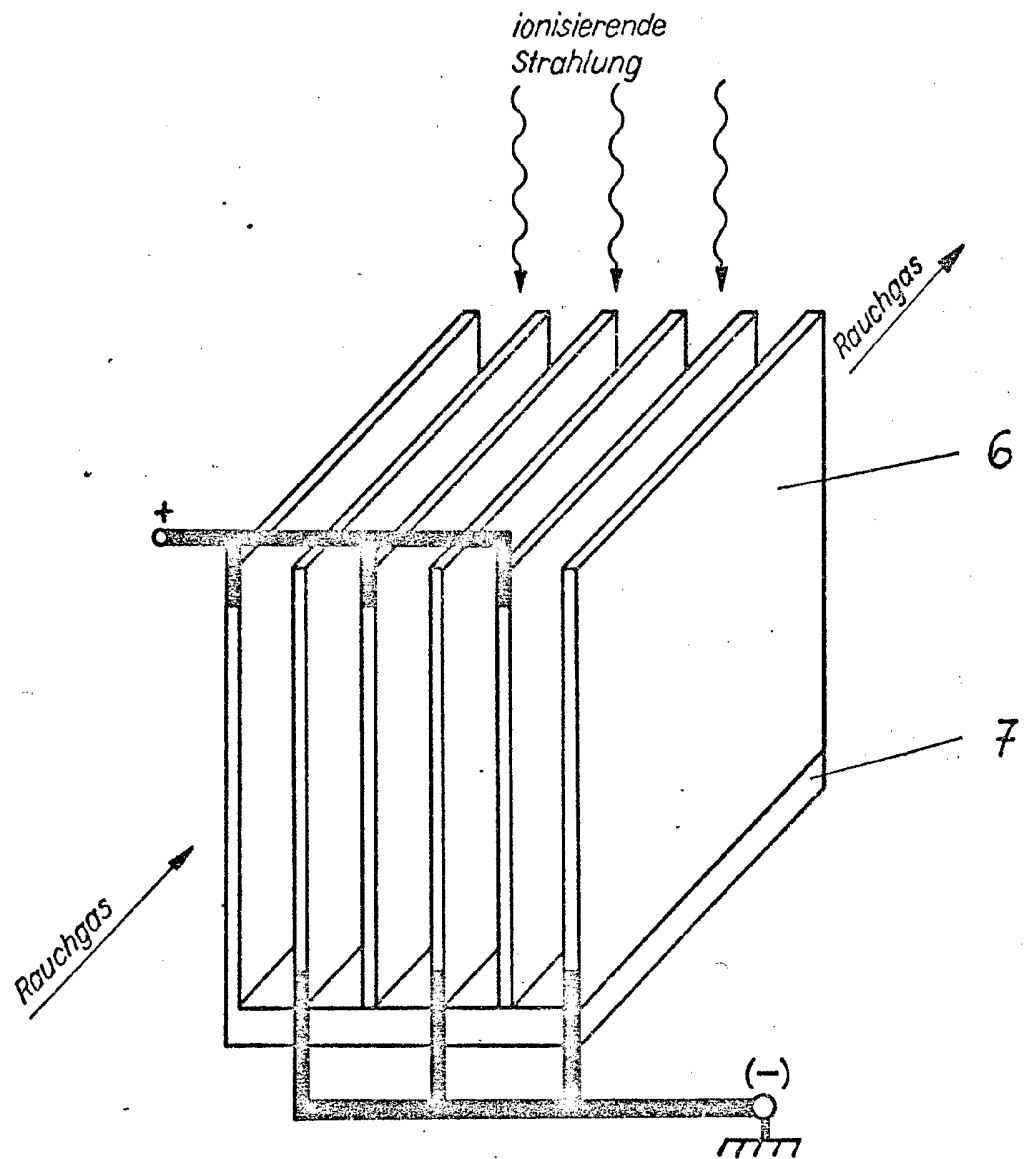


Fig. 2