

1

Schwefel und anorganische Schwefelverbindungen

*Kurt-Wilhelm Eichenhofer (1, 3–7), Karin Huder (2), Egon Winkler (3, 4),
Karl H. Daum (3, 4)*

- 1 Erzeugung und Verbrauch von Schwefel und anorganischen Schwefelverbindungen 5**
 - 1.1 Rohstoffsituation von Schwefel und Schwefel-Äquivalenten 5
 - 1.2 Mengenentwicklung von Schwefel- und Schwefelsäureerzeugung/-verbrauch 7
 - 1.3 Verwendung von Schwefel und Schwefelsäure 13
- 2 Elementarer Schwefel 16**
 - 2.1 Eigenschaften 16
 - 2.1.1 Physikalische Eigenschaften 16
 - 2.1.2 Chemische Eigenschaften 18
 - 2.2 Entschwefelung von Erdgas, Erdöl und Kohle 20
 - 2.2.1 Entschwefelung von Erdöl 20
 - 2.2.2 Entschwefelung von Gasen 21
 - 2.2.2.1 Absorption mit Hilfe von chemischen oder physikalischen Lösemitteln, Herstellung von Gasen mit aufkonzentriertem H₂S 21
 - 2.2.2.2 Direkte Umsetzung von H₂S in Redox-Prozessen 22
 - 2.2.2.3 Biologische Entfernung 22
 - 2.2.2.4 Claus-Verfahren 22
 - 2.2.2.5 Selectox 25
 - 2.3 Entgasung 25
 - 2.4 Reinheit 26
 - 2.5 Endgasreinigung 27
 - 2.5.1 Katalytische Reinigung von Claus-Tailgas oberhalb des Schwefeltaupunktes 27
 - 2.5.2 Katalytische Reinigung von Claus-Tailgas unterhalb des Schwefeltaupunktes 27
 - 2.5.3 Prozesse basierend auf Claus-Tailgas in flüssiger Phase 29
 - 2.5.4 Prozesse mit reduziertem Claus-Tailgas 30
 - 2.5.5 Weitere Prozessvarianten 30
 - 2.6 Verfestigung, Lagerung und Transport von Schwefel 32

2 | 1 Schwefel und anorganische Schwefelverbindungen

- 2.6.1 Verfestigung 32
- 2.6.2 Lagerung und Transport 33

3 Schwefeldioxid 34

- 3.1 Eigenschaften von Schwefeldioxid 34
- 3.2 Bereitstellung schwefeldioxidhaltiger Gase 35
 - 3.2.1 Überstöchiometrische Schwefelverbrennung 37
 - 3.2.2 Unterstöchiometrische Schwefelverbrennung 40
 - 3.2.3 Herstellung von Dampf bei der Schwefelverbrennung 42
 - 3.2.4 SO₂-haltige Gase aus Röst- und Spaltprozessen für die Schwefelsäureherstellung 44
 - 3.2.4.1 SO₂-haltige Gase aus metallurgischen Prozessen 44
 - 3.2.4.2 SO₂-haltige Gase aus der thermischen Spaltung von flüssigen schwefelsäurehaltigen Abfällen 44
 - 3.2.4.3 SO₂-haltige Gase aus der thermischen Spaltung von Eisensulfat und Abfallsäure bei der Titandioxidherstellung 47
 - 3.2.4.4 SO₂-haltige Gase aus der thermischen Spaltung von Calciumsulfaten 49
- 3.3 Reinigung von SO₂-haltigen Gasen 50
 - 3.3.1 Kühlung und Elektrostatische Gasreinigung (EGR) 51
 - 3.3.2 Waschverfahren 52
 - 3.3.3 Quecksilberabtrennung 55
 - 3.3.4 Arsenentfernung 57
- 3.4 Herstellung von flüssigem SO₂ 58
- 3.5 Lagerung und Verwendung von flüssigem SO₂ 63

4 Schwefelsäure 64

- 4.1 Eigenschaften von Schwefelsäure und Oleum 65
- 4.2 Herstellung von SO₃ aus SO₂ durch Katalyse 67
 - 4.2.1 Katalysatoren 73
 - 4.2.2 Technische Umsetzung der Gleichgewichtsreaktion 76
 - 4.2.2.1 Unsteady-State-Verfahren 80
 - 4.2.2.2 Einfachkatalyse und Doppelkatalyse (Steady-State-Verfahren) 81
 - 4.2.3 Verbleib des Katalysators 87
- 4.3 Absorption von SO₃ in Schwefelsäure 89
 - 4.3.1 Gegenstrom- und Gleichstromabsorption 89
 - 4.3.2 Arbeitsbereich der Schwefelsäureabsorption 90
- 4.4 Verfahrensschritte des Schwefelsäureprozesses 92
 - 4.4.1 Gasteil 92
 - 4.4.1.1 Kontaktapparat, Kontakthorde 93
 - 4.4.1.2 Gas/Gas-Wärmeaustauscher 96
 - 4.4.1.3 Luftvorwärmung 97
 - 4.4.1.4 Verdichter 97
 - 4.4.1.5 Kamin 98
 - 4.4.2 Säureteil 99
 - 4.4.2.1 Trockner und Absorber 100

- 4.4.2.2 Säurekühler 103
- 4.4.2.3 Pumpen 106
- 4.4.2.4 Gasfilter 107
- 4.4.2.5 NO_x-Entfernung 109
- 4.4.3 Dampfteil 110
 - 4.4.3.1 Speisewasservorwärmung 110
 - 4.4.3.2 Dampfkessel 110
 - 4.4.3.3 Economiser 112
 - 4.4.3.4 Überhitzer 112
 - 4.4.3.5 Dampfturbine 113
- 4.5 Energiegewinnung im Schwefelsäureprozess 113
 - 4.5.1 Gesamtprozess 114
 - 4.5.2 Energiebetrachtung bei der Kontaktierung 116
- 4.6 Abgasreinigung 117
- 4.7 Verfahrensdarstellung einer Anlage mit Schwefelverbrennung und Doppelkatalyse 120
- 4.8 Verfahrensdarstellung einer Anlage mit Erzröstung und Doppelkatalyse 122
- 4.9 Verfahrensdarstellung einer Anlage für niedrigere SO₂-Gehalte mit Einfachkatalyse und Endgaswäsche 123
- 4.10 Herstellung von Oleum und Schwefeltrioxid 124
- 4.11 Schwefelsäurekonzentrierung 127
- 4.12 Einstellung verschiedener Schwefelsäure- und Oleum-Konzentrationen 129
- 4.13 Lagerung und Transport von Schwefelsäure und Oleum 129
- 4.14 Werkstoffe 130
- 4.15 Prozessüberwachung, Qualität und Analytik 133

5 Herstellung und Verwendung der anorganischen Schwefelverbindungen 136

- 5.1 Bisulfite 136
 - 5.1.1 Natriumbisulfit 136
 - 5.1.2 Magnesiumbisulfit (Mg(HSO₃)₂) 137
 - 5.1.3 Ammoniumbisulfit (NH₄HSO₃) 138
- 5.2 Natrium/Kalium-Sulfit/Disulfit 138
 - 5.2.1 Natriumsulfit (Na₂SO₃) 138
 - 5.2.2 Kaliumsulfit (K₂SO₃) 139
 - 5.2.3 Natriumdisulfit (Na₂S₂O₅) 139
 - 5.2.4 Kaliumdisulfit (K₂S₂O₅) 140
 - 5.2.5 Magnesiumsulfit (MgSO₃) 140
- 5.3 Thiosulfat 141
 - 5.3.1 Ammoniumthiosulfat ((NH₄)₂S₂O₃) 141
 - 5.3.2 Natriumthiosulfat (Na₂S₂O₃) 142
- 5.4 Natriumdithionit (Na₂S₂O₄) 143
- 5.5 Natriumhydrogensulfid (NaHS) und Natriumsulfid (Na₂S) 146

4 | 1 Schwefel und anorganische Schwefelverbindungen

- 5.6 Schwefelchloride 146
- 5.7 Thionylchlorid (SOCl_2) 147
- 5.8 Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) 148
- 5.9 Anorganische Sulfonsäuren 149
- 5.10 Schwefelsäure electronic grade (H_2SO_4) 150
- 5.11 Natriumhydrogensulfat (NaHSO_4) 152
- 5.12 Natriumsulfat/Kaliumsulfat 152
- 5.13 Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 154
- 5.14 Calciumsulfate ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 155
- 5.15 Zinksulfat (ZnSO_4) 157
- 5.16 Bariumsulfat (BaSO_4) 158
- 5.17 Eisensulfate (Fe(II) , Fe(III)SO_4) 158
- 5.18 Schwefelkohlenstoff (CS_2) 160

6 Vorschriften in Deutschland/EU 162

- 6.1 Bestimmungen der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft in Deutschland 162
- 6.2 Best available techniques (BAT) für Schwefel- und Schwefelsäureproduktion 164
- 6.3 Verordnungen 165
 - 6.3.1 Störfallstoffe SO_2 , SO_3 165
 - 6.3.2 Luftgrenzwerte für SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 166
 - 6.3.3 Krebserzeugende Wirkung von schwefelsäurehaltigen Aerosolen 167

7 Literatur 168

1

Erzeugung und Verbrauch von Schwefel und anorganischen Schwefelverbindungen

Elementarschwefel und anorganische Schwefelverbindungen, besonders Schwefelsäure und ihre Salze, gehören zu den wichtigen anorganischen Substanzen. Sie werden in der Energie-, Düngemittel-, der Nichteisenmetall- und der chemischen Industrie hergestellt und gehandhabt.

1.1

Rohstoffsituation von Schwefel und Schwefel-Äquivalenten [1]

Der Rohstoff Schwefel und seine Verbindungen stammen aus folgenden Quellen:

1. Naturschwefel:

- aus geologischen Vorkommen: Gewinnung nach dem Frasch-Verfahren hat nur noch geringe Bedeutung;
In den USA wurde die Gewinnung 2001 aus wirtschaftlichen Gründen eingestellt, in Polen ist nur noch eine Mine in Betrieb, das größte Vorkommen von Naturschwefel befindet sich in Mishraq (Iran).

2. Rekuperationsschwefel (sulfur recovered):

- aus *Rohöl* mit 1–3 % Massenanteil S: Gewinnung als H_2S und Schwefelherstellung nach dem Claus-Prozess,
- aus *Naturgas* (Saugergas) mit einem H_2S -Gehalt von 5–10 % Volumenanteil oder mehr: Abtrennung des H_2S mittels Absorption und Schwefelherstellung nach dem Claus-Prozess,
- aus *Ölsänden* mit 4–5 % Massenanteil S speziell in Kanada (mit mehr als 7 % Massenanteil Bitumen): Gewinnung von Rohölen, Gewinnung als H_2S und Schwefelherstellung nach dem Claus-Prozess.

3. Schwefelsäure als Koppelprodukt (aus der Verarbeitung von Schwefeldioxid beim Abrösten/Schmelzen von sulfidischen Erzen):

- aus *Pyrit* mit 40–50 % Massenanteil S: Abrösten mit Luft zu SO_2 und Eisenoxid, katalytische Konvertierung zu SO_3 , Absorption in Schwefelsäure;
Pyritvorkommen in China, Finnland, Indien, Nordkorea: 71 % der Weltproduktion wurden 2000 in China gefördert – die Bedeutung des Verfahrens sinkt aus wirtschaftlichen Gründen, anstelle von Pyrit wird von reinem Schwefel ausgegangen.
- aus *Kupfererz* (z. B. $CuFeS_2$, CuS , Cu_2S , $CuFeS_4$) mit ca. 33 % Massenanteil S;
- aus *Zinkerz* (ZnS , meist in Vergesellschaftung mit Blei): Abrösten mit Luft zu SO_2 und Zinkoxid, katalytische Konvertierung zu SO_3 , Absorption in Schwefelsäure;
- aus *Bleierz* (PbS): Abrösten mit Luft zu SO_2 und Blei, katalytische Konvertierung zu SO_3 , Absorption in Schwefelsäure;
- aus Erzen von *Nickel*, *Molybdän*, *Vanadium*, *Uran*: Abrösten mit Luft zu SO_2 und Metalloxid, katalytische Konvertierung zu SO_3 , Absorption in Schwefelsäure.

4. Andere Quellen:

- aus Kohle mit einem Gehalt von 0,1–3% Massenanteil S: aus Umweltschutzgründen SO₂-Abtrennung unter Bildung von Gips oder Ammoniumsulfat,
- aus Sulfatvorkommen wie Calciumsulfat (Naturgips) oder Natriumsulfat.

Die Weltreserven von Elementarschwefel-Ablagerungen vulkanischen Ursprungs und von Schwefel aus Naturgas, Erdöl, Teersänden und Metallsulfiden betragen ca. $5 \cdot 10^{12}$ t. Die Menge an Schwefel, der in Gips und Anhydrit gebunden vorliegt, ist nahezu grenzenlos. Etwa $600 \cdot 10^{12}$ t Schwefel sind in Kohle, Ölschiefer und Schiefer (reich an organischem Material) enthalten. Bisher wurden aber noch keine wirtschaftlichen Methoden entwickelt, um Schwefel aus diesen Quellen zu gewinnen. Die für 2001 vom Bureau of Mines angegebenen Schwefelreserven sind in Tabelle 1.1 aufgelistet).

Die genannten Mengen nach Ländern sind aber wegen den Verschiebungen innerhalb der Weltschwefelindustrie nicht aussagekräftig. Der größte Teil des Schwefels entsteht bei der Verarbeitung von fossilen Brennstoffen. Weil Rohöl und sulfidische Erze über weite Entfernungen transportiert werden, findet die Schwefelproduktion nicht mehr in dem Land statt, in dem das Öl oder Erz gefördert wurde. So wird z. B. die Schwefelreserve von Saudi-Arabien in den Öltraffinerien der Vereinigten Staaten gewonnen [2].

Tab. 1.1 Bekannte Reserven von Schwefel 2001 nach Ländern in 10⁶ t Schwefel [1] (U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Januar 2002, S. 162–163)

Land	Reserven 1)	Reserve Basis 2)
USA	80	230
Kanada	160	330
China	100	250
Frankreich	10	20
Japan	5	15
Mexiko	75	120
Polen	100	300
Saudi Arabien	100	130
Spanien	50	300
Andere Länder	630	1.800
Welt Gesamt	1.300	3.500

1) Definition Reserven: Die Menge, die ökonomisch produziert werden kann. Es ist damit nicht verbunden, dass Anlagen installiert sind. Die Reserven schließen nur rückführbare Materialien ein.

2) Definition Reserve Basis: Die identifizierte Ressource entspricht einer Minimalanforderung hinsichtlich geologischer Kriterien, Verarbeitung und Qualität. Die Menge schließt alle Reserven ein, die ökonomisch vertretbar sind.

1.2

Mengenentwicklung von Schwefel- und Schwefelsäureerzeugung/-verbrauch

Der Hauptanteil des Elementarschwefels, insgesamt $35 \cdot 10^6$ t, wurde im Jahre 2001 aus Erdgas und Erdöl gewonnen. Das entspricht 61% des Gesamteinsatzes von Schwefel- und Schwefel-Äquivalent-Rohstoffen von $57,3 \cdot 10^6$ t. Schwefelsäure entsteht als Koppelprodukt bei der Verhüttung von sulfidischen Erzen mit $11,6 \cdot 10^6$ t Schwefel-Äquivalenten entsprechend 20%.

Aus praktischen Gründen werden die produzierten Mengen aller Stoffe in Schwefel-Äquivalentmengen umgerechnet und dann zusammengefasst. Definitionsgemäß hat Elementarschwefel das Äquivalent 1, 100%ige Schwefelsäure z. B. enthält 0,333 Anteile Schwefel, hat also das Äquivalent 0,333. Eine Übersicht über die verwendeten Rohstoffe der Schwefelerzeugung gibt Tabelle 1.2.

Die Länder mit der größten Schwefelproduktion sind die USA ($11,45 \cdot 10^6$ t), Kanada ($9,81 \cdot 10^6$ t) und die ehemalige UdSSR ($8,21 \cdot 10^6$ t), bedingt vor allem durch die Verarbeitung von Erdgas, Ölsand und Erdöl. Die Weltschwefelproduktion für 2000 ist Tabelle 1.3 zu entnehmen:

Der Weltproduktion von $64,06 \cdot 10^6$ t Schwefel steht ein Verbrauch von $62,03 \cdot 10^6$ t Schwefel gegenüber (siehe Tabelle 1.4), wobei es sich beim dem erzeugten Überschuss hauptsächlich um elementaren Schwefel handelt.

Von besonderer Bedeutung ist der Handel mit Schwefel: im Jahre 2000 wurden $20,3 \cdot 10^6$ t weltweit exportiert, um die globale Ungleichverteilung zwischen den Ländern, die einen Schwefelüberschuss ausweisen, wie z. B. Deutschland oder Kanada, und den Ländern, die einen hohen Bedarf an Schwefelprodukten haben, wie z. B. China, auszugleichen (siehe Tabelle 1.4).

Die Produktion von Elementarschwefel in Deutschland erfolgte 2000 zu 63% aus Erdgas und zu 29% aus Erdöl (Tabelle 1.5). Sie stieg von 1994 bis 2000 um 38% besonders infolge höheren Verbrauches an fossilen Brennstoffen. Nur 10% davon wurden zur Deckung des deutschen Schwefelbedarfs benötigt.

Tab. 1.2 Herkunft der Menge an Schwefel aus unterschiedlichen Rohstoffen in 2001 (geschätzt) (in 10^6 t Schwefel und Schwefel-Äquivalent) [3]

Rohstoffart	S-Äquivalente ¹⁾
Frasch-Schwefel	1,1
Naturschwefel	0,7
Pyrite	4,2
Metallsäure aus sulfidischen Erzen	11,6
Erdgasentschwefelung	7,9
Erdgas/Erdöl/Teersände undifferenziert	15,9
Erdöl	11,2
nicht spezifiziert	4,6
Gesamtmenge	57,3

¹⁾ Definition S-Äquivalent: Menge an Schwefel bezogen auf den Gehalt an Schwefel

Tab. 1.3 Schwefelproduktion 2000 (in 10⁶ t Schwefel und Schwefel-Äquivalent) [4]

Länder (* und andere Länder der Region)	Produktion	
	S-Äquivalente Inklusive Schwefel	Schwefel
Belgien/Luxemburg	0,42	0,23
Finnland	0,78	0,04
Frankreich	1,04	0,78
Deutschland	2,71	1,74
Griechenland	0,09	0,09
Italien	0,64	0,47
Niederlande	0,54	0,43
Norwegen	0,11	0,02
Spanien	0,91	0,30
Schweden	0,20	0,07
Großbritannien	0,21	0,16
Westeuropa*	7,80	4,45
Bulgarien	0,23	0,02
Tschechische Republik	0,36	0,04
Polen	1,60	1,32
Rumänien	0,03	0,03
Ex-Jugoslawien	0,03	0,01
Zentraleuropa*	2,07	1,51
ehemalige UdSSR	8,21	6,76
Südafrika	0,47	0,21
Afrika*	0,55	0,23
Kanada	9,81	8,74
USA	11,45	9,28
Nordamerika*	21,26	18,02
Brasilien	0,70	0,11
Chile	1,14	0,03
Mexiko	1,34	0,85
Venezuela	0,37	0,37
Lateinamerika*	3,75	1,63
Iran	0,92	0,92
Irak	0,51	0,51
Kuwait	0,22	0,22
Saudi Arabien	2,10	2,10
Vereinigte Arabische Emirate	1,11	1,11
Mittlerer Osten*	5,85	5,74
China	6,99	0,40
Indien	0,55	0,22
Indonesien	0,34	0,11
Japan	3,66	2,07
Philippinen	0,19	0,04
Singapur	0,26	0,26
Süd Korea	1,25	0,69
Taiwan	0,24	0,21
Süd- und Westasien*	13,89	4,31
Ozeanien*	0,69	0,06
Welt gesamt	64,06	42,71

Tab. 1.4 Schwefelverbrauch und Schwefelexport in 2000
(in 10⁶ t Schwefel und Schwefel-Äquivalent) [4]

Länder	Verbrauch		Schwefelexport aus
	S-Äquivalente	Schwefel	
Deutschland			0,99
West Europa	7,27	3,93	
Polen			0,71
Zentral Europa	1,50	0,94	
ehemalige UdSSR	4,21	3,08	2,82
Afrika	6,20	5,88	
Kanada			7,02
USA			0,81
Nordamerika	15,21	11,98	
Lateinamerika	5,39	3,28	
Iran			0,73
Saudi-Arabien			2,02
Vereinigte Arabische Emirate			1,02
Mittlerer Osten	2,36	2,25	
Asien (geplante Ökonomien)	9,96	3,32	
Japan			1,06
andere Staaten Süd- und Ostasien	8,29	5,36	
Ozeanien	1,33	0,70	
<i>nicht genannte Länder</i>			3,13
Welt gesamt	62,03	40,68	20,31

Tab. 1.5 Schwefelproduktion und -verbleib in Deutschland 1994–2000 (in 10³ t Schwefel) [5, 6]

Produktion aus:	1994	1997	1999	2000
Erdgas	874	1111	1212	1100
Erdöl	396	386	484	511
Rauchgas	87	80	84	80
Kohle	43	45	43	43
Gesamt	1400	1622	1823	1734
Verbleib für:				
Bedarfsdeckung	618	700	690	740
Ausfuhr	821	900	1182	991
Einfuhr	19			
Gesamt	1458	1600	1872	1731

Tab. 1.6 Schwefelexporte Deutschland im Jahr 1999 (in 10^3 t Schwefel) [2]

Export nach:	× 1000 t Schwefel
USA	66
Brasilien	120
Belgien	158
Frankreich	44
Italien	12
Niederlande	71
Schweden	41
Großbritannien	111
Tschechische Republik	28
Slowenien	21
Marokko	161
Tunesien	67
Israel	97
nicht identifiziert	10
Export Gesamt	1182

1999 wurden aus Deutschland $1,182 \cdot 10^6$ t Schwefel exportiert (siehe Tabelle 1.6). Die Hauptabnehmer waren Brasilien, Belgien, Großbritannien und Marokko. Die größten Anlagen zur Herstellung von Rekuperationsschwefel in Deutschland befinden sich in Großenkneten und Sulingen (Niedersachsen) [5]. Beide Anlagen werden von der BEB Erdgas und Erdöl GmbH und der ExxonMobil Erdgas -Erdöl GmbH gemeinsam betrieben. Die gemeinsame Tochter NEAG verschifft Schwefel fest als Pellets ab Weserhafen Brake oder flüssig mit Bahnkesselwagen über das europäische Schienensystem.

Die Hauptmenge des Schwefels dient der Herstellung von anorganischen Schwefelverbindungen, insbesondere Schwefeldioxid und Schwefelsäure. Schwefelsäure fällt außerdem als Koppelprodukt bei der Verarbeitung der sulfidischen Erze, insbesondere von Kupfer-, Zink- und Bleierzen, an. Die Weltschwefelsäureproduktion lag 2000 bei $167 \cdot 10^6$ t bei einem Verbrauch von $173 \cdot 10^6$ t, wobei die fehlenden Mengen aus Lagerbeständen gedeckt wurden (Tabelle 1.7).

In den USA wurden 2001 982 000 t Schwefelsäure als Koppelproduktion der Metallherstellung gewonnen. Davon entfielen 82,8% auf die Kupfer-, 12,4% auf die Zink- und 4,8% auf die Blei- und Molybdänherstellung [3].

Die Preise der Rohstoffe Schwefel und Schwefelsäure sind von besonderer Bedeutung für die darauf basierenden Industrien. In Europa gelten die folgenden langfristig vom Sulphur-Institute (London) ermittelten Preise und ihre Entwicklung (Abb. 1.1) für Schwefelsäure »cfr mediterraneum« (Schwefelsäure mit 96% Mas-

Tab. 1.7 Schwefelsäureproduktion und -verbrauch 2000 (in 10⁶ t H₂SO₄ 100% Massenanteil) [1]

	Produktion	Verbrauch
Belgien/Luxemburg	2,24	2,71
Finnland	1,66	1,78
Frankreich	2,27	2,68
Deutschland	4,90	5,16
Griechenland	0,69	0,69
Italien	1,04	1,11
Niederlande	0,99	1,12
Norwegen	0,57	0,27
Spanien	2,42	2,57
Schweden	0,63	0,39
Großbritannien	1,06	1,33
Westeuropa*	18,94	20,64
Bulgarien	0,64	0,38
Ex-Tschechoslowakei	0,27	0,34
Polen	1,95	2,04
Rumänien	0,18	0,27
Ex-Jugoslawien	0,53	0,39
Zentraleuropa*	3,70	3,49
ehemalige UdSSR	12,16	11,65
Tunesien	4,58	4,62
Marokko	8,15	8,19
Südafrika	2,83	2,76
Afrika*	17,43	17,74
Kanada	3,80	3,05
USA	39,95	42,11
Nordamerika	43,75	45,16
Brasilien	5,22	5,65
Chile	3,46	3,91
Mexiko	3,88	3,56
Lateinamerika*	14,57	15,09
China	23,65	24,09
Indien	6,51	6,83
Israel	1,70	1,72
Indonesien	1,70	1,70
Japan	7,04	5,83
Philippinen	1,09	1,09
Süd Korea	3,62	2,93
Taiwan	1,02	1,29
Türkei	0,76	1,08
Asien*	52,69	52,37
Australien	3,08	3,16
Ozeanien*	3,74	3,81
Welt Gesamt	166,98	170,35

*) mit anderen Ländern der Region.

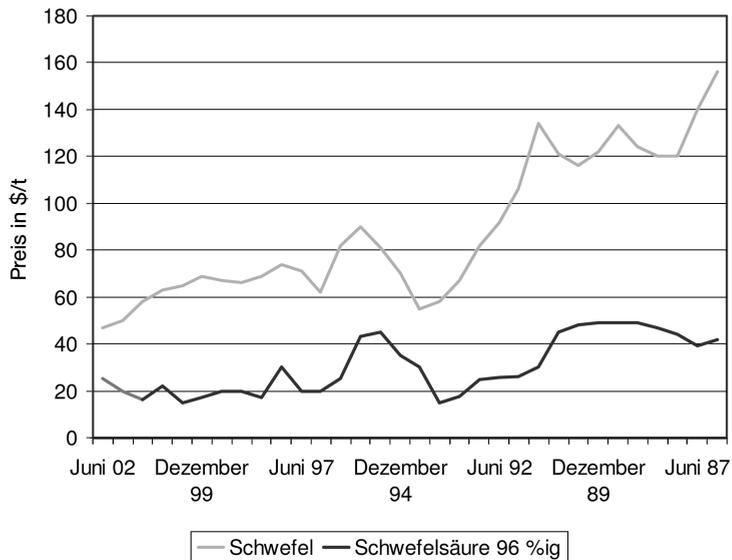


Abb. 1.1 Zeitliche Entwicklung (1987–2002) der veröffentlichten Preise in Europa für Schwefel flüssig¹ und Schwefelsäure 96%² (oberes Preislimit) aus der Zeitschrift Sulphur
¹Schwefel ex terminal N.W. Europe bzw. ex vessel N.W. Europe, ²Schwefelsäure c. & f. N.W. Europe/fob bzw. cfr Mediterraneum

senanteil, angeliefert in einem Mittelmeerhafen) und für Schwefel-flüssig »ex vessel NW Europe« (Schwefel aus einem Lager in Antwerpen oder Rotterdam).

Der indizierte Weltschwefelpreis fiel von 1900 bis 2000 kontinuierlich (Abb. 1.2). Wirtschaftskrisen und Weltkriege schlugen sich in Preiserhöhungen nieder.

Die Steigerung des Schwefelbedarfes in China, der durch Zukäufe aus Kanada, dem Mittleren Osten und Kasachstan gedeckt werden muss, hat im Jahre 2004 zu

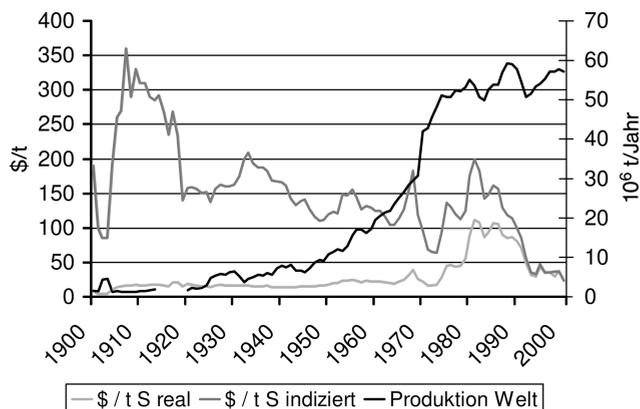


Abb. 1.2 Weltproduktion an S-Äquivalenten in t S und Wert in \$ pro Tonne von 1900 bis 2000 [7]

einer Preiserhöhung für Schwefel geführt. Der gesteigerte Bedarf ist auf einen erhöhten Verbrauch von Schwefelsäure für die Düngemittelproduktion und auf die technische Umstellung der Rohstoffbasis der Schwefelsäureproduktion von Pyrit auf Schwefel zurückzuführen.

1.3

Verwendung von Schwefel und Schwefelsäure

80 bis 90% des Schwefels wird für die Herstellung von Schwefelsäure verwendet. Schwefel wird dabei im ersten Schritt zu Schwefeldioxid verbrannt.

Neuere Verwendungsmöglichkeiten von elementarem Schwefel sind:

- als Baustoff in Kombination mit Asphalt unter Bildung von Schwefel-Polymer-Beton (Handelsname STARCrete). Schwefel-Polymer-Beton ist als Konstruktionsmaterial im Vergleich zu Portlandzement widerstandsfähiger gegenüber korrosiven Chemikalien. Das Material ist extrudierbar und kann in vorgefertigten Formen verwendet werden.
- zur Direktdüngung für Schwefel-Kombinationsdüngemittel,
- in Batterien in Kombination mit Aluminium oder Natrium.

Schwefelsäure wird für die folgenden Prozesse verwendet [8]:

- Aufschluss von Phosphaterz (Fluorapatit, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$) zur Herstellung von Phosphorsäure/phosphathaltigen Düngemitteln, wie Superphosphate (siehe 2 Düngemittel, Bd. 8, Abschnitt 1.5.2), und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- Aufschluss von Titanerz (Ilmenit, FeTiO_2) nach dem Sulfatprozess zur Herstellung des Weißpigments Titandioxid TiO_2 , (siehe 3 Anorganische Pigmente, Bd. 8, Abschnitt 3.1.2)
- Herstellung von Caprolactam (Polyamidvorprodukt) und Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als N-haltigem Düngemittel,
- Alkylierung von Olefinen (Propylen, Buten) mit Isobutan mit Schwefelsäure als Katalysator und Bildung von Isoheptan oder Isooctan,
- Schwefelsäure-Leaching von Kupfer mit dem SX-EW-(Solvent Extraction-Electrowinning-)Prozess aus oxidischen Kupfervorkommen,
- Herstellung von Flusssäure aus Flussspat (CaF_2) unter Bildung von Calciumsulfat,
- Herstellung von Cellulose aus Holz für die Papierherstellung nach dem Sulfat-(Kraft-) oder Sulfitprozess. Der Kraft-Prozess wird weltweit zu 73% bei der Zellstoffproduktion eingesetzt, der Sulfitprozess nur zu 6%. In dem Prozess werden verschiedene Sulfate wie Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat oder Natriumsulfat zusätzlich zugesetzt.

Eine Übersicht über die Verwendung von Schwefel und Schwefelsäure in den USA gibt Tabelle 1.8.

47,5% der Schwefelsäure wird für P-haltige Düngemittel verwendet. Weitere wesentliche Mengen entfallen auf die Erdölveredelung (17,7%), die Produktion von Agrarchemikalien (8%) und das Kupfererz-Leaching (4,8%).

Tab. 1.8 Verbrauch von Schwefel und Schwefelsäure in den USA in 10^3 t S-Äquivalenten 2001 [3]

Endverbrauch für	Elementar- schwefel ¹⁾	Schwefel- säure als S ²⁾	Gesamt S
Kupfererze		691	691
Uran und Vanadiumerze		3	3
andere Erze		26	26
Papierherstellung		194	194
Anorg. Pigmente, Farben, org. Chemikalien		158	158
Andere anorg. Chemikalien		207	207
Synthetischer Gummi und andere Plastikmaterialien		68	68
Cellulosefasern einschl. Spinnfasern		11	11
Pharmazeutika		3	3
Seifen und Detergentien		7	7
Org. Industriechemikalien		86	86
Stickstoffhaltige Düngemittel		188	188
Phosphathaltige Düngemittel		6840	6840
Pestizide		10	10
andere landwirtschaftliche Chemikalien	1120 ²⁾		1120
Sprengstoffe		10	10
Komponenten für die Wasserbehandlung		66	66
andere Chemikalien		21	21
Rohölverarbeitung und andere Rohöl- und Kohleprodukte	1960 ³⁾	591	2520
Stahlbearbeitung		17	17
Nichteisenmetalle		38	38
Andere primäre Metalle		5	5
Speicherbatterien (Blei)		13	13
Schwefelsäureexport		2	2
Gesamte Menge zugeordnet	3080	9280	12400
Nicht zugeordnete Menge	1750	250	200
Gesamtmenge	4830	9530	14400

¹⁾ ohne Schwefel zur Herstellung von Schwefelsäure.

²⁾ 1 t Schwefelsäure 100 % Massenanteil entspricht 0,333 t Schwefel (S-Äquivalent).

³⁾ enthält vermutlich Schwefel zur Herstellung von Schwefeldioxid.

Die Verwendung von Schwefelsäure ist in einigen Prozessen aufgrund neuer wirtschaftlicher oder ökologischer Zielsetzungen in Frage gestellt. Alternativprozesse wurden entwickelt bzw. geeignetere Rohstoffe müssen eingesetzt werden, wie z. B. in folgenden Fällen:

- Titanerzaufschluss (Rutil oder Schlacke) mit Chlor (Chloridverfahren),
- Alkylierung von Olefinen mit Flusssäure,
- Herstellung von Caprolactam nach anderen Verfahren mit geringerer Bildung von Ammoniumsulfat,
- Herstellung von Phosphorsäure nach anderen Verfahren mit geringerem Schwefelsäureeinsatz.

Für Koppelprodukte, die bei der Verwendung von Schwefelsäure entstehen, mussten besondere Einsatzgebiete gefunden werden, z. B.:

- Vermarktung von Eisensulfat aus dem Aufschluss von Ilmenit als Hilfsmittel für die Abwasserreinigung oder Eisensulfatspaltung und Rückführung von Schwefeldioxid in den Prozess,
- Verwendung von Ammoniumsulfat als Düngemittel mit hohem S/N-Gehalt für tropische Gebiete,
- Verwendung von Calciumsulfat aus der Flusssäure-Herstellung als Baustoff.

Die Anteile der Prozesse am Schwefelsäureverbrauch und auch die eingesetzte Menge Schwefelsäure schwanken je nach Verbraucherland stark. Der prozentuale Verbrauch von Schwefelsäure in Deutschland in den verschiedenen Einsatzgebieten ist in Tabelle 1.9 aufgeführt.

Tab. 1.9 Verbrauch von Schwefelsäure in Deutschland 1990 [9]

Einsatzgebiet	Verbrauch (%)
Organische Chemie, insbesondere	ca. 46
● Herstellung von Kunststoffen;	
● Chemiefasern	
● Petrochemie	
Anorganische Chemie, insbesondere	ca. 18
● Titandioxid-Herstellung	
● Flusssäure-Herstellung	
Phosphorsäure- und Düngemittelindustrie	ca. 5
Nichtchemische Industrie, z. B.	ca. 30
● Metallbeizen	
● Akkumulatoren	
Gesamt	99

2

Elementarer Schwefel

2.1

Eigenschaften

2.1.1

Physikalische Eigenschaften**Physikalischer Zustand**

Fester Schwefel kommt in verschiedenen allotropen Formen vor. Bei Normalbedingungen liegt er in der rhombischen α -Form vor (hellgelb, S_8). Wird er langsam auf $95,5\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, so geht er in die monokline β -Modifikation über (fast farblos, S_8), die bis $119\text{ }^\circ\text{C}$ stabil ist. Danach schmilzt der Schwefel. Wird die Schmelze wieder abgekühlt, so bildet sich bei Unterschreiten von $95,5\text{ }^\circ\text{C}$ die feste α -Modifikation.

Wird die rhombische α -Form schnell erhitzt, entsteht keine monokline Zwischenform, sondern der Schwefel verflüssigt sich direkt bei $114,5\text{ }^\circ\text{C}$.

In der flüssigen Phase liegt der Schwefel ebenfalls in verschiedenen Modifikationen vor. Wird die feste α -Form über $119\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, so entsteht die hellgelbe flüssige π -Form, in der der Schwefel hauptsächlich als S_8 -Ring vorliegt. Nach einigen Stunden erniedrigt sich der Schmelzpunkt auf $114,5\text{ }^\circ\text{C}$ (einige der S_8 -Ringe spalten sich auf).

Bis $160\text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Viskosität von Schwefel ständig zu. Dies führt man auf die Bildung der amorphen μ -Form zurück, die durch Öffnen der S_8 -Ringe, Bildung von Biradikalen und deren Zusammenschluss zu langkettigen Molekülen entsteht. Bei sehr schnellem Abkühlen wird diese Modifikation bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ in einen plastischen Zustand übergeführt. Nach zwei Tagen wird die Masse fest (die S_8 -Ringe bilden sich zurück). Der Schwefel ist bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ rotbraun. Bei weiterer Erwärmung über $187\text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Viskosität wieder ab, weil die langkettigen μ -Schwefelmoleküle zu kurz-kettigen μ -Schwefelmolekülen zerfallen.

Die molekulare Zusammensetzung des flüssigen Schwefels von 120 bis $340\text{ }^\circ\text{C}$ ist in Abbildung 2.1 dargestellt [10].

Auch in der Gasphase (Siedepunkt bei $444,6\text{ }^\circ\text{C}$) liegt der Schwefel in Form von Molekülen unterschiedlicher Größe vor. Mit zunehmender Temperatur bilden sich S_6 -, S_4 - und dann S_2 -Moleküle. Erst bei $2000\text{ }^\circ\text{C}$ liegt atomarer Schwefel vor.

Die molekulare Zusammensetzung des Schwefels im Bereich von 300 bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ist in Abbildung 2.2 gezeigt [10].

Viskosität

Von großer Bedeutung für die Auslegung von Schwefelanlagen ist die Viskosität des Schwefels, die wie bereits erwähnt bei ungefähr $187\text{ }^\circ\text{C}$ ein Maximum erreicht. Das Maximum ist bei geringfügigen Verunreinigungen geringer ausgeprägt. Die Verunreinigungen bewirken die Bildung von kürzeren μ -Ketten.

Auch das Vorhandensein von H_2S im Schwefel erniedrigt die Viskosität. Die Konzentration von H_2S im Schwefel wiederum erhöht sich bei dem im Claus-Prozess gewonnenen Schwefel mit der Temperatur. Eine möglichst niedrige Viskosität ist

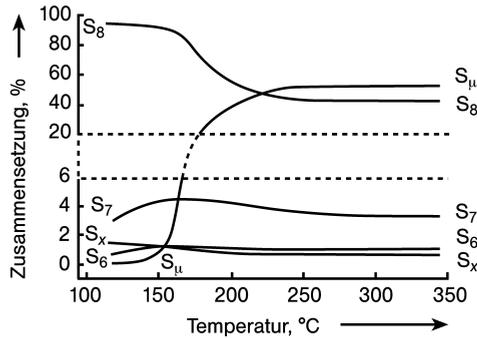


Abb. 2.1 Molekulare Zusammensetzung von Schwefel zwischen 120 und 340 °C

vorteilhaft für den freien Abfluss von gebildetem Schwefel aus den Kondensatoren und von Bedeutung für die korrekte Auslegung der Pumpen.

Die Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 2.3 dargestellt [11, 12]. Weitere physikalisch-chemische Daten von Schwefel [11] sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Weitere Eigenschaften

Schwefel hat eine extrem geringe Wärme- und elektrische Leitfähigkeit und wird durch Reibung stark negativ aufgeladen. Diese Eigenschaften sind für die Handhabung und den Transport von Schwefel von Bedeutung.

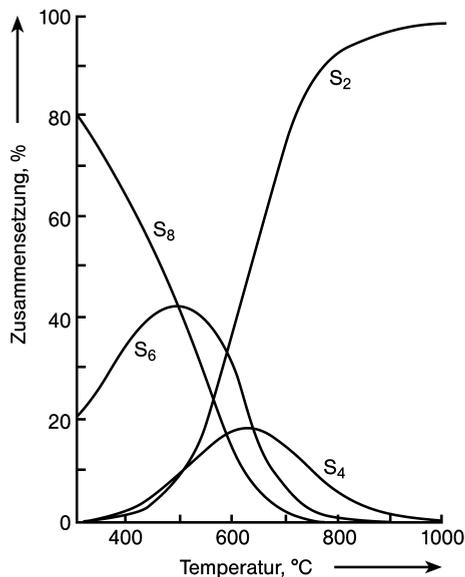


Abb. 2.2 Molekulare Zusammensetzung von Schwefel zwischen 350 und 1000 °C

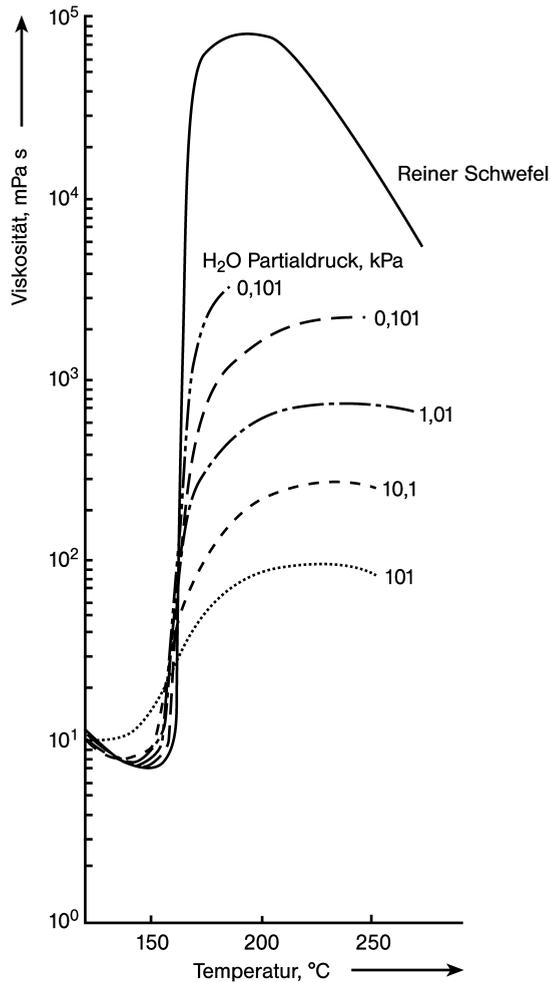


Abb. 2.3 Viskosität des flüssigen Schwefels in Abhängigkeit vom Wasserdampf-Partialdruck

Schwefel ist unter anderem in CS_2 , Naphthalin und chlorierten Aromaten und besonders gut in Dischwefeldichlorid löslich.

2.1.2

Chemische Eigenschaften

Im Folgenden werden chemische Eigenschaften aufgelistet, die bei der Erzeugung und Verarbeitung von Schwefel von Bedeutung sind.

- Unter Einwirkung von feuchter Luft kann Schwefel zu Schwefelsäure und SO_2 reagieren. Dies führt zu Korrosion und Beschädigung von Lagerbehältern und lässt sich durch Beschichten der Behälter mit Kalk verhindern.

Tab. 2.1 Physikalisch-chemische Daten von Schwefel

Dynamische Viskosität (Pa s)							
120 °C	140 °C	158 °C	160 °C	180 °C	187 °C	200 °C	300 °C
0,017	0,008	0,006	5,952	86,304	93,0	78,864	3,72

Dichte (kg m^{-3}) im festen Zustand: α -Form: 2070; β -Form: 1960, μ -Form: 1920

Dichte (kg m^{-3}) der Flüssigkeit:

115 °C	125 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C	445 °C
1808	1801	1780	1756	1728	1697	1666	1638	1614

Dichte (kg m^{-3}) im gasförmigen Zustand: 470 °C: 37

Schmelzpunkt (°C):

	Ideal	Normal
α -Form:	112,8	110,2
β -Form:	119,3	114,6

Siedepunkt: 444,6 °C

Oberflächenspannung (nN m^{-1}):	125 °C	200 °C	300 °C	400 °C
	58,1	52,3	47,0	41,1

Dampfdruck p (bar), T (K): $\log_{10}(p) = (4830/T) + 5 \log_{10}T - 21,005$

Spezifische Wärme ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) im festen Zustand:

α -Form (273–369 K): $C_p = 14,989 + 0,0261 T$

β -Form (273–392 K): $C_p = 14,905 + 0,0291 T$

Spezifische Wärme ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$) im flüssigen Zustand:

150 °C	160 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
1,078	1,867	1,109	1,081	1,112	1,133	1,160

Molwärme des Gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$): $C_p = A + BT + CT^2$

S-Molekül	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
A	36,5	57,6	82,6	106,6	131,8	156,0	181,3
B · 10 ⁴	6,7	3,2	34,0	8,5	6,7	10,9	9,6
C	-376812	-633044	-711756	-1645831	-1720775	-2335397	-2280131

Bildungsenergie (J g^{-1}): bei 95,5 °C: 12,527

Schmelzwärme (J g^{-1}): α -Form (112,6 °C): 62,25, β -Form (119,0 °C): 43,54

Verdampfungswärme (J g^{-1}): 200 °C: 308,6

300 °C: 289,3

400 °C: 278,0

Thermische Leitfähigkeit, flüssig ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$):

140 °C	160 °C	180 °C	200 °C	210 °C
0,1323	0,1365	0,1407	0,1469	0,1545
				0,1583

- Bei 250 °C entzündet sich Schwefel an Luft, wobei die Anwesenheit von SO₂ den Zündpunkt weiter senkt.
- In alkalischer Lösung (z. B. in der Quenchkolonne der Tailgas-Anlage, Abschnitt 2.4) kann der Schwefel (bei ungenügender Umsetzung von Schwefel und SO₂ zu H₂S) Polysulfide bilden und zur Verstopfung von Anlagenteilen führen.

2.2

Entschwefelung von Erdgas, Erdöl und Kohle

Die Gewinnung von Schwefel aus elementaren Schwefelvorkommen verliert immer mehr an Bedeutung. Der Schwefel, der bei der Verarbeitung von Erzen als SO₂ frei wird, wird zur Gewinnung von Schwefelsäure verwendet (siehe Abschnitt 4).

Der größte Teil des Gesamtvorkommens an Schwefel befindet sich in der Kohle (mehr als 80% aller Schwefelreserven; Schwefelgehalt 2–4%). Doch auch die Kohle wird nicht zur Gewinnung von Schwefel eingesetzt, sondern z. B. zur Erzeugung von Strom verbrannt. Das dabei frei werdende SO₂ ist in so geringer Konzentration vorhanden, dass zum Schutze der Umwelt nur Verfahren zur Entfernung von SO₂, wie zum Beispiel dessen Umsetzung zu Gips, zu erwähnen sind. Verfahren zur Erzeugung von Schwefel sind nicht rentabel.

Zur Entschwefelung von Erdgas mit sehr geringen Mengen an H₂S, das z. B. in Steam Reformern eingesetzt werden soll, kann auch ZnO verwendet werden. Das Zinkoxid reagiert mit dem H₂S in einem Festbett und wandelt sich zu ZnS um. Das ZnS muss nach der Beladung gegen ZnO ausgetauscht werden, kann also nicht regeneriert werden. Auch bei diesem Verfahren wird nur H₂S im Gas entfernt, ohne Schwefelbildung.

Wird Kohle vergast (nicht verbrannt), so wird das dabei entstehende H₂S in weiter unten beschriebenen Verfahren entfernt und zu Schwefel umgesetzt. Der größte Anteil des Schwefels (97%) wird über die Entschwefelung von Erdgas (0–30% Schwefelgehalt) und Erdöl (0,1 bis 2,8% Schwefelgehalt) gewonnen.

2.2.1

Entschwefelung von Erdöl

Der im Erdöl enthaltene Schwefel (neben H₂S auch organische Schwefelverbindungen) findet sich nach der Rohöldestillation hauptsächlich in den niedrig siedenden Fraktionen, die früher oft als Brenngas verwendet wurden. Die niedrig siedenden Fraktionen werden nun mehr und mehr zu mittleren Destillaten verarbeitet, da für diese eine größere Nachfrage besteht. Die Mitteldestillate müssen jedoch strengere Auflagen bezüglich ihres Schwefelgehalts erfüllen. Somit müssen die Kapazitäten für die Anlagen zur hydrierenden Entschwefelung für diese Destillate erhöht werden. Nach der Entschwefelung der Mitteldestillate bzw. nach deren Umwandlung zu Leichtsiedern liegt der Schwefel in Form von H₂S vor. Das resultierende »Offgas«, ist ein Gemisch aus H₂S, H₂ und Kohlenwasserstoffen und wird der Entschwefelungsanlage zugeführt. Bei der Umwandlung von Schwersiedern in Leichtsieder anfallendes H₂S findet sich gelöst in wässrigen Kondensaten und im Abwas-

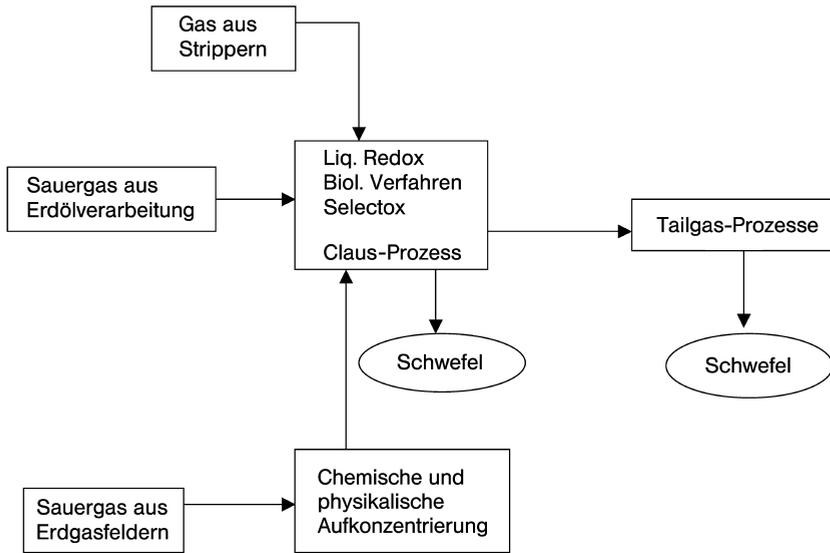


Abb. 2.4 Schema einer Gasaufbereitungsanlage

ser von Wäschern. Dieses sogenannte Sauerwasser wird in Sauerwasserstrippern von H_2S (und auch von ebenfalls vorhandenem Ammoniak) befreit und der Entschwefelungsanlage zugeführt.

2.2.2

Entschwefelung von Gasen

Auf Grund der korrosiven und toxischen Eigenschaften von H_2S müssen Erdgas aus dem Bohrloch und Gase aus Raffinerieprozessen entschwefelt werden. Dabei wird das Gas aus dem Bohrloch meist erst bzgl. H_2S aufkonzentriert. Das Schema einer Gasaufbereitungsanlage ist in Abbildung 2.4 gezeigt.

2.2.2.1 Absorption mit Hilfe von chemischen oder physikalischen Lösemitteln, Herstellung von Gasen mit aufkonzentriertem H_2S

Die Absorptionsverfahren erhöhen die H_2S -Konzentration im Gas (hauptsächlich für Erdgas nötig) und liefern ein Reingas und ein ›Claus-Gas‹, das im gleichnamigen Prozess zu Schwefel verarbeitet werden kann.

Bei den physikalischen und chemischen Absorptionsverfahren wird das zu reinigende Gas im Gegenstrom zu dem Lösemittel am Boden einer Kolonne aufgegeben. Das Lösemittel absorbiert das H_2S (mehr oder weniger selektiv, je nach Auslegung und Art des Prozesses), das gereinigte Gas verlässt die Kolonne über Kopf. Das Lösemittel wird entweder durch Strippern mit Dampf (chemische Wäsche) oder durch Druckreduzierung (bei der physikalischen Wäsche) regeneriert. Dabei wird das mit H_2S angereicherte Gas frei. Als chemische Lösemittel werden Amine (Monoethanolamin, Diisopropanolamin, Diethanolamin oder Methyldiethanolamin, abgekürzt

MEA, DIPA, DEA und MDEA), als physikalische Lösemittel unter anderen Methanol (Purisol-Verfahren) und Dimethylether (Selexol-Verfahren) verwendet.

Die Wahl des Verfahrens wird durch die im Gas enthaltenen Stoffe und die weitere Nutzung des Gases bestimmt.

2.2.2.2 Direkte Umsetzung von H_2S in Redox-Prozessen

Ist H_2S in geringen Mengen (<5 %) im Gas vorhanden und sind die Gasmengen relativ gering (5 t d^{-1}), kann das Gas in Prozessen wie Stretford, Lo-Cat, Crystasulf oder Sulfint in einer Lösung, die einen oxidierbaren/reduzierbaren Metallkomplex enthält, absorbiert und oxidiert werden. Der sich dabei bildende elementare Schwefel, der physikalisch abgetrennt wird, besitzt allerdings nicht die für Schwefelsäure geforderte Reinheit und ist ein Abfallprodukt. Deshalb empfiehlt sich bei hohen H_2S Konzentrationen oder großem Durchsatz (große Schwefelmengen werden gebildet) der Einsatz eines Verfahrens, bei dem Schwefel als verkaufsfähiges Produkt entsteht. Das Lösemittel der oben genannten Prozesse erhält durch das Durchblasen von Luft seine oxidierenden Fähigkeiten zurück.

2.2.2.3 Biologische Entfernung

Im Thiopaq-Prozess wird H_2S bei Umgebungstemperatur und -druck in einer Wäsche entfernt. Das Lösemittel wird in einem biologischen Reaktor regeneriert, in dem die Sulfide zu Schwefel oxidiert werden. Auch hier ist der Schwefel kein verkaufsfähiges Produkt.

2.2.2.4 Claus-Verfahren

Gase aus der Erdölverarbeitung bzw. Gase aus den Wäuschen von Erdgas mit aufkonzentriertem H_2S von mindestens 20 % bis weit über 90 % H_2S werden im Claus-Prozess verarbeitet.

Verfahrensprinzip

Die Gase werden zuerst über einen Abscheider geführt, der mitgerissene Flüssigkeit aus den Wäuschen abtrennt. Danach werden die Gase in eine Brennkammer geleitet, wo sie mit der entsprechenden Menge an Luft gemischt werden und miteinander reagieren. Die Luftmenge ist so bemessen, dass kein Sauerstoff in die nachfolgenden katalytischen Reaktoren gelangt. Dabei wird eine Umsetzung von H_2S zu S bis nahezu an das Gleichgewicht erreicht (d. h. 50–60 %, je nach Einsatzgas).

In der Brennkammer laufen unter anderem folgende Reaktionen ab:



Die vorwiegend stattfindenden chemischen Reaktionen (2.1) bis (2.3) sind exotherme Vorgänge. Die Temperaturen in der Brennkammer erreichen dabei 800 bis 1450 °C.

Um eine optimale Umsetzung zu gewährleisten, muss ein stöchiometrisches Verhältnis von $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ von 2 eingestellt werden. Dieses Verhältnis wird durch eine optimale Luftregelung erreicht.

Sauergase aus Strippern können gemischt mit den Sauergasen aus den Wäschen oder in einer separaten Brennermuffel verbrannt werden. Dabei muss darauf geachtet werden, dass der enthaltene Ammoniak vollständig umgesetzt wird.

Der Brennkammer ist ein Dampferzeuger nachgeschaltet, der das Prozessgas auf ca. 200 bis 280 °C abgekühlt. Dabei fällt bereits eine den thermodynamischen Bedingungen entsprechende Schwefelmenge aus.

Nach dieser thermischen Stufe wird in den folgenden katalytischen Stufen (ein Katalysator ist nötig um bei tieferen Temperaturen H_2S und SO_2 zu aktivieren) H_2S und SO_2 weiter zu Schwefel umgesetzt.

Bei geringen CO_2 -Gehalten, also hohem H_2S -Gehalt, im Gas zur Claus-Anlage genügt ein Aluminiumkatalysator (Gastemperatur 200 °C) zur weiteren Umsetzung. Eine Temperatur von 200 °C gilt als optimal, um eine hohe Umsetzung von H_2S plus SO_2 zu Schwefel zu gewährleisten. Je niedriger die Temperatur, desto mehr liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Schwefels. Es muss jedoch auch sichergestellt sein, dass der Katalysator aktiv ist und der Schwefel darauf nicht auskondensiert.

Bei hohen CO_2 -Gehalten bildet sich in der Brennkammer COS. Dieses COS wird bei einer Eintrittstemperatur von 230 bis 280 °C (um die Hydrierung des COS zu gewährleisten) über einen Titankatalysator geleitet, am Katalysator in H_2S umgewandelt und reagiert danach mit SO_2 zu Elementarschwefel.

Das Reaktionsgas verlässt den ersten Reaktor bei Temperaturen von bis zu 320 °C und wird dem Schwefelkondensator zugeleitet. Hier erfolgt eine Abkühlung des Gases auf ca. 160 bis 175 °C (abhängig von der Druckstufe des Dampfes, der durch die abgeführte Wärme dabei produziert wird). Bevor das Gas der nächsten katalytischen Stufe zugeführt wird, wird es im Prozessgaserhitzer wieder auf ungefähr 200 °C aufgeheizt. Je nach gewünschtem Schwefelrückgewinnungsgrad können zwei oder drei katalytische Stufen zum Einsatz kommen.

Das im Claus-Verfahren gereinigte Gas kann nun entweder einer thermischen oder katalytischen Verbrennung zugeführt werden. Dabei werden die Reste an H_2S zu SO_2 oxidiert und verlassen die Anlage über den Kamin.

Sind von der Gesetzgebung höhere Anforderung an die Luftreinheit gestellt, so muss das Gas aus der Claus-Anlage in einem Tailgas-Verfahren (s. Abschnitt 2.4) noch weiter gereinigt werden.

Ein Schema einer typischen Claus-Anlage ist in Abbildung 2.5 zu sehen.

Varianten

Bei H_2S Gehalten unter 40% kommen verschiedene Verfahrensvarianten in Betracht:

- Die Einsatzgase können vorgewärmt werden.
- Split-flow-Konfiguration (nur möglich bei Gasen ohne Verunreinigungen, die den Katalysator schädigen): Dabei wird ein Teil des Sauergases am Ofen vorbei-

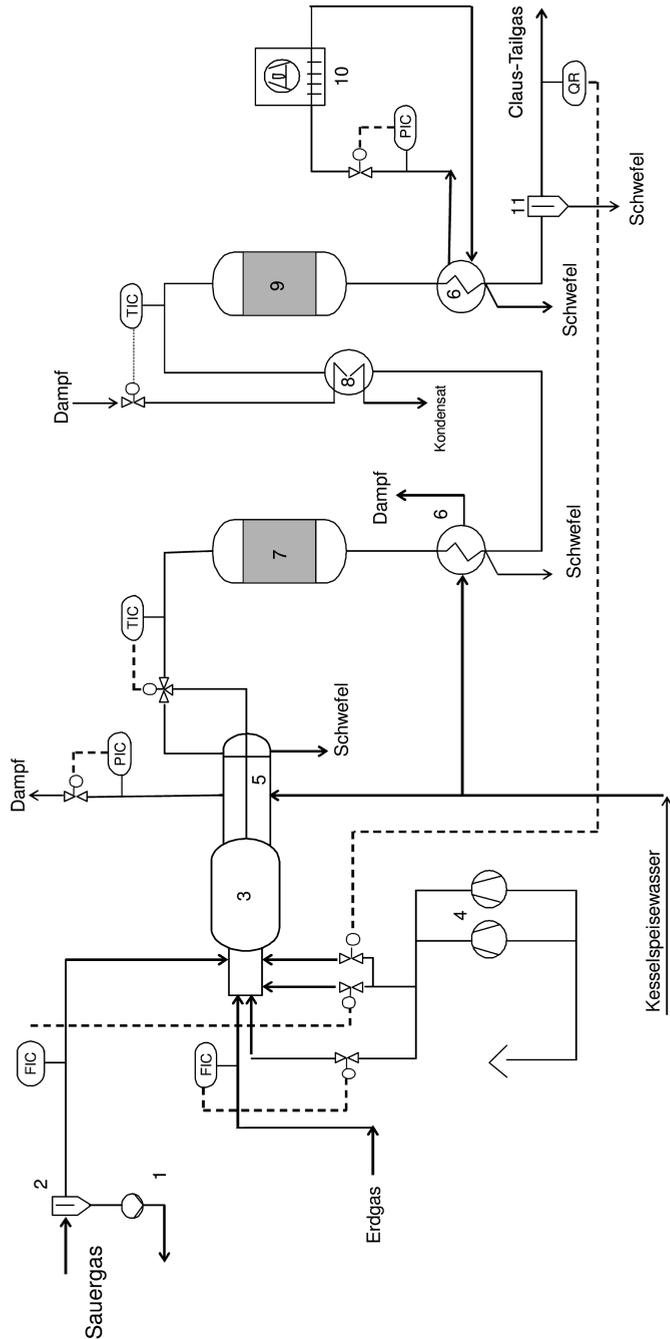


Abb. 2.5 Schema einer Claus-Anlage

- 1 Kondensatpumpe, 2 Sauer gasabscheider, 3 Brenner, 4 Gebläse, 5 Dampfkessel, 6 Gaskühler, 7 Claus-Reaktor I, 8 Erhitzer, 9 Claus-Reaktor II, 10 Dampfkondensator, 11 Schwefelseparator

geführt. Im Ofen wird nicht nur ein Drittel des H_2S verbrannt (um ein Verhältnis von $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2 = 2$ zu erreichen) sondern mehr. Dadurch steigt die Verbrennungstemperatur im Ofen.

- Eine höhere Verbrennungstemperatur kann auch durch Zufuhr von Heizgas erreicht werden. Dies hat allerdings den Nachteil, dass die Anlage größer gebaut werden muss, da zum Prozessgas noch die Abgasmenge aus der Heizgasverbrennung hinzukommt.
- Zufuhr von Sauerstoff statt Luft: Dies hat den Vorteil, dass der in der Luft enthaltene Stickstoff wegfällt. Dadurch erniedrigt sich das Gasvolumen, das im Ofen erhitzt werden muss. Bei gleichen zu verarbeitenden Sauerstoffmengen erhöht sich dabei die Temperatur. Es gibt verschiedene Varianten dieses Prinzips, die wichtigsten sind der Lurgi Multipurpose Oxygen Burner, der Cope-Prozess und der BOC-Prozess.

Der Brenner des *Lurgi Multipurpose Oxygen Burner* ist so aufgebaut, dass die heiße Sauerstoffflamme von kühlender Luft umgeben ist, d.h. im Inneren der kombinierten Brennerlanze fließt Sauerstoff umgeben vom Sauerstoffgas. Die Luft wiederum wird ganz außen zugeführt. Der Brenner besteht aus mehreren Lanzen, die am Umfang des Brenners ringförmig angeordnet sind

Beim *Cope-Prozess* wird ein Teil des gekühlten Prozessgases zur Brennkammer zurückgeführt, um die Temperatur in der Brennkammer zu kontrollieren.

Der Prozess von *BOC* benutzt zwei Brenner, Brennkammern und Abhitzeessel. Der Sauerstoffstrom wird aufgespalten und speist sowohl den ersten als auch den zweiten Brenner. Im zweiten Brenner wird das verbrennende Gas durch das Prozessgas des ersten Brenners gekühlt.

2.2.2.5 Selectox

Das Selectox-Verfahren beruht auf einer rein katalytischen Umsetzung. Dabei wird vorgewärmtes Sauerstoffgas mit Luft gemischt, und H_2S an einem Katalysator selektiv zu SO_2 umgesetzt. Im gleichen Reaktor findet auch eine Reaktion von H_2S und SO_2 zu Schwefel statt. Nach Kondensation und Wiederaufheizen folgen zwei Claus-Reaktoren. Bei diesem Verfahren kann mit nicht verunreinigtem Sauerstoffgas mit weniger als 5% H_2S eine Schwefelrückgewinnung von bis zu 90% erreicht werden. Für Gase mit bis zu 40% H_2S wird eine Variante des Prozesses angewandt, bei der ein Teil des Gases zum ersten Reaktor zurückgeführt wird, um so den Katalysator zu kühlen. Beide Verfahren kommen bei relativ kleinen Volumenströmen zum Einsatz.

2.3

Entgasung

Im auskondensierenden Schwefel befinden sich gelöstes H_2S und Polysulfide. Je höher die Temperatur des Kondensators, desto größer der Anteil dieser Komponenten. Bei längerer Lagerung zersetzen sich zum Einen die Polysulfide, zum Anderen gasförmig das gelöste H_2S langsam aus. Dies führt zu gefährlichen Konzentrationen in

geschlossenen Behältern (z. B. in Tanks oder Transportbehältern). Des Weiteren gibt es Probleme bei der Verfestigung von ungenügend oder nicht entgastem Schwefel. Deshalb muss das H_2S vom Schwefel abgetrennt werden, wofür es verschiedene Methoden gibt.

- *Aquisulf-Verfahren*: Hierbei werden die Polysulfidketten katalytisch zerstört. Das dadurch entstehende und das gelöste H_2S werden von der flüssigen in die gasförmige Phase transportiert, indem man den Schwefel mittels Pumpen und Sprühdüsen in Kammern zerstäubt. Das nun in der Gasphase vorliegende H_2S wird durch Luftspülung der Nachverbrennung zugeführt. Als Transportgas kann auch Tailgas benutzt werden.
- Beim *Shell-Entgasungsprozess* wird der Phasenübergang von der Flüssigkeit in die Gasphase durch Einperlen von Luft in den Schwefel erleichtert. Durch Luftspülung wird das H_2S zusammen mit der eingepерelten Luft der Nachverbrennung zugeführt.
- Beim *D'GAASS-Verfahren* wird Schwefel in einer Kolonne im Gegenstrom zu Druckluft geführt. Der Phasentransport wird durch Kolonneneinbauten zur Erhöhung der Kontaktfläche erleichtert.

2.4

Reinheit

Da der Schwefel meist zur Verarbeitung von Schwefelsäure verwendet wird, ist die hierfür erforderliche Reinheit bereits als internationaler Standard festgelegt (Tabelle 2.2).

Oft wird auch ein Gehalt an Arsen, Selen und Tellur von $< 5 \text{ mg kg}^{-1}$ gefordert. Dies ist nur für Naturschwefel relevant, der z. B. über das Frasch-Verfahren gewonnen wurde.

Für die Herstellung von Schwefelsäure muss in Deutschland die Konzentration an Arsen, Selen und Tellur unterhalb von 1 mg kg^{-1} liegen. Da manche Erdgasvorkommen organisch gebundenes Quecksilber enthalten, sollte der Quecksilbergehalt ebenfalls geringer als $1 \text{ mg pro Kilogramm Schwefel}$ sein.

Tab. 2.2 Reinheit des Schwefels

	Flüssigkeit	Feststoff
Reinheit	>99,9%	>99,7%
Kohlenstoff	<0,02%	<0,05%
Schwefelsäure	<0,01%	<0,01%
H_2S	<10 mg kg^{-1}	<10 mg kg^{-1}
Feuchtigkeit	–	<2%
Farbe	hellgelb	hellgelb

2.5

Endgasreinigung

Die Reinigung von Tailgasen aus der Claus-Anlage kann mittels verschiedener Prinzipien erfolgen.

2.5.1

Katalytische Reinigung von Claus-Tailgas oberhalb des Schwefeltaupunktes

Diese Verfahren wenden die selektive Direktoxidation von H_2S an, d. h. dass H_2S direkt in Schwefel umgewandelt wird. Das *SuperClaus-Verfahren* schließt dabei direkt an den Claus-Prozess, der mit einem höheren Verhältnis von H_2S zu SO_2 gefahren wird an. Das Tailgas, das hauptsächlich H_2S enthält, wird dann am SuperClaus-Katalysator umgesetzt. Eine Variante ist das *EuroClaus-Verfahren*, bei dem das Claus-Tailgas vor der selektiven Oxidation einer selektiven Reduktion unterzogen wird. Dabei wird das restliche SO_2 zu H_2S umgesetzt, bevor das H_2S direkt zu Schwefel oxidiert wird.

Das *Hi/Activity-Verfahren* wendet ebenfalls eine direkte Oxidation des H_2S zu Schwefel an. Das Claus-Gas wird dabei vor dieser Stufe einer Hydrierung/Hydrolyse unterzogen um SO_2 , COS , CS_2 und Schwefel zu H_2S umzuwandeln. Die direkte Oxidation kann allerdings auch unmittelbar der letzten Claus-Stufe folgen, wie beim SuperClaus-Verfahren praktiziert.

2.5.2

Katalytische Reinigung von Claus-Tailgas unterhalb des Schwefeltaupunktes

Bei diesen Prozessen wird im Prinzip die Claus-Reaktion weitergeführt, mit dem Unterschied, dass die Reaktion unterhalb des Taupunkts (bei etwa 120–130 °C) abläuft. Deshalb kondensiert der Schwefel auf dem Katalysator und muss zyklisch wieder entfernt werden. Es sind zwei Reaktoren nötig, ein Reaktor ist im adsorbierenden Betrieb, der zweite wird zur selben Zeit regeneriert. Die Verfahren unterscheiden sich hauptsächlich in der Art wie der Schwefel entfernt wird.

Sulfreen-Verfahren

Beim Sulfreen-Verfahren (siehe Abb. 2.6) erfolgt die Schwefelentfernung in einem Regenerationskreislauf. Dabei wird Gas erhitzt (auf etwa 300 °C) und durch den Reaktor mit zu regenerierendem Katalysator geführt. Der Schwefel verdampft und wird in einem nachgeschalteten Kondensator abgeschieden. Das Gas wird über ein Gebläse wieder dem Erhitzer zugeführt. Die Rückgewinnungsrate liegt beim Sulfreen-Verfahren bei einer vorgeschalteten zweistufigen Claus-Anlage bei 99,0 bis 99,5 %.

Modifikationen des Sulfreen-Verfahrens sind

- beim *Maxisulf-Verfahren* (bis 99,0 %) wird das Tailgas in 2 Ströme a) und b) geteilt. Der Reaktor wird mit einem Teil a) des Claus-Tailgases regeneriert. Das Gas a), das aus dem regenerierten Reaktor herauskommt, wird wieder mit b) vermischt.

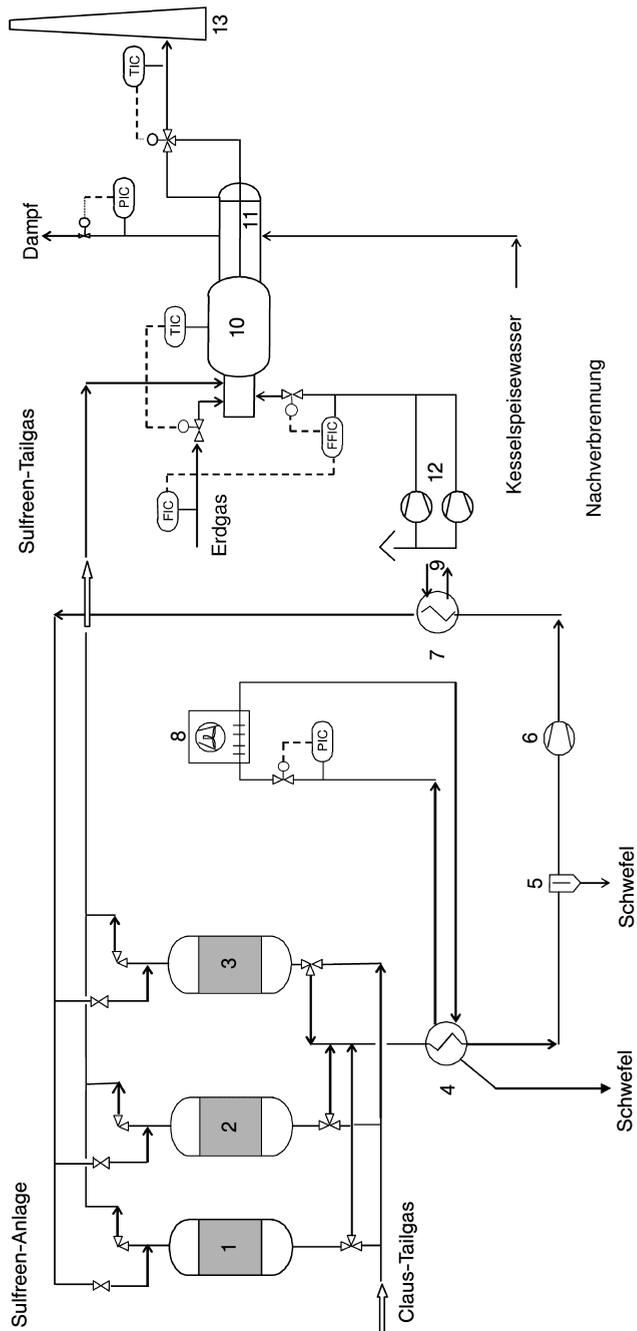


Abb. 2.6 Sulfreen-Verfahren mit Nachverbrennung

1–3 Sulfreen-Reaktoren, 4 Kondensator, 5 Schwefelseparator, 6 Gebläse, 7 Reheater, 8 Kondensator, 9 Prozessabgas zur Verbrennung, 10 Brennkammer, 11 Verdampfer, 12 Gebläse, 13 Kamin

- Das *Hydrosulfreen-Verfahren* (bis 99,5%), bei dem COS und CS₂ zu H₂S umgewandelt werden, bevor das Gas dem Sulfreen-Reaktor zugeführt wird.
- Das *Doxosulfreen-Verfahren* (bis 99,9%), bei dem sich der Sulfreen-Stufe eine direkte Oxidation des H₂S unterhalb des Taupunkts anschließt.

Cold Bed Adsorption (CBA)

Die Regeneration des Katalysators erfolgt beim CBA-Verfahren durch heißes Claus-Gas aus dem Claus-Reaktor, der bei hohen Temperaturen (ca. 300 °C) gefahren wird. Nach Kondensation des Schwefels aus dem ersten CBA-Reaktor (der sich in diesem Beispiel in Regeneration befindet) wird das Gas durch den zweiten CBA-Reaktor geleitet. Ist der Reaktor regeneriert, wird das Gas aus dem Claus-Reaktor abgekühlt und dann erst über den ersten und danach den zweiten CBA-Reaktor gefahren. Ist der zweite CBA-Reaktor mit Schwefel beladen, so wird er durch heißes Claus-Gas regeneriert. Die Rückgewinnungsraten schwanken, je nachdem in welchem Betriebsabschnitt sich die Anlage befindet, und liegen bei bis zu 99,5% wenn beide Reaktoren im Adsorptionsmodus arbeiten.

MCRC

Das Gas aus dem ersten Claus-Reaktor wird in jedem Fall durch einen Kondensator geführt und für die Regeneration erneut erhitzt. Dem Reaktor in Regeneration folgen jeweils ein Kondensator und danach die Reaktoren im Adsorptionsbetrieb. Bei einer Anlage mit drei MCRC-Reaktoren (einer in Regeneration, die anderen beiden in Adsorption) treten keine Schwankungen in der Rückgewinnungsrate für Schwefel auf. Allerdings sind die Investitionskosten gegenüber eine Anlage mit zwei Reaktoren erhöht.

2.5.3

Prozesse basierend auf Claus-Tailgas in flüssiger Phase

Das *Clauspol-Verfahren* wendet das Prinzip des Claus-Prozesses in flüssiger Phase an. Hierbei müssen H₂S und SO₂ zuerst von der gasförmigen in eine flüssige Phase transportiert werden. In dieser flüssigen Phase, die einen gelösten Katalysator enthält, reagiert das H₂S mit dem SO₂ gemäß der Claus-Reaktion. Der sich bildende Schwefel ist mit der Flüssigkeit nicht mischbar und kann daher abgetrennt werden. Das Verfahren läuft bei Umgebungsdruck und bei Temperaturen von etwa 120 °C. Die Ausrüstung besteht aus einer Kolonne, in der der Phasenübergang und die Reaktion stattfinden, einer Pumpe um die Flüssigkeit umzupumpen und einem Wärmetauscher zur Kühlung der Flüssigkeit. Der flüssige Schwefel wird am Sumpf der Kolonne abgezogen. Rückgewinnungsgrade von bis zu 99,8% sind mit dieser Methode zu erreichen.

2.5.4

Prozesse mit reduziertem Claus-Tailgas (Abb. 2.7)

Bei allen diesen Prozessen werden zunächst die im Prozessgas enthaltenen Schwefelkomponenten reduziert. Dabei wird das Claus-Tailgas meist in eine Brennkammer geleitet und temperaturgeregelt durch Verbrennen von Heizgas aufgeheizt. Bei Bedarf wird auch Reduktionsgas, von einem S_8 -Analysator konzentrationsgeregelt, zugeführt. Die erforderliche Verbrennungsluft wird im Verhältnis zum Heizgas geregelt. Das erwärmte Prozessgas gelangt dann in den mit einem Cobalt-Molybdän-Katalysator gefüllten Reduktionsreaktor.

In den meisten Verfahren, die auf reduziertem Tailgas basieren, wird das gebildete H_2S in einem Lösemittel absorbiert. Das Prozessgas vom Reduktionsreaktor muss, bevor es zum Absorptionsteil des Prozesses gelangt, von 320 °C abgekühlt werden. Außerdem muss der Taupunkt des Wassers gesenkt werden. Dazu wird das Gas zuerst im Prozessgaskühler auf 175 °C gekühlt. Wasser wird durch einen direkten Kühler (Quenchkolonne) auskondensiert und das Gas verlässt die Quenchkolonne mit ungefähr 40 °C . Die Kühlung des Prozessgases in der Quenchkolonne erfolgt mittels Kreislaufwasser in einem geschlossenen Kühlkreislauf. Das dabei ständig anfallende Überschusswasser wird über eine Niveauregelung aus dem Kühlkreislauf ausgeschleust und über den Abwasserfilter wieder dem Sauerwasserstripper zugeführt.

Das den direkten Kühler verlassende Prozessgas gelangt dann in den Absorber. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich hauptsächlich in der Art des Lösemittels oder der Bauweise des Wärmetauschers. Zu nennen wären z. B. das LTGT-Verfahren, das Scot-Verfahren, BSR Amine, Resulf, HCR und AGE/Dual Solve.

Im Absorber wird das H_2S durch das Lösemittel bis auf $< 300\text{ vppm}$ selektiv ausgewaschen, wobei ein Teil des im Gas enthaltenen CO_2 mit ausgewaschen wird. Das den Absorber verlassende Gas wird einer thermischen Nachbrennkammer zugeführt, in der das restliche H_2S zu SO_2 umgesetzt wird, bevor das Gas in die Atmosphäre entlassen wird. Die beladene Absorptionslösung wird aus dem Kolonnensumpf des Absorbers in die Regeneration gepumpt. Die regenerierte Lösung wird dann wieder dem Absorber zugeführt.

Das in Abschnitt 2.2.2.5 erwähnte Selectox-Verfahren zur Behandlung von Gasen mit geringen Mengen an H_2S kann natürlich auch zur Tailgas-Reinigung eingesetzt werden. In diesem Fall folgt nach dem reduzierenden Betriebsabschnitt ein katalytischer Reaktor (statt einer Kolonne wie bei der Absorption durch Lösemittel). Dieser setzt H_2S selektiv zu SO_2 um und katalysiert gleichzeitig die Claus-Reaktion. Dabei können Wirkungsgrade von 99,0 bis 99,5% erreicht werden.

2.5.5

Weitere Prozessvarianten

Die Redox-Prozesse, die in Abschnitt 2.2.2.2 für niedrigere H_2S -Gehalte beschrieben wurden, können natürlich auch für die Nachbehandlung des Claus-Tailgases verwendet werden. Des Weiteren gibt es das Wellman-Lord-Verfahren, in dem das

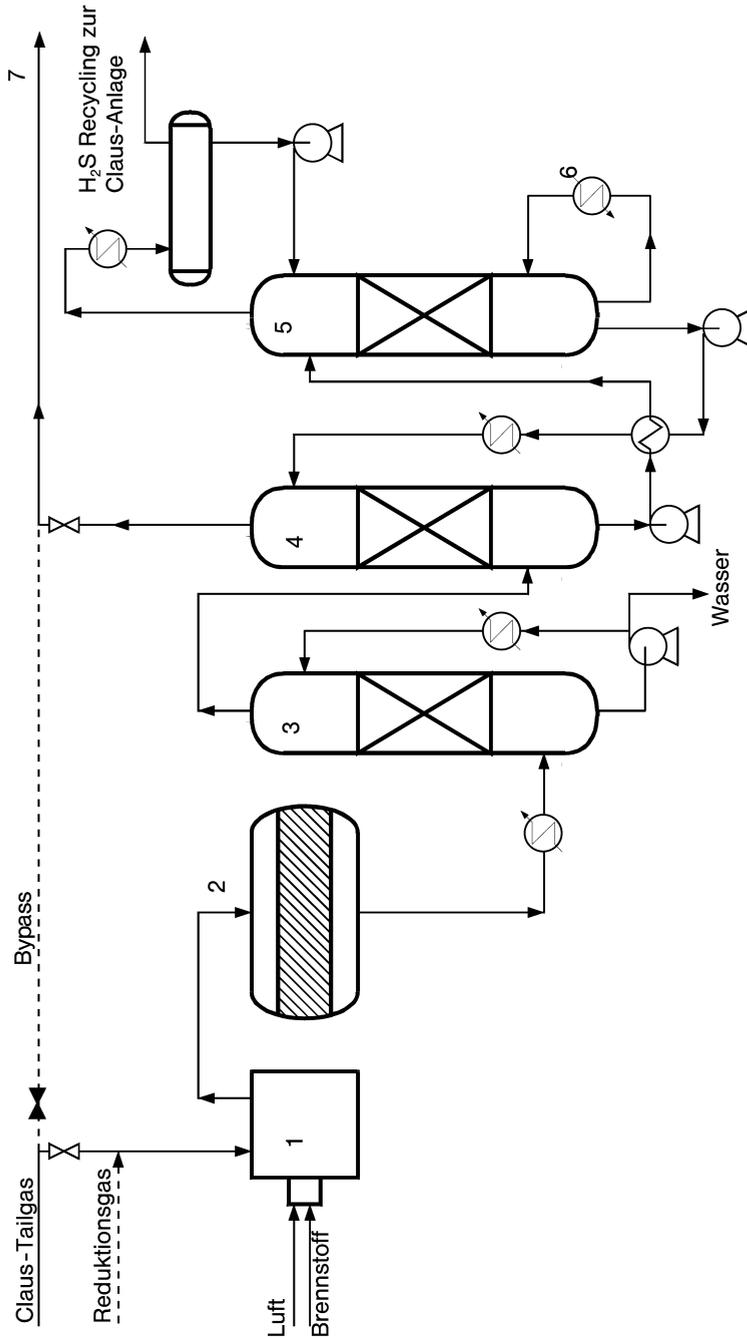


Abb. 2.7 Prozess mit reduziertem Claus-Tailgas

1 Brennkammer, 2 Reduktionsreaktor, 3 Quenche, 4 Absorber, 5 Regeneration, 6 Verdampfer, 7 thermische Nachverbrennung

SO₂ mittels einer Wäsche zum Natriumsalz umgesetzt wird. Bei der Regeneration wird konzentriertes SO₂ frei, das wieder der Claus-Anlage zugeführt werden kann. Ähnlich arbeiten auch das Elsoorb-, das Cominco de Sox- und das Clintox-Verfahren. Mit dem WSR-Verfahren kann aus Claus-Tailgas Schwefelsäure gewonnen werden.

2.6

Verfestigung, Lagerung und Transport von Schwefel

2.6.1

Verfestigung

Schwefel wird in fester, bevorzugt aber in flüssiger Form gehandelt bzw. transportiert. Die flüssige Form hat den Vorteil, gleich in dem physikalischen Zustand zu sein, in dem sie auch weiter verarbeitet wird. Das Aufschmelzen von festem Schwefel ist unökonomisch, da Schwefel immer flüssig anfällt.

Schwefel muss immer entgast werden, vor allem wenn er in flüssiger Form gelagert wird, da sonst giftiges H₂S ausdampft. Die Ansammlung von H₂S im Gasraum über dem Schwefel erreicht dabei tödliche Konzentrationen. Vor der Verfestigung sollte der Schwefel entgast werden um seine Stabilität zu erhöhen.

Auch die Geschwindigkeit, mit der der Schwefel abkühlt, hat einen Einfluss auf die Festigkeit. Bei langsamer Abkühlung gehen viele der im Schwefel enthaltenen Polymere S_x in die S₈-Form über. Je geringer der Anteil an S_x im Schwefel ist, desto geringer ist seine mechanische Stabilität. Des Weiteren ist die Temperatur, auf die der Schwefel abgekühlt wird, entscheidend. Je niedriger sie ist, desto mehr S_x Moleküle bleiben erhalten. Bei einer Abkühltemperatur von 20 °C und einer Abkühlungszeit von unter 1 min verbleibt ein hoher Gehalt an S_x im Schwefel (≈ 4%).

Bei langer Lagerzeit (mehrere Monate) verändert sich das Gitter des Schwefels von monoklin zu orthorhombisch. Diese Umwandlung ist nicht aufzuhalten und kann zu Sprüngen im Schwefel führen, da mit der Umwandlung eine Volumenreduktion einhergeht.

Ungefähr 60% des Schwefels wird weltweit im festen Zustand transportiert. Davon wiederum liegt ein großer Teil als geformter Schwefel vor.

Der Schwefel kann einfach durch Gießen von oberirdischen Blocks und Abkühlen unter atmosphärischen Bedingungen verfestigt werden. Der Schwefel wird in Abraumhalden gelagert und vergrößert sich durch weiteres »Übergießen« mit flüssigem Schwefel in Blockform. Um den Schwefel zu transportieren, muss er dann allerdings bergmännisch abgebaut werden. Dies bringt das Risiko von Staubexplosionen mit sich, außerdem lässt sich diese Art von Schwefel schlechter vermarkten.

Die Anlagen zur Verfestigung unterscheiden sich nicht nur in der technischen Umsetzung, sondern ergeben auch unterschiedliche Produkte. Anlagen, in denen der Schwefel schieferartig (slates) oder flockig (flakes) anfällt, werden von Anlagen, mit denen der Schwefel in die Form von Pellets, Granulaten oder Pastillen gebracht wird, verdrängt. Diese Formen erleichtern das Lagern, Transportieren auf Fließbändern und den Transfer, außerdem wird die Bildung von Staubpartikeln unterbunden. Bei einer Partikelgröße von 2–4 mm sind die Verluste von Schwefel als Staub

und die Brüchigkeit der Partikeln am niedrigsten und die Gefahr von Staubexplosionen am geringsten.

Da die Kosten für Verfestigungsanlagen allerdings bei 10–15 \$ pro Tonne liegen (bei einem Schwefelpreis von 30 \$ pro Tonne im Jahr 2002) werden Produzenten diesen Weg nur einschlagen, wenn Schwefel nicht flüssig oder einfach als von Blocks abgebauter Schwefel verkauft werden kann.

Slates

Bei dieser Technik wird flüssiger Schwefel auf ein Fließband aufgebracht und direkt oder indirekt mit Wasser gekühlt. Dabei verfestigt sich der Schwefel und bildet eine dünne Schicht. Am Ende des Förderbands wird diese Schicht in kleine schieferartige Stücke gebrochen.

Pastillen

Bei dieser Technik wird flüssiger Schwefel auf ein Fließband getropft und von unten gekühlt. Die festen Tropfen fallen am Ende vom Fließband.

Feuchtes Pelletieren (Wet Pelletizing, Water Prilling)

Dabei wird Schwefel über einen speziell geformten Stutzen direkt in Wasser eingebracht. Durch diesen Stutzen erhält der sich verfestigende Schwefel eine sphärische Form.

Air Prilling

Beim Air Prilling wird der flüssige Schwefel in die Luft versprüht und verfestigt sich in großen Türmen, die bis zu 90 m hoch sein können.

Granulieren

Flüssiger Schwefel wird über mehrere Düsen auf schon vorhandene kleine Kristallisationskeime gesprüht, die sich in einer großen rotierenden Trommel befinden. Als Kühlmedium wird dabei angefeuchtete Luft benutzt. Am Ende der Trommel wird das gebildete Granulat ausgebracht.

2.6.2

Lagerung und Transport

Flüssiger Schwefel

Bei Lagerung von Schwefel in flüssiger Form bei Temperaturen von 130–135 °C dampft der noch im Schwefel vorhandene Schwefelwasserstoff aus und kann zu ernsthaften Zwischenfällen bei der Verladung führen. Deshalb sollte Schwefel immer vor der Lagerung entgast werden.

Allerdings kann auch bei einer Entgasung bis zu 10 ppm H₂S Restgehalt im Schwefel noch genügend H₂S ausgasen, um eine Geruchsbelästigung hervorzurufen. H₂S kann außerdem durch die Reaktion von H₂SO₄ mit Eisensulfid entstehen, sowie durch Umsetzung von O₂ (von der Entgasung) mit Schwefelradikalen SO₂ bilden.

Da die thermische Leitfähigkeit von Schwefel gering ist, kann er leicht durch Beheizung im flüssigen Zustand gehalten werden. Die Beheizung erfolgt meist durch niedergespannten Dampf von < 3 bar. Im Lager- oder Transportbehälter werden dazu Rohrschlangen verlegt, in die Dampf aufgegeben wird. Alle Einrichtungen, die flüssigen Schwefel enthalten, müssen mit Hilfe von Begleitrohren, die an der Rohrwand anliegen, peinlich genau beheizt werden.

Fester Schwefel

Bei der Lagerung von festem Schwefel muss mit Bildung von H_2SO_4 gerechnet werden, die durch die Umsetzung von Schwefel durch Schwefelbakterien entsteht.

Um Korrosion durch H_2SO_4 zu vermeiden wird deshalb ein Biozid eingesetzt, das das Wachstum der Bakterien hemmt.

Korrosion entsteht auch bei Kontakt von Schwefel und Wasser mit Stahl. Diese Korrosion hat noch schlimmere Folgen als die Korrosion durch Schwefelsäure, da das gebildete Korrosionsprodukt Eisensulfid durch seine pyrophoren Eigenschaften bei Kontakt mit Luft als Zündquelle wirken kann. Frachträume werden wegen der Gefahr von Korrosion durch H_2S deshalb mit einem Kalk/Wassergemisch geschützt. Diese Art der Beschichtung hält allerdings nur für ungefähr 30 Tage.

Trotz der Korrosionsgefahr ist ein gewisser Gehalt an Feuchtigkeit (1%) günstig bei der Verladung, da dadurch Staubbildung und somit die Gefahr einer Explosion vermieden werden kann.

Zur Vermeidung des Eindringens von Wasser in gelagerten Schwefel wird mit Hilfe von flüssigem Schwefel ein fester Überzug erzeugt.

Transport von Flüssigschwefel

Schwefel flüssig wird in Deutschland per Schiff (Ladung pro Schiff ca. 1000 t), im Bahnkesselwagen (Ladung pro BKW ca. 50 t) oder mit LKW (Ladung pro LKW ca. 20 t) befördert. Die Transportkosten hängen von der Entfernung Schwefelhersteller zu -abnehmer, von der Transportart und den lokalen Gegebenheiten ab. Es werden jeweils speziell beheizte Entladeeinrichtungen aus Stahl benötigt.

Der abgepumpte Schwefel wird in beheizten Behältern mit einem Fassungsvermögen bis zu mehreren 1000 t gelagert.

3

Schwefeldioxid

3.1

Eigenschaften von Schwefeldioxid

Schwefeldioxid, SO_2 , ist ein farbloses, nicht brennbares, giftiges Gas von stechendem Geruch und saurem Geschmack. SO_2 ist eine sehr stabile Verbindung, die erst bei hohen Temperaturen und in Anwesenheit von Katalysatoren, wie Platin oder Vanadiumverbindungen, mit Sauerstoff reagiert. Schwefeldioxid wird zu einem geringen Teil als reines, meist flüssiges Schwefeldioxid produziert und verkauft. Der

Tab. 3.1 Physikalische Eigenschaften von SO₂

Eigenschaft	Wert	Dimension
Molare Masse	64,06	g mol ⁻¹
Molares Volumen	21,89	L mol ⁻¹
Bildungsenthalpie	297,03	kJ mol ⁻¹
Schmelzpunkt bei 101,3 kPa	-75,5	°C
Schmelzwärme	115,6	J g ⁻¹
Siedepunkt bei 101,3 kPa	-10,0	°C
Verdampfungswärme	390	J g ⁻¹
Dichte SO ₂ -flüssig bei -10 °C	1,46	g cm ⁻³
Normdichte SO ₂ -Gas (0 °C, 101,3 kPa)	2,931	g cm ⁻³
kritischer Druck	79,8	bar
kritische Temperatur	157,3	°C
kritische Dichte	0,524	g cm ⁻³
dynamische Viskosität SO ₂ -flüssig bei 0 °C	0,370	mPa s
dynamische Viskosität SO ₂ -gasförmig bei 300 °C	0,025	mPa s
spezifische Wärme SO ₂ -Gas bei 0 °C	607	J kg ⁻¹ K ⁻¹
100 °C	664	J kg ⁻¹ K ⁻¹
300 °C	753	J kg ⁻¹ K ⁻¹
500 °C	807	J kg ⁻¹ K ⁻¹
spezifische Wärme SO ₂ -flüssig bei -10 °C	1357	J kg ⁻¹ K ⁻¹

Hauptanteil wird jedoch zu Schwefelsäure verarbeitet. Wichtige physikalische Eigenschaften von Schwefeldioxid finden sich in Tabelle 3.1.

3.2

Bereitstellung schwefeldioxidhaltiger Gase

Schwefeldioxid erhält man aus der Verbrennung von Schwefel, aus dem Abrösten oder der Schmelze von sulfidischen Erzen, wie Eisen- (Pyrit), Zink- (Zinkblende), Blei-, oder Kupfersulfid, aus der Spaltung von Sulfaten wie Gips und aus der Spaltung von Abfallschwefelsäure. Zur Verbrennung wird vornehmlich atmosphärische Luft eingesetzt, aber auch, besonders in metallurgischen Anlagen, mit Sauerstoff angereicherte Luft oder sogar reiner Sauerstoff. Der Einsatz von reinem Sauerstoff in der Schwefelverbrennung ist aus Kostengründen meist nicht vertretbar.

Wesentliche Bedeutung für die Schwefeldioxid- und letztlich die Schwefelsäureherstellung hat die Schwefelverbrennung, während es in den metallurgischen Anlagen primär um die Metallerzeugung geht und die Schwefelsäure ein Nebenprodukt im Rahmen der umweltgerechten Reinigung schwefeldioxidhaltiger Gase darstellt.

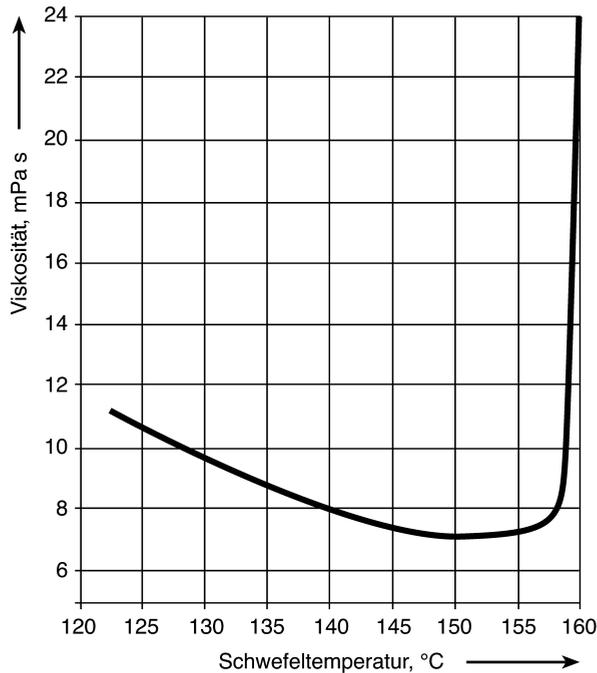


Abb. 3.1 Viskosität des flüssigen Schwefels bis 160 °C

Von der weltweit produzierten Schwefelsäuremenge (ca. $160 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$) stammen ca. 60% aus der Schwefelverbrennung, ca. 30% aus metallurgischen Anlagen und der Rest aus Sulfat und Säurespaltung. In Deutschland ist die Verteilung ungefähr 22%, 60% und 18%.

Schwefel wird heute fast ausschließlich in flüssiger Form eingesetzt und im Allgemeinen auch flüssig angeliefert und zwischengelagert. Zwar ist das Schmelzen und die Filtration des Schwefels beim Betreiber der Verbrennungsanlage unproblematisch, jedoch mit Investitions- und Personalaufwand verbunden. Der flüssige Schwefel hat sein Viskositätsminimum zwischen 145 und 155 °C (s. Abb. 3.1). Durch indirekte Beheizung aller Behälter und Leitungen mit Sattdampf von 4,0 bis 5,0 bar wird er bei dieser Temperatur gehalten. Elektrische Beheizung ist auch möglich, findet aber selten Anwendung, da in einer Schwefelverbrennung Dampf produziert wird und so ohnehin Dampf zur Verfügung steht.

Flüssiger Schwefel zum direkten Einsatz in der Schwefelverbrennung hat die folgenden typischen Analysenwerte: 99,9% S, max. 0,02% Asche, max. 0,01% Bitumen, max. 0,01% H_2SO_4 , Anteile As, Cl, Se, F jeweils < 1 ppm.

3.2.1

Überstöchiometrische Schwefelverbrennung

Bei der Verbrennung von Schwefel mit O_2 zu SO_2 wird eine Wärmemenge von 9280 kJ kg^{-1} (297 kJ mol^{-1}) frei.



Die Temperatur bei Verbrennung mit atmosphärischer Luft ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) zu einem Gas mit 10% Volumenanteil SO_2 beträgt ca. $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (s. Abb. 3.2).

Theoretisch erhält man bei stöchiometrischer Verbrennung von Schwefel mit atmosphärischer Luft ein SO_2 -Gas mit maximal $20,5\%$ Volumenanteil SO_2 . Die überstöchiometrische Verbrennung erfolgt mit Sauerstoffüberschuss meist zu einem SO_2 -Gas mit $10,0$ bis $11,5\%$ Volumenanteil SO_2 , das direkt in der Schwefelsäureanlage eingesetzt wird. Dies ist das weltweit praktizierte Standardverfahren.

Die Verbrennung wird in einem horizontal angeordneten zylindrischen Ofen mit einem an der Stirnseite zentral angeordneten Brennersystem durchgeführt. Der Ofen besteht aus einem Blechmantel aus Kohlenstoffstahl mit einer mehrlagigen feuerfesten Ausmauerung, die der hohen Wärmeentwicklung bei der Verbrennung standhält (Abb. 3.3). Für die Auslegung der Ausmauerung ist zu berücksichtigen, dass die Temperatur des Blechmantels wegen der Abnahme der Festigkeit ca.

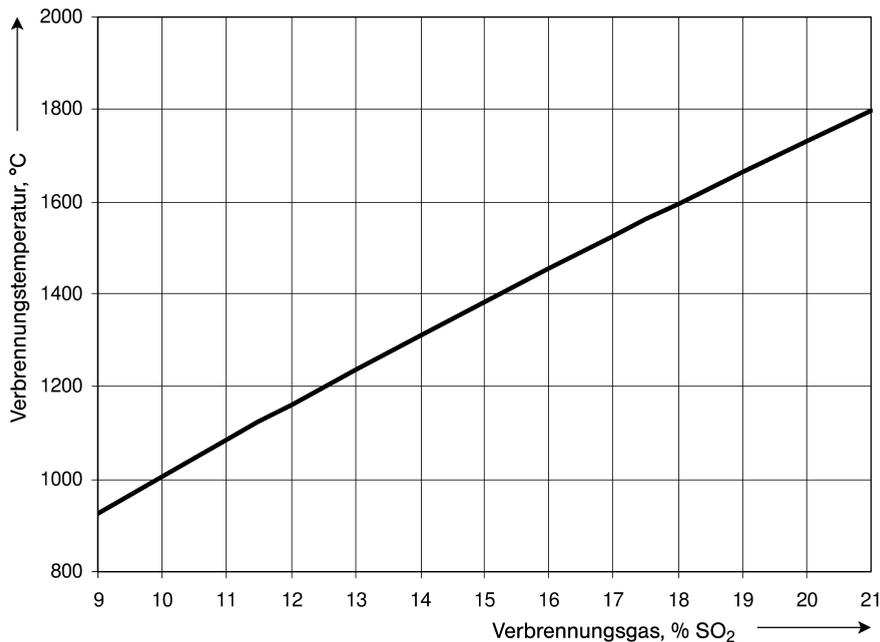


Abb. 3.2 Verbrennungstemperatur des Schwefels (Luft $100 \text{ }^\circ\text{C}$)

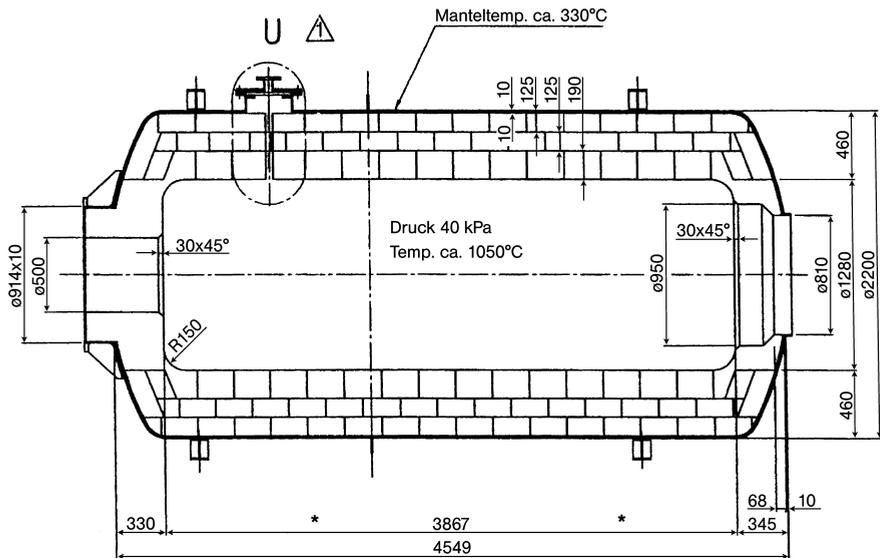


Abb. 3.3 S-Verbrennungsofen Bauart Lurgi mit Darstellung der Ausmauerung

350 °C nicht überschreiten und hinsichtlich der Korrosion infolge von eventuell durch das Mauerwerk diffundierendem Gas ca. 300 °C nicht unterschreiten sollte. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten durch die Ofenwand nach außen und als Berührungsschutz wird der Ofen mit Mineralwolle isoliert, wobei auch die Isolierstärke die Grenztemperaturen des Blechmantels berücksichtigen muss. Eine Abdeckung der Isolierung mit Aluminiumblech schützt diese vor mechanischer Beschädigung und vor eindringendem Regenwasser. Das heiße SO_2 -Gas wird nach dem Ofen in einem Abhitzekeessel auf ca. 410 bis 440 °C abgekühlt, dies ist die für die Reaktion von SO_2 zu SO_3 in der Katalysatorschicht der ersten Horde des Kontaktkessels (s. Abschnitt 4.4.1) erforderliche Temperatur.

Aufgabe des Brenners ist eine möglichst feine Zerstäubung des Schwefels und gute Durchmischung mit der Verbrennungsluft, sodass auf kürzestem Weg eine möglichst vollständige Verbrennung erreicht wird. Als Brenner werden Druckzerstäuber, Zweistoffbrenner und Rotationszerstäuber eingesetzt. Bei der *Druckzerstäubung* wird der flüssige Schwefel mit einem Druck von ca. 3 bar in den Ofenraum eingedüst und mit der um die Düse eingeblasenen Luft verbrannt. Da die Leistung einer Düse auf maximal 72 t Schwefel pro Tag begrenzt ist, müssen in größeren Anlagen mehrere Düsen eingesetzt werden. Der *Zweistoffbrenner* besteht aus einer Düse für den Schwefel mit einem Mantel für Dampf oder Pressluft zur Unterstützung der Zerstäubung. Die Leistung eines einzelnen Brenners kann bis zu 170 t Schwefel pro Tag betragen. Die Druckzerstäuber benötigen für einen vollständigen Ausbrand des Schwefels einen verhältnismäßig langen Ofenraum. Die Leistung einer Düse lässt sich nur in einem Bereich von 70% bis 100% variieren. Wenn größere Lastbereiche erforderlich werden, müssen unterschiedlich große

Düsen verfügbar sein, die im Stillstand der Anlage ausgetauscht werden. Infolge der technischen Möglichkeiten in Verdüsung und Durchmischung sind Gase mit bis ca. 14% Volumenanteil SO_2 erreichbar. Darüber hinaus besteht die Gefahr, dass unverbrannter Schwefel in die nachfolgende Anlage gelangt. Der von Lurgi mit Saacke entwickelte *Rotationszerstäuber* Luro enthält einen von einem Elektromotor angetriebenen mit ca. 2500–4500 Upm rotierenden Becher (Abb. 3.4). Der flüssige Schwefel wird auf die Innenseite des nach außen leicht konischen Bechers aufgegeben und bildet durch die Zentrifugalkraft einen gleichmäßigen Flüssigkeitsfilm. An der Becherkante schleudert der Schwefel in den Ofenraum radial ab, wird feinst verteilt und damit schnell verdampft. Die Verteilung wird von der zwischen Becher und Becherhaube durch einen schmalen Ringspalt einströmenden Primärluft unterstützt, wobei diese auch verhindert, dass unverbrannter Schwefel an die Ofenausmauerung gelangt. Die zur vollständigen Verbrennung notwendige Hauptluftmenge strömt durch eine im Ofenkopf um den Luro angeordnete Windbox ein, wobei Drallschaufeln dieser Sekundärluft einen Drall entgegengesetzt zur Rotation des Schwefels geben. Das Brennersystem mit der feinen Verteilung des Schwefels ergibt eine sehr kurze Flamme mit vollständiger Verbrennung, selbst für Gase mit 18 bis maximal 19% Volumenanteil SO_2 . Der Brenner erlaubt den Bau von Öfen mit nur 50% der Länge bei Druckzerstäubern und eine extrem hohe Ofenraumbelastung von bis zu 8 GJ m^{-3} . Die kurze heiße Flamme führt, wie die Praxis gezeigt hat, auch zu geringeren NO_x -Gehalten als theoretisch berechnet. Der für den Eintrag des Schwefels erforderliche Druck entspricht dem gasseitigen Druck im Ofen, also 0,3 bis 0,5 bar, max. 1 bar, wozu konventionelle beheizbare Pumpen eingesetzt werden können. Mit dem Rotationszerstäuber können während des laufenden Betriebs stufenlos alle Lastbereiche zwischen 40% und 100% gefahren werden, ohne dass eine Abstimmung, ein Becher- oder gar Brennerwechsel erforderlich wären. Luro-Brenner sind für Leistungen von 5 t in Zellstofffabriken bis 580 t Schwefel pro Tag in Schwefelsäureanlagen in Betrieb. Der Ofen einer Schwefelsäureanlage für 3500 t H_2SO_4 pro Tag

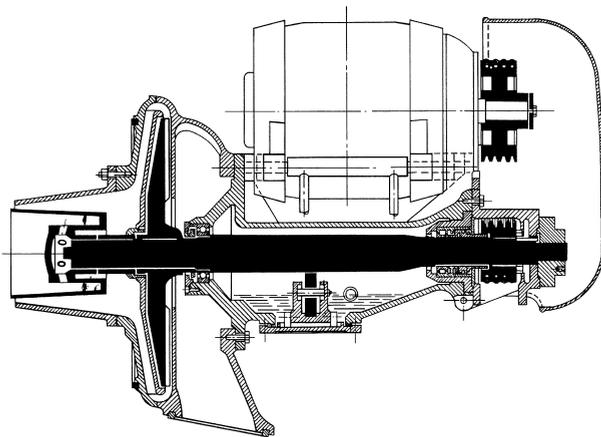


Abb. 3.4 Schnittbild eines Luro-Brenners

wird deshalb am Kopf mit zwei Brennern ausgerüstet. Für den Rotationszerstäuber ist nur die liegende Ofenausführung möglich, während es mit Düsen ausgerüstete Öfen auch in vertikaler Ausführung gibt.

Allen Schwefelbrennern gemeinsam ist, dass sie bei Anlagenstillständen schnellstmöglich auszubauen bzw. auszufahren sind, um Verzundern oder Verbrennen infolge Strahlungswärme von der heißen Ofenausmauerung zu verhindern.

Die Zündung des flüssigen Schwefels erfolgt im Ofen ab 600 °C, weshalb es erforderlich ist, den Ofen vor Start der Schwefelverbrennung mittels Öl oder Gas auf eine ausreichend hohe Temperatur vorzuheizen. Die rotglühende Ausmauerung dient hierbei als Wärmespeicher und bewirkt die Zündung.

Da die Schwefelverbrennung, bedingt durch den gasseitigen Widerstand der nachgeschalteten Anlagenteile wie Abhitzekeessel, Kontaktgruppe, Trocknung und Absorption, unter einem Überdruck zwischen 0,3 bis 1,0 bar abläuft, muss das System beginnend mit Gas- und Lufteintritt zum nächstfolgenden Anlagenteil entsprechend gasdicht gebaut werden. Wichtig ist z. B. beim Rotationszerstäuber die einwandfreie Bearbeitung der Dichtflächen und während des Einbaus die sorgfältige Abdichtung gegen das Ofengehäuse.

In 2002 wurde von der Bayer AG eine neuartige Anlage zur gemeinsamen Verbrennung von Schwefel mit Luftsauerstoff und SO₂- und NO_x-haltigen Gasen aus der thermischen Schwefelsäurespaltung in Betrieb genommen, in der es gelingt, die NO_x-Bildung durch Kühlung des Verbrennungsraums und mehrstufiges Verbrennen des Schwefels auf < 5 mg Nm⁻³ zu senken (Abb. 3.5). In einem Versuch wird gezeigt, dass der NO-Gehalt eines Gases von 120 mg NO pro Normkubikmeter auf 0 mg gesenkt wird. Der Schwefel wird mit Zweistoff-Fächerdüsen in der Ebene unter Druck fein verdüst. Die SO₂-Konzentrationen liegen bei ca. 9–12 % Volumenanteil SO₂. Die eingebrachten NO_x-Gehalte können bis 5000 ppm betragen.

3.2.2

Unterstöchiometrische Schwefelverbrennung

Die unterstöchiometrische Schwefelverbrennung wird als zweistufige Anlage gebaut (Abb. 3.6). Sie wurde im Hinblick auf niedrige NO_x-Gehalte in der Schwefelsäure entwickelt, aber auch für Prozesse, in denen möglichst hoch konzentrierte SO₂-Gase mit geringstem Sauerstoffgehalt verarbeitet werden, um unerwünschte Sulfatbildung zu vermeiden. Hierbei wird in der ersten Stufe der Schwefelverbrennung soviel Luft zugeführt, dass der Sauerstoff vollständig aufgebraucht wird, und im Gas neben annähernd 20,5 % Volumenanteil SO₂ ein Anteil Schwefeldampf von 20 bis maximal 50 g S pro Normkubikmeter Gas enthalten ist. Die theoretische Verbrennungstemperatur beträgt je nach Temperatur der eintretenden Luft 1700 bis 1800 °C. Gemessen werden, bedingt durch Kesselstrahlung, Einbauort und -länge des Thermoelements meist nur 1500 bis 1600 °C. Die Ausführung der ersten Stufe entspricht im Prinzip dem Schwefelofen der überstöchiometrischen Verbrennung. Die Steinqualitäten der Ausmauerung sind der hohen Betriebstemperatur angepasst. Die Ausmauerung wird vierlagig ausgeführt. Als Brenner werden Rotationszerstäuber eingesetzt. Das praktisch NO_x-freie SO₂-Gas aus der ersten Stufe wird in

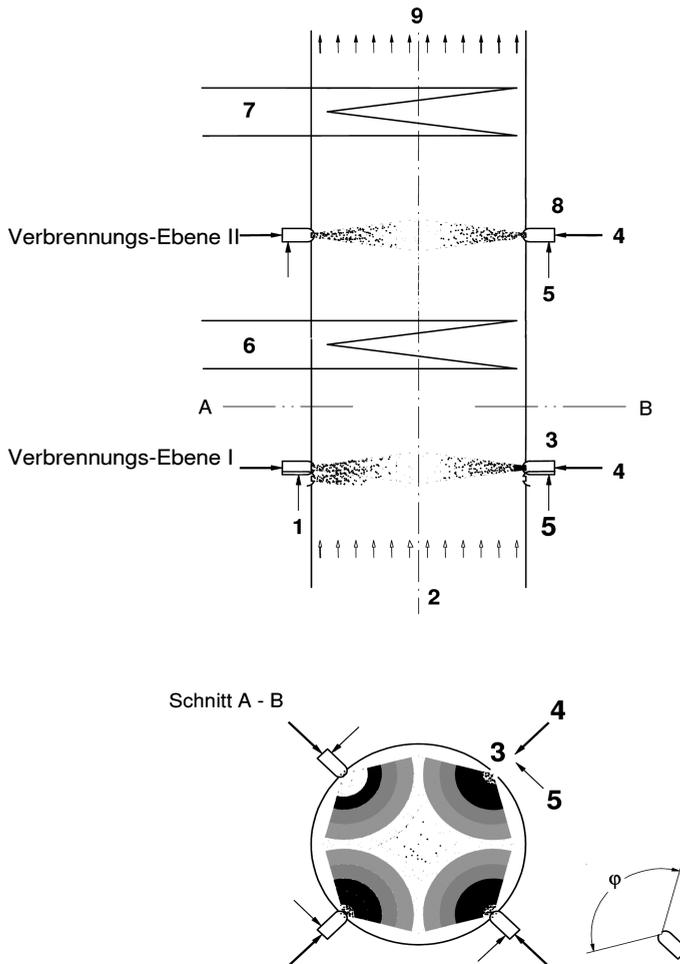


Abb. 3.5 Schnittdiagramm einer Niedertemperatur-Verbrennung von Schwefel nach Bayer [14]
 1 Kesselwand, 2 SO₂-haltige Verbrennungsluft zur Brennkammer, 3, 8 Hybriddüse, 4 Schwefel flüssig,
 5 Zerstäubergas, 6, 7 Wärmetauscher, 8 SO₂-haltiges denoxiertes Prozessgas zum Doppelkontakt

einem Wasserrohrkessel auf 650 °C gekühlt und tritt in die zweite Stufe, die Nachverbrennungskammer, ein. Dort wird heiße Luft von ca. 250 °C ringförmig eingeblasen und mit dem Gas intensiv durchmischt, wobei der Schwefeldampf verbrennt. Es wird so viel Nachverbrennungsluft zugeführt, dass im Austritt der Nachverbrennungskammer ein 700 bis 750 °C heißes Gas mit 18% Volumenanteil SO₂ vorliegt. Bei dieser Temperatur entsteht nur wenig NO_x (Abb. 3.7). In Europa werden zurzeit noch zwei solcher Anlagen betrieben; eine bei Grillo in Frankfurt und eine bei Kerira in Schweden.

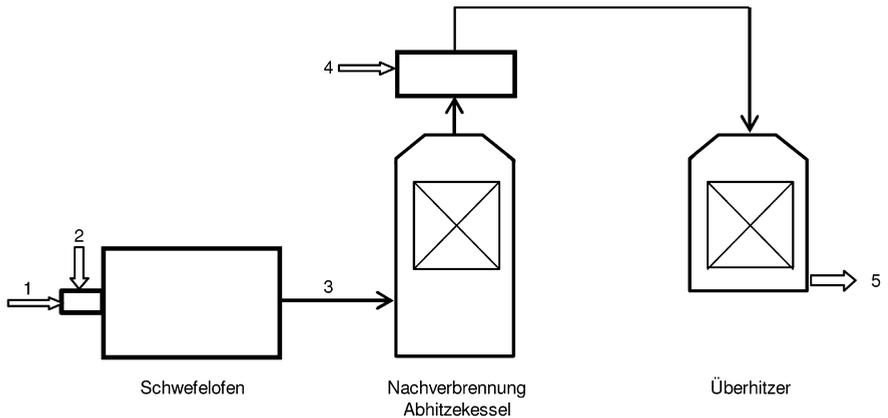


Abb. 3.6 Darstellung einer unterstöchiometrischen Verbrennung. 1 Schwefel, 2, 4 Luft, 3 SO_2/S -Gas, 5 SO_2 -Gas (< 18 Vol.%)

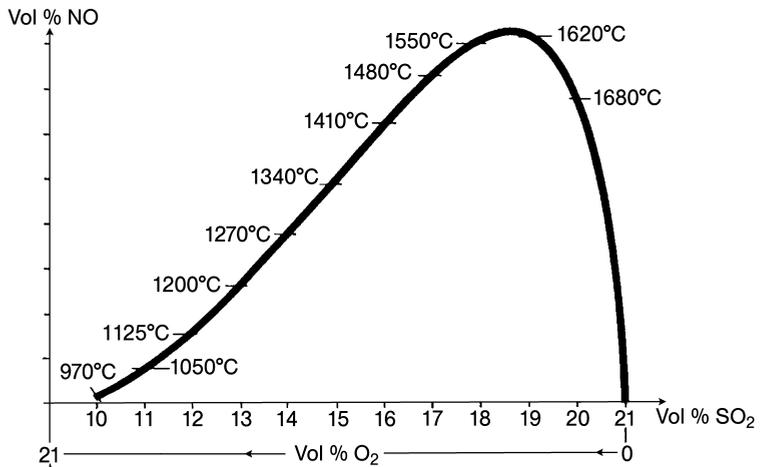


Abb. 3.7 NO_x -Bildung bei der Schwefelverbrennung

3.2.3

Herstellung von Dampf bei der Schwefelverbrennung

Bei der Schwefelverbrennung wird eine große Energiemenge auf hohem Temperaturniveau frei, die sinnvoll zur Dampferzeugung genutzt wird, und wobei das SO_2 -Gas auf die für die nachfolgenden Verfahrensschritte erforderliche Temperatur abgekühlt wird. In einem an den Schwefelofen angeschlossenen Abhitzeessel wird meist Sattampf im Druckbereich von mindestens 25 bis 65 bar, seltener bis 80 bar, erzeugt. Da die Schwefelverbrennung üblicherweise einer Schwefelsäureanlage vorgeschaltet ist, wird die erforderliche Dampfüberhitzung innerhalb der Schwefelsäu-

reanlage durchgeführt. Den Dampf nutzen die Betreiber zum Antrieb von Maschinen wie Pumpen und Verdichtern, zur Erzeugung von elektrischer Energie, die ausreicht, um eine Schwefelsäureanlage autark zu betreiben, sowie für Heizzwecke. Bei der Verbrennung von Schwefel zu einem Gas mit 10% Volumenanteil SO_2 und Kühlung der Gase auf ca. 420 °C werden je Tonne Schwefel ca. 2,4 t Satttdampf mit 40 bar erzeugt. Der Druck sollte nicht unter 25 bar entsprechend 224 °C liegen, weil wegen Spuren von Schwefelsäure aus der Lufttrocknung und einer geringfügigen SO_3 -Bildung in Ofenaustritt und Kessel der Taupunkt an den Wärmeübertragungsflächen eventuell unterschritten wird und Korrosion befürchtet werden muss.

Prinzipiell stehen zwei Kesselausführungen zur Verfügung:

Davon ist der *Rauchrohrkessel* die Standardausrüstung der Schwefelverbrennung. Hierbei handelt es sich um einen horizontalen Rohrbündelwärmeaustauscher, bei dem das Gas durch die Rohre strömt und Wasser im Mantelraum verdampft wird. Der Rohrboden auf der Gaseintrittsseite wird durch Auftragen einer keramischen Masse vor Überhitzung geschützt. Um den Rohrboden über den gesamten Querschnitt auf gleicher Temperatur zu halten, wird der Kessel in einem Winkel von 90° an den Ofenaustritt angeschlossen, wodurch die Umlenkung zum Mischen des Gases und zur Vergleichmäßigung der Temperatur beiträgt, und der Rohrboden nicht der Flammenstrahlung ausgesetzt ist. In Rauchrohrkesseln sind alle Rohre von Wasser überflutet. Die Wasserzufuhr erfolgt aus einer oben liegenden Trommel durch Fallrohre am Boden des Verdampfers und der Dampf gelangt durch die oberhalb des Rohrbündels angeordneten Steigrohre in die Trommel. Der Rauchrohrkessel ist eine relativ einfache, problemlos zu betreibende und verhältnismäßig kostengünstige Installation. Weltweit finden sich zahlreiche Anbieter wie beispielsweise SHG, Oschatz oder Bertsch. Rauchrohrkessel sind sowohl hinsichtlich Dicke und Durchmesser der Rohrböden als auch bezüglich Temperaturbelastbarkeit und Dampfdruck in ihrer Größe begrenzt. Im Jahre 2003 lag diese Grenze bei einer Leistung von ca. 2500 t H_2SO_4 pro Tag ausgehend von Gas mit max. 1200 °C und Dampf mit max. 60 bar. Für größere Anlagenleistungen sind zwei oder mehr parallel angeordnete Rauchrohrkessel erforderlich oder der Einsatz eines Wasserrohrkessels.

Der *Wasserrohrkessel* besteht aus vertikalen Rohren, die zu einem zylindrischen Mantel gasdicht miteinander verschweißt sind. Hierbei strömen Wasser und Dampf durch die Rohre und das Gas im Innenraum von unten nach oben. Zur Erhöhung der Wärmeaustauschfläche (Heizfläche) werden in den leeren Raum des Rohrzyinders noch zusätzlich Rohrpakete eingebaut. Diese Kessel werden als Naturumlauf und als Zwangsumlaufkessel geliefert. Wasserrohrkessel sind im Aufbau und Betrieb komplizierter als Rauchrohrkessel und liegen in der Investition höher. Sie eignen sich für wesentlich höhere Anlagenleistungen, größere Dampfdrücke und höhere Gastemperaturen, wie sie bei Gasen mit über 14% Volumenanteil SO_2 und bei der unterstöchiometrischen Verbrennung entstehen.

3.2.4

SO₂-haltige Gase aus Röst- und Spaltprozessen für die Schwefelsäureherstellung

Während der Prozess der Schwefelverbrennung mit Luft einen konstanten und reinen SO₂-haltigen Gasstrom gleichmäßiger Konzentration und Temperatur liefert, z. B. $T = 420\text{ °C}$ und $c_{\text{SO}_2} = 11,0\%$ Volumenanteil, ist dies bei Gasen aus metallurgischen Anlagen und aus thermischer Spaltung meistens nicht der Fall. Die Ursache liegt in der wechselnden Zusammensetzung der sulfidischen Erze bzw. in dem unterschiedlichen Gehalt an Schwefelsäure in Abfallsäuren. Hinzu kommen noch Schwankungen im Sauerstoffgehalt durch direkten Einsatz von Brennstoffen, z. B. bei Schmelzprozessen, Änderungen des CO₂-Gehaltes, z. B. durch unterschiedlicher Konzentration an organischen Inhaltsstoffen in Abfallsäuren, und Nebenprodukte in geringen Mengen, wie NO_x, Schwermetallsalze oder Stäube. Als Folge schwanken die SO₂- und O₂-Gehalte grundsätzlich. Durch die Reinigung der Gase kommen weitere Verfahrensstufen hinzu. Die Sauerstoffbilanz wird durch Zusatz von angereicherter Luft oder Reinsauerstoff ausgeglichen. Weiterhin ergeben sich in diesen Prozessen Schwankungen der Gasmenge und des Gasdruckes. Für die Durchführung der SO₂-Konvertierung unterscheidet man daher Gase mit konstanter bzw. nicht konstanter SO₂ Menge und Konzentration. Zudem leiten sich hieraus eine Vielzahl technischer Varianten ab

3.2.4.1 SO₂-haltige Gase aus metallurgischen Prozessen

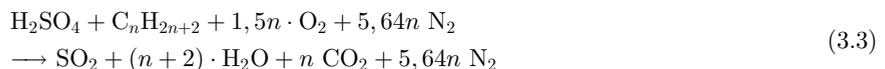
SO₂-haltige Gase aus metallurgischen Prozessen entstehen bei der Verhüttung von sulfidischen Erzen. In Europa wird die Verhüttung von Erzen – in der Reihenfolge ihrer Bedeutung – des Kupfers, Zinks, Bleis und Eisens durchgeführt. Eine Übersicht über die verschiedenen Verfahren ist in Tabelle 3.2 gegeben.

3.2.4.2 SO₂-haltige Gase aus der thermischen Spaltung von flüssigen schwefelsäurehaltigen Abfällen

Die thermische Spaltung von Schwefelsäure verläuft in Umkehrungen des Herstellungsprozesses oberhalb 950 °C nach:



Anwesende Stoffe wie Wasser, organische Substanzen oder anorganischen Salze werden unter weiterem Energieeinsatz verdampft, verbrannt oder erschmolzen. Der freigesetzte Sauerstoff wird bei der Verbrennung genutzt. Die SO₂-haltigen Gase enthalten einen entsprechenden Anteil an CO₂ aus der Verbrennung der Nebenbestandteile. Die anwesenden Salze führen zu einer Salzschnmelze. Der Einsatz von Heizöl bzw. Erdgas als Brennstoff führt bei entsprechender Fahrweise zu einer reduktiven Atmosphäre, in der die folgende Reaktion abläuft:



Die in diversen Prozessen der chemischen Industrie anfallenden Restschwefelsäuren und Sulfate sind mehr oder weniger stark verunreinigt und können ohne Auf-

Tab. 3.2 Schema der SO₂-Erzeugung aus metallurgischen Prozessen

SO ₂ Bildung nach	Rohstoffe	Technische Durchführungen in Deutschland	Rohgas SO ₂ %/O ₂ %	Veränderung in der Zeit
a) $6 \text{ CuFeS}_2 + 3 \text{ O}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow 3 \text{ Cu}_2\text{S} + 5 \text{ SO}_2 + 4 \text{ FeS} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ b) $2 \text{ Cu}_2\text{S} + 2 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Cu} + 2 \text{ SO}_2$ c) $2 \text{ FeS} + 3 \text{ O}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2 \text{ SO}_2$ a) Kupfer, Matte b) Ausblasen	Kupfererzkonzentrat »Scrap« Zuschlagstoff	Im Outokumpu – Schwebeschmelzofen stufenweise Oxidation zu Kupferstein (Matte) und Abtrennung des Eisens als Eisensilikat (Slag). Verblasen des Kupfersteins im Konverter.	1–20/8–15	relativ gering bis sehr hoch
$2 \text{ ZnS} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ ZnO} + 2 \text{ SO}_2$	Zinkblende Konzentrat	Rösten von Konzentrat im Wirbelschichtofen bei 920–980 °C. Laugung des Zinkoxids in Schwefelsäure und elektrolytische Abscheidung von Zink an der Aluminium-Kathode.	6–10/6–11	relativ gering
$\text{PbS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_2$	Bleiglanz Konzentrat + Sekundärrohstoffe : Batteriepaste, Schlämme; Kohle	a) im QSL – Reaktor bei 1200 °C mit Oxidations (Sauerstoffdostierung) - und Reduktionszone (Kohledostierung) b) im Badschmelzofen bei 1000 °C	a) 7–20/ca.15 b) 2–6/ca.15	a) niedrig bis hoch (Batchbetrieb) b) relativ hoch
$4 \text{ FeS}_2 + 11 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 8 \text{ SO}_2$ $3 \text{ FeS}_2 + 8 \text{ O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6 \text{ SO}_2$	Pyrit-Konzentrat	Röstung in Wirbelschichtofen, Etagenofen oder Drehrohrofen bei 650–800 °C	6–14/0–1	sehr stark

arbeitung nicht mehr eingesetzt werden. Je nach Prozess sind die Verunreinigungen überwiegend organischer oder überwiegend anorganischer Natur.

Fast ausschließlich organisch verunreinigt ist die Schwefelsäure, die hochkonzentriert bei der Alkylierung von Olefinen zur Herstellung von Kraftstoffkomponenten mit hoher Octanzahl eingesetzt und als Säure mit 88 bis 90% H_2SO_4 , 4 bis 6% H_2O , sowie 4 bis 6% organischen Verunreinigungen und 0 bis 4% Salzen ausgeschleust wird. Dagegen enthält die Abfallsäure aus einer Acrylanlage ca. 47% NH_4HSO_4 , 20% H_2SO_4 und 3,5% organische Verbindungen.

Das Prinzip der Aufarbeitung ist, dass die Säure bei Temperaturen um 1000 °C durch Energiezufuhr zu SO_2 -Gas gespalten wird, um daraus nach Kühlung und intensiver Reinigung wieder reine Schwefelsäure für die Rückführung in den jeweiligen Prozess zu erzeugen. Ein wesentlicher Teil der für die Spaltung erforderlichen Energie wird benötigt, um das in der Säure enthaltene Wasser zu verdampfen und das Restwasser abzuspalten, weshalb möglichst Säure mit mindestens 65% H_2SO_4 eingesetzt werden sollte. Die Energie wird durch Verbrennen von flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen zugeführt. Eine zu geringe Säurekonzentration, d. h. ein zu hoher Wasseranteil steigert die Rauchgasmenge und verringert den SO_2 -Gehalt im Gas zur Schwefelsäureanlage. Der organische Anteil in der Abfallsäure bewirkt die Einsparung von Fremdenergie. Der Ablauf im Spaltofen ist folgender:

- Erwärmung der Schwefelsäure,
- Dehydratation,
- H_2O -Verdampfung,
- H_2SO_4 -Verdampfung,
- Aufheizung der H_2O - und H_2SO_4 -Dämpfe,
- H_2SO_4 -Spaltung zu SO_3 und H_2O ,
- SO_3 -Spaltung zu SO_2 und O_2 sowie
- Spaltung der Kohlenwasserstoffe.

Eine von Lurgi gebaute Spaltanlage für die Abfallsäure aus einer Acrylanlage besteht aus einem vertikalen Ofen, bei dem die Abfallsäure im Kopf mit einer Zweistoffdüse eingespeist wird. Am Mantel unterhalb des Kopfes sind zwei oder drei Brennkammern angeordnet, die Rauchgase bis 1800 °C erzeugen, die tangential in den Ofen eintreten. Aus der eingedüsten Säure wird zunächst das Wasser verdampft, dann das Wasser aus dem H_2SO_4 -Molekül abgespalten und bei ca. 1000 °C das SO_3 zu SO_2 und O_2 gespalten. Nach einer Verweilzeit von ca. 3 bis 4 s, in welcher ein hoher Spaltgrad erreicht wird, tritt das Gas in einen Gaskühler ein. In diesen kastenförmigen ausgemauerten Apparat werden haarnadelförmige Rohrbündel eingehängt, wobei das heiße Spaltgas um die von Kühlluft durchströmten Rohre geleitet wird. Die erhitzte Luft wird teils zur Verbrennung des Brennstoffs und teils zur Dampferzeugung verwendet. Das auf ca. 360 °C gekühlte Spaltgas wird danach für die Anforderungen der Schwefelsäureanlage gewaschen und gekühlt. Der Spaltofen selbst besteht aus einem feuerfest ausgemauerten zylindrischen Blechmantel (Abb. 3.8). Anstelle des Gaskühlers werden Spaltöfen auch mit Abhitzekeßeln ausgerüstet, was die günstigere Form der Energienutzung darstellt.

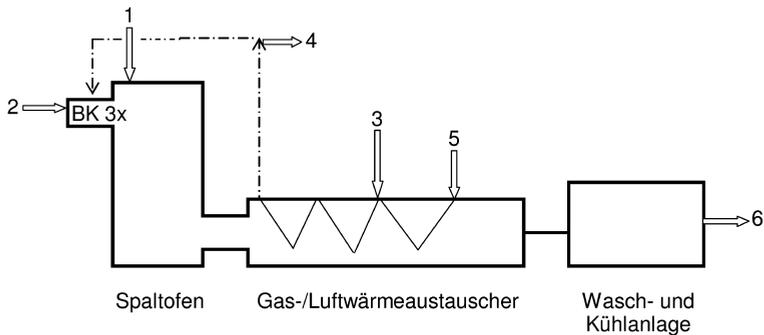


Abb. 3.8 Spaltanlage Typ Lurgi/Röhm

1 Spaltsäure, 2 Heizöl, 3 atmosphärische Luft, 4 Luft zum Kessel, 5 Luft vom Kessel, 6 Spaltgas, BK = Brennkammer

Während bei konventionellem Betrieb der Brennkammern mit atmosphärischer Luft (20,95 % Volumenanteil O_2) vor der Kontaktanlage nur 5,5 bis 6,0 % Volumenanteil SO_2 erreicht werden, kann der SO_2 Gehalt mit bis auf 27 % Volumenanteil O_2 angereicherter Luft auf mindestens 8 % Volumenanteil SO_2 gesteigert werden. In vorhandene Anlagen ist so eine Leistungssteigerung möglich und Neuanlagen können kleiner dimensioniert werden.

Zur Spaltung von Säure aus der Alkylierung werden auch liegende Öfen ähnlich den Schwefelöfen eingesetzt (s. Abb. 3.9). Wegen der hohen Säurekonzentration ist der Energiebedarf wesentlich geringer als im Falle der Säure aus Acrylanlagen. Als Brennstoff wird deshalb möglichst Schwefel eingesetzt. Das Spaltgas wird nach Abkühlung in einem Abhitzekegel auf ca. 420 °C dem Kontaktkegel der Schwefelsäureanlage zugeführt. Allerdings ist vor diesen wegen der in der Abfallsäure enthaltenen Salze eine Salzabscheidung in einem Heiß-Elektrofilter oder in einem mit keramischer Masse gefüllten, möglichst umschaltbaren Filter zu schalten [14, 15].

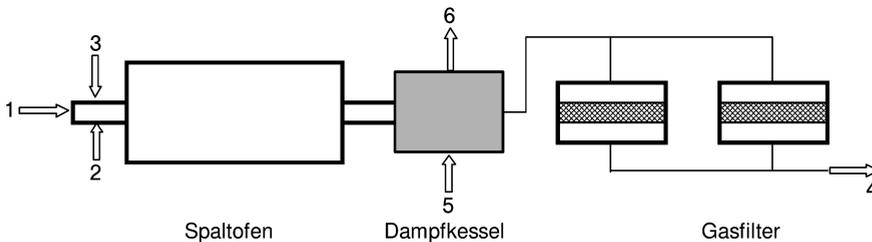


Abb. 3.9 Spaltanlage für Alkylierungssäure nach Lurgi

1 Spaltsäure, 2 Luft, 3 Schwefel, 4 Spaltgas, 5 Kesselwasser, 6 Sattdampf

3.2.4.3 SO_2 -haltige Gase aus der thermischen Spaltung von Eisensulfat und Abfallsäure bei der Titandioxidherstellung [16, 17]

Bei der Titandioxidherstellung nach dem Sulfatverfahren werden je nach Rohstoff 2,4–3,5 t konz. H_2SO_4 pro Tonne TiO_2 benötigt. Diese Schwefelsäure wird z. T. als

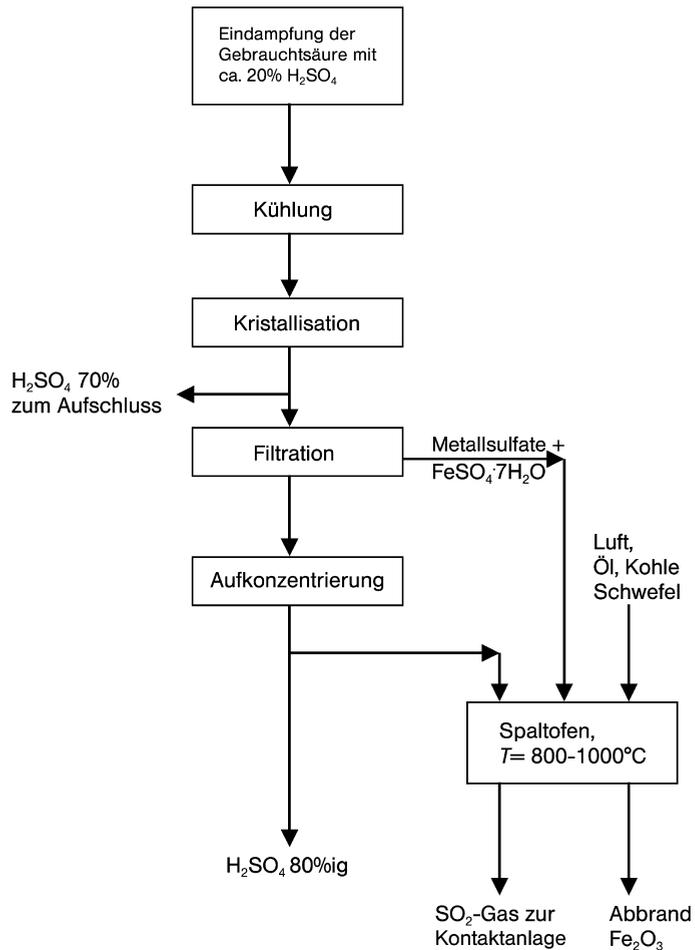


Abb. 3.10 SO₂-haltige Gase aus der Eisen(II)-sulfat-Spaltung

Sulfat, insbesondere Eisen(II)-sulfat, bzw. als freie Schwefelsäure in der Gebrauchtsäure aus dem Prozess freigesetzt. Insgesamt fallen ca. 6–9 t Gebrauchtsäure je Tonne Pigment an. Die Rückgewinnung der freien und gebundenen Schwefelsäure aus der Gebrauchtsäure zeigt Abbildung 3.10.

Dieses Verfahren ist in zwei Prozesse gegliedert:

1. Rückgewinnung der freien Säure durch Eindampfen
2. thermisches Spalten der Sulfate und H₂SO₄-Herstellung aus dem Schwefeldioxid

Die Gebrauchtsäure wird mit Hilfe von indirekt beheizten Zwangsumlaufverdampfungsanlagen auf ca. 70% eingedampft. Bei dieser Konzentration hat Eisensulfat ein Löslichkeitsminimum. Die 70%ige Säure wird gekühlt und die Salze nach der

Kristallisation abfiltriert. Die nahezu salzfreie Säure wird nun entweder direkt oder nach einer weiteren Aufkonzentrierungsstufe im Aufschluss wieder eingesetzt. Alternativ kann sie auch für andere chemische Prozesse eingesetzt oder zu SO_2 gespalten werden.

Die abgetrennten stark schwefelsäurehaltigen Sulfate werden im Fließbett- oder Wirbelschichtreaktor bei 800–1000 °C in Schwefeldioxid und Eisenoxid bzw. Metalloxide gespalten.

Als Brennstoffe können z. B. Schwefel, Kohle oder Öl eingesetzt werden. Das aus dem Ofen austretende schwefeldioxidhaltige Gas wird in einem Abhitzekeessel auf ca. 350–400 °C abgekühlt und dann in die Gasreinigungsanlage geleitet. Die gereinigten Gase werden der Schwefelsäureanlage zugeleitet. Der Eisenoxid-Rückstand (Abbrand) kann in der Zementindustrie eingesetzt werden.

Zum Vergleich mit dem Chlorid-Verfahren siehe [18].

3.2.4.4 SO_2 -haltige Gase aus der thermischen Spaltung von Calciumsulfaten

In einer modifizierten Form des Müller-Kühne Verfahrens [19] wird im Drehrohrofen Anhydrit (CaSO_4) mit aktivem Kohlenstoff als Reduktionsmittel durch thermische, reduktive Spaltung bei 800 °C bis 1200 °C unter Bildung von SO_2 und CO_2 gespalten. CaO wird in Gegenwart von SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 in Zement überführt.



Das den Drehrohrofen verlassende SO_2 -haltige Ofengas wird zunächst von mitgerissenen Feststoffanteilen befreit (Staubabscheider, Elektrofilter). Zur weiteren Abscheidung noch vorhandener Verunreinigungen werden die Gase mit Wasser gewaschen. In einem nachgeschalteten Gaskühler werden die Gase zur Wasserdampfkondensation auf ca. 30 °C abgekühlt, wobei Reste an Verunreinigungen ausgewaschen werden. In der nachfolgenden Nass-EGR (elektrostatische Gasreinigung) erfolgt die Entfernung von Aerosolen. Anschließend wird das Rohgas getrocknet und der Schwefelsäureanlage zugeleitet. Die Konzentration von SO_2 ist mit 3 bis 6% Volumenanteil sehr gering und unterliegt zudem großen Schwankungen. Durch Spaltung von Abfallschwefelsäure in der brennerseitigen, heißen Zone der Drehrohrofen konnte die SO_2 Konzentration erhöht werden.

Die traditionellen Rohstoffe des Müller-Kühne-Verfahrens Anhydrit, Ton, Sand, Pyrit-Abbrand und Braunkohle-Hochtemperatur-(BHT)-Koks wurden teilweise substituiert durch Flugaschen, Filterstäube, Aktivkohle sowie Abfälle und Gips aus der Rauchgas-Entschwefelung von Kraftwerken. Aktiver Kohlenstoff wurde aus energiereichen organischen Chemieabfällen, Lösemitteln, schwefelsäurehaltigen Abfallsäuren oder Säureteeren gebildet. Dabei wurde Portland-Zement Qualität erreicht (Abb. 3.11). Das Verfahren, das nach Wiederinbetriebnahme der vorhandenen Drehrohrofen von der Wolfener Schwefelsäure und Zement GmbH (WSZ) in Bitterfeld/Wolfen technisch erfolgreich angewandt wurde, wurde aus wirtschaftlichen Gründen wieder eingestellt.

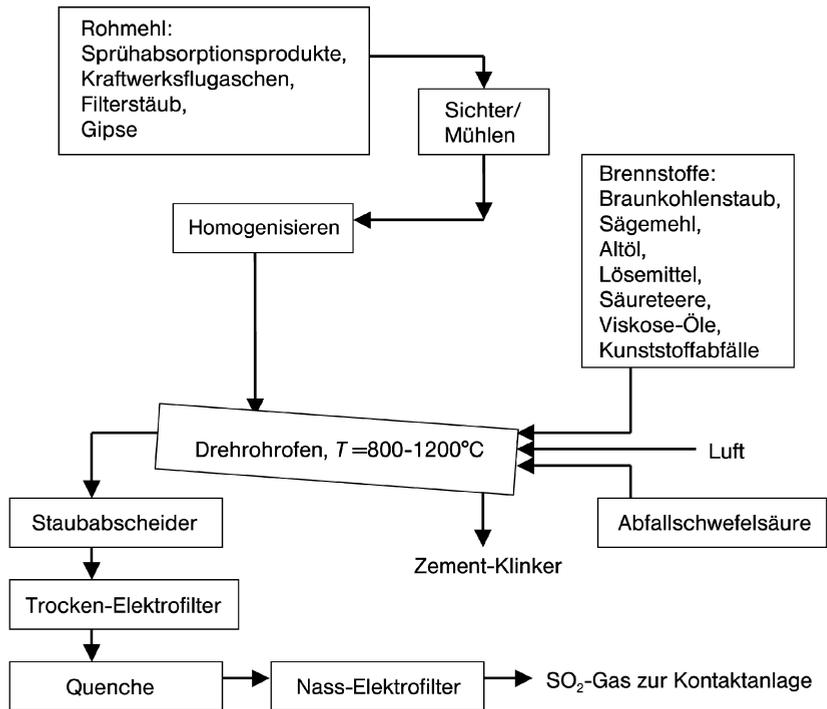


Abb. 3.11 SO₂-haltige Gase aus der thermischen Spaltung von Calciumsulfat

3.3 Reinigung von SO₂-haltigen Gasen

SO₂-enthaltende Gase von allen metallurgischen Prozessen (Tabelle 3.3) werden vor Eintritt in den Kontaktbereich der Schwefelsäureanlage von folgenden Komponenten gereinigt:

Tab. 3.3 SO₂-Verunreinigungen nach Metallverhüttung

Abgas aus	Haupt-Verunreinigung	Gasaufbereitung vor Schwefelsäureprozess
Kupferhütte	As, Hg, HF	2-stufige Gaswäsche, Gaskühler, 2-stufige Nass-EGR, Wäsche mit Hg-Entfernung
Bleihütte	Hg	Nass-EGR, Wäsche mit Hg-Entfernung
Zinkhütte	Hg	Nass-EGR, Wäsche mit Hg-Entfernung

- Nebel oder Aerosole, die sich durch Kondensation von flüchtigen Metallbestandteilen wie Zn, Pb, Sb, Bi, Cd und deren Chloriden, Sulfaten und Oxiden bilden,
- Flüchtige gasförmige Metalle wie As, Se, Hg und deren Abkömmlinge,
- Gasförmige nichtmetallische Komponenten wie HF, HCl, SO₃, CO.

CO wird im Kontaktbereich zu CO₂ oxidiert. Alle anderen werden in Schwefelsäure absorbiert oder mit dem Endgas über den Kamin emittiert. Gase aus Verbrennungsprozessen enthalten ebenfalls CO₂.

Die effektive Reinigung dieser Gase macht Probleme durch die Vielfalt der Verunreinigungen und den erhöhten Taupunkt der SO₂-haltigen Gase. Die Auswahl der Gasreinigungsanlagen ist kritisch in Hinsicht auf die technische Machbarkeit, die ökonomische Akzeptanz und die Umweltverträglichkeit.

Die Abgasreinigungssysteme bestehen aus einer Abfolge verschiedener Schritte:

- Kühlen und Entstauben in einer Heißgas-EGR,
- Gaswäsche bestehend aus Kühlung und Abscheidung von Feststoffen,
- Abscheidung von Verunreinigungen.

3.3.1

Kühlung und Elektrostatische Gasreinigung (EGR)

Die Abgase aus Zinkröster, Kupfer-Flash-Öfen oder Kupferkonvertern haben Temperaturen von 700–1100 °C und einen hohen Staubanteil. Sie müssen auf unter 400–600 °C gekühlt werden. Hierzu werden folgende Methoden angewendet:

- Dampferzeugung mit Verdampfern,
- Verdampfungskühlung mit Wasser,
- Indirekte Kühlung mit Luft.

Die *Dampferzeugung* wird bei Abgasströmen mit konstanter Menge angewandt, z. B. bei Zinkröstern oder bei Flash-Öfen.

Die *Verdampfungskühlung* wird hauptsächlich bei schwankenden Gasmengen speziell bei Kupferkonvertern verwendet. Durch den Einsatz spezieller Zweistoffdüsen (Wasser und Druckluft) kann die Abgastemperatur und die Ablauftemperatur sehr genau kontrolliert werden. Dieser Umstand ist besonders wichtig, denn ein Temperaturabfall kann eine Nebelbildung mit Ablagerung von nassem Staub in der Heißgas-EGR zur Folge haben.

Der Vorteil der Verdampfungskühlung liegt in der Verringerung der Bildung von zusätzlichem SO₃ bei kleinen Verweilzeiten bei Temperaturen > 550 °C in Gegenwart von Kupferverbindungen als Katalysator.

Die *indirekte Luftkühlung* wird relativ selten verwendet wegen der folgenden Nachteile: Die Kühlluft hat eine tiefere Temperatur als der Taupunkt des Prozessgases, sodass Kondensation von Säuren und Korrosion die Folge sind. Die Verweilzeiten sind groß, sodass mehr SO₃ entsteht. Im Fall wechselnder Gasmengen ist es schwierig, die Gastemperatur im Ausgang zu kontrollieren.

Für die Abscheidung von Feststoffen aus Gasströmen wird die *Heißgas-EGR* eingesetzt. Sie besteht aus zwei bis fünf Abschnitten, je nachdem wie viel Staub mit welcher Zusammensetzung abzuscheiden ist. Die Leistung wird so ausgelegt, dass am Ausgang eine Staubmenge von $< 200 \text{ mg Nm}^{-3}$ erreicht wird. Im Falle von abwärts strömenden Nassgasen kann der Staubgehalt sogar auf $30\text{--}50 \text{ mg Nm}^{-3}$ gesenkt werden.

Lurgi hat vielfältige Anstrengungen unternommen, um die Abscheidungseffizienz zu verbessern ohne die Gesamtdimension des Abscheiders zu vergrößern, beispielsweise durch

- Verbesserung der Elektrodensysteme,
- Hochspannungsversorgung und
- verbesserte Reinigung der Elektroden.

Die Form der Sammelelektroden bestimmt das Profil des Spannungsfeldes. Ein Feld mit möglichst homogener Verteilung ermöglicht die höchste Abscheidung. Als beste Elektrode hat sich das Profil ZT 24 erwiesen.

Die Sammel- und Entladungselektroden sind mit dem Klopfsystem Rotohit ausgerüstet. Die motorisch angetriebenen Hammerschäfte rotieren und schlagen dabei gegen die Klopfrahmen.

Lurgi hat für die Hochspannungsversorgung das Coromatic-F oder Variovolt WC 3F System entwickelt, das weltweit erfolgreich eingesetzt wird. Die Anlage regelt automatisch die günstigste Abscheidespannung durch Scannen von Abscheidespannung, Strom und Kurzschlusserkennung. Der Spannungsabfall beim Klopfen, sowie das Anfahren und Abfahren werden ebenfalls vom System beherrscht. Die Abscheidungsleistung ist daher konventionellen Systemen mit fester Spannung überlegen.

3.3.2

Waschverfahren

Die Nassgasreinigung hat die Aufgabe, das Abgas auf $30\text{--}40 \text{ °C}$ zu kühlen, sodass es für die Schwefelsäureherstellung geeignet ist. Außerdem müssen alle schädlichen Verunreinigungen entfernt werden. Es sind grundsätzliche zwei Methoden zu unterscheiden:

Der Waschturm entweder als Quenchturm oder zweistufiger Radial-Stromwäscher. Für die Endreinigung wird Nass-EGR und falls notwendig Fluor- oder Quecksilberabscheidung eingesetzt.

Der *Waschturm* wird insbesondere für hoch belastete arsenhaltige Abgase benutzt. Arsen hat die Eigenschaft Ablagerungen von As_2O_3 an den Wänden zu bilden. Türme von Lurgi haben folgende Eigenschaften:

- Spezielle Ausmauerung am Übergang von Trocken nach Nass (T-Sprung), zusätzliche Ausmauerung mit Kohlenstoffsteinen bei hohem Fluorgehalt,
- Lange Verweilzeit für das Wachstum von kondensierten Partikeln (z. B. As_2O_3 , PbSO_4 , SeO_2),
- Düsen in einer ringförmigen Anordnung im Stand-By-Betrieb bei Pumpenausfall,

- sichere Wasserversorgung,
- leichter Zugang für die Inspektion,
- geringer Tropfenaustrag.

Für hohe Effizienz verwendet Lurgi den *Radial-Stromwäscher*, der in der Lage ist, wechselnde Gasmengen zu verarbeiten und den notwendigen Druckabfall zu erhalten. Der Stromwäscher kann auch zweistufig verwendet werden, wenn eine Vorkühlung fehlt. Das Gas tritt von oben ein, Verunreinigungen werden von einer zweistufigen Venturi-Düsen-Anordnung entfernt. Durch die erste Düse wird das Gas mit Wasserdampf gesättigt, in der zweiten wird es gereinigt. Die Gasströmung erfolgt radial. Die Waschzone wird durch zwei Ringe gebildet, zwischen denen Gas- und Flüssigphase radial von innen nach außen strömen. Die relative Geschwindigkeit zwischen beiden Phasen ist entscheidend für den Wascheffekt. Der nötige Querschnitt der Waschzone wird durch Ausrichtung des unteren Rings erreicht. Die Waschzone wird durch den Druckverlust kontrolliert.

Kühltürme für die adiabatische Kühlung der Abgase sind gefüllt mit Plastikringen. Der Gasstrom tritt unten ein, die Waschsäure wird im Gegenstrom oben aufgegeben. Die Waschflüssigkeit wird mittels Pumpe rezirkuliert und in Plattenwärmetauschern gekühlt. Die Abdeckung ist aus polypropylen-(PP-)verstärktem glasfaser-verstärktem Kunststoff (GFK) hergestellt. Die Packung besteht aus speziellen Niederdruck PP-Elementen mit kleiner spezifischer Oberfläche, sodass ein Zusammenbacken vermieden wird.

Die Endgasreinigung wird in der *Nass-EGR*, die normalerweise zweistufig in Serie gebaut ist, ausgeführt. Lurgi setzt Röhren aus Plastik als Abscheider ein. Gaseintritts- und Austrittsdüsen sind in dem konisch geformten Abscheider am Boden und an der Decke angeordnet. Abgeschiedene Partikeln werden kontinuierlich mit dem Kondensat am Boden entfernt. Alle Teile in Kontakt mit dem Gasstrom sind aus PVC-PP-verstärktem Stahl oder PVC-verstärktem GFK hergestellt. Die Abscheider werden regelmäßig mit Waschsäure abgespült.

Die Sammelelektroden sind selbsttragende Rohrbündel aus PP-Elementen. Zur Erreichung einer guten Leitfähigkeit muss ein durchgängiger Flüssigkeitsfilm erzeugt werden. Beide Rohrenden sind über Graphit-Verbinder geerdet.

Die Entladungselektrode Typ X3 besteht aus Blei mit Stahl- oder Edelstahl-Seele. Sie hängt in Führungsrahmen oben und unten exakt in der Rohrmitte. Die Führungsrahmen (Strombalken) liegen auf mit Luft kontinuierlich gespülten Isolatoren auf. Durch das Spülen wird ein Zutritt von Säurenebel und Staub zu den Isolatoren, an die Spannung herangeführt wird, vermieden. Um eine gute Gasverteilung zu erreichen, sind gelochte Platten aus PP übereinander im zentral angeordneten Gasengang angebracht.

Im *Fluorturm* (Abb. 3.12) wird der Fluorgehalt auf $< 2 \text{ mg Nm}^{-3}$ reduziert. Der Turm ist gepackt wie ein Waschturm. Die Packung besteht aus keramischen Füllkörpern (z. B. Raschig-Ringen). Fluor liegt als HF vor und reagiert mit den Keramikkörpern unter Bildung von Fluorkieselsäure H_2SiF_6 nach:

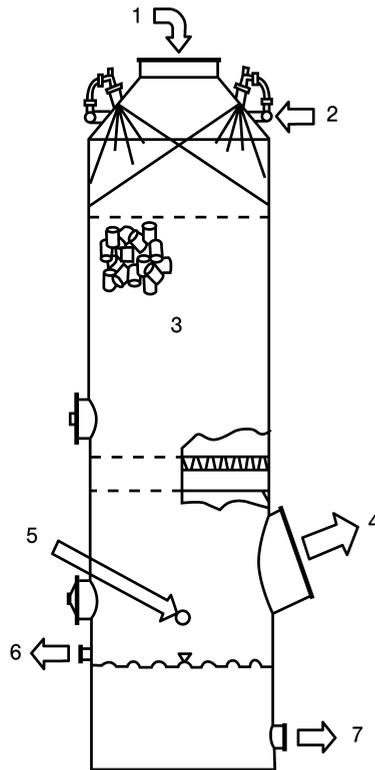


Abb. 3.12 Schema eines Fluorturms

1 Rohgas von der Nass-EGR, 2 Waschflüssigkeit von der Pumpe, 3 Füllung mit Keramikringen, 4 Reingas, 5 Prozesswasser, 6 zum Gaskühler, 7 zur Pumpe



Fluorkieselsäure wird im Waschwasser neutralisiert. Das Verfahren wird bei < 200 mg Fluorid pro Normkubikmeter angewendet.

Bei höheren Fluoridgehalten wird 10%ige Natriumsilicatlösung in den Kühlkreislauf dosiert. Dabei bildet sich Na_2SiF_6 . Das Verfahren ist schnell und die Dosierung ist einfach.



Eine typische Abgasreinigung für einen Kupferschmelzofen ist in Abbildung 3.13 gezeigt.

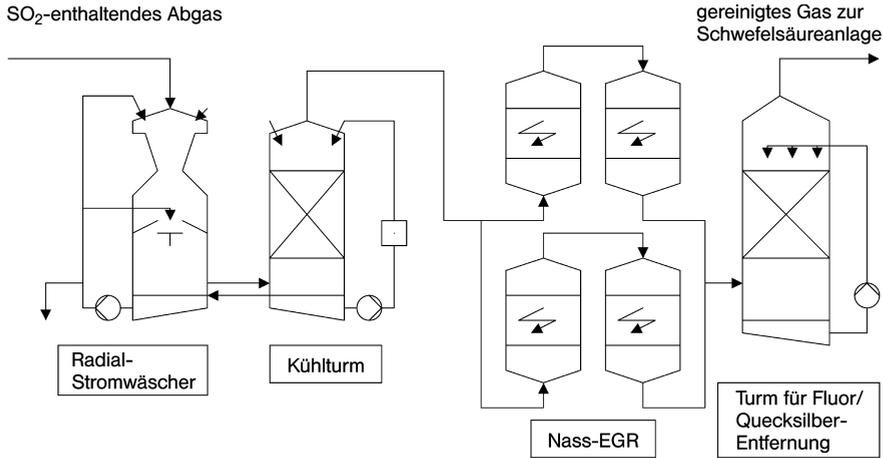


Abb. 3.13 Typische Abgasreinigung für einen Kupferschmelzofen

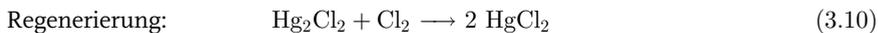
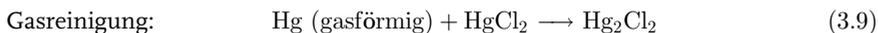
3.3.3

Quecksilberabtrennung

Quecksilber liegt in den Abgasen von metallurgischen Anlagen dampfförmig atomar vor und kann in Gaskühltürmen nicht abgeschieden werden. Quecksilber wird daher erst in der Schwefelsäure wiedergefunden. Zur Entquickung wurden verschiedene Verfahren ausgearbeitet.

Kalomel-Prozess (Boliden-Norzink) [20, 21]

Die Gase werden in einem kontinuierlichen Prozess mit einer angesäuerten wässrigen HgCl_2 -Lösung gewaschen. Während des Kontaktes wird unlösliches Kalomel (Hg_2Cl_2) gebildet, das durch Dekantieren abgetrennt wird. Kalomel wird im Chlorierprozess wieder aufgearbeitet. Die Anlage zur Quecksilberentfernung besteht aus einem Gegenstromwäscher aus GFK mit Pumpen, Chloriersystem und Absetztanks für Kalomel in Form gelb-weißer Kristalle. Im entnommenen Wasser wird Quecksilber mit Zinkpulver ausgefällt.



Der Quecksilbergehalt kann typischerweise auf $0,05\text{--}0,10 \text{ mg Nm}^{-3}$ reduziert werden.

Rhodanidprozess [22]

Im Rhodanidprozess (Abb. 3.14) wird dampfförmiges Quecksilber durch Schwefelwasserstoff oxidiert und als Quecksilbersulfid abgeschieden. Der Prozess wird in

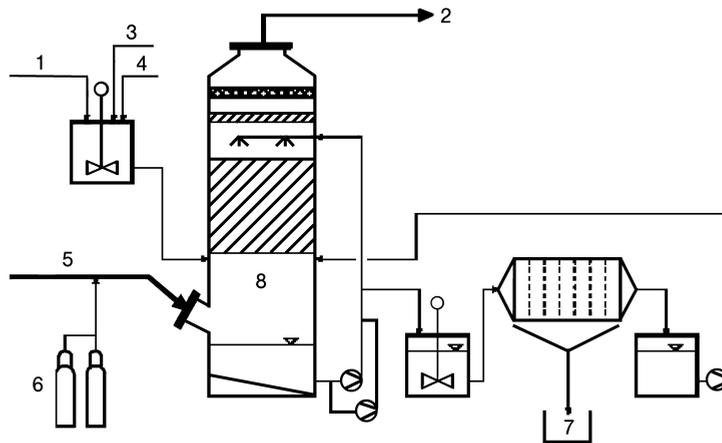
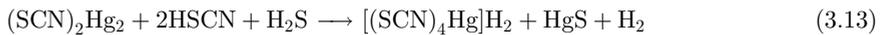


Abb. 3.14 Quecksilberentfernung nach dem Rhodanidprozess
 1 Wasserzugabe, 2 Reingas zur Schwefelsäureanlage, 3 Aktivkohle, 4 Natriumrhodanid,
 5 Rohgas aus der Nass-EGR, 6 Schwefelwasserstoffzugabe, 7 HgS-Kuchen, 8 Rhodanid-Waschturm

saurer Lösung des Quecksilber(II)-Rhodanid-Komplexes $[(\text{SCN})_4\text{Hg}]\text{H}_2$ durchgeführt.



Anstelle von Rhodanid kann in dem Prozess auch Iodid benutzt werden. Ein Teil der Lösung muss regelmäßig ersetzt werden, da Verluste an der Komplexverbindung auftreten und HgS ausgeschleust werden muss.

Die Anlage besteht aus einem Waschturm mit Plastikpackung, der im Gegenstrom betrieben wird. H_2S wird kontinuierlich am Turmeingang eingespeist.

Boliden-Thiosulfatprozess

Im Thiosulfatprozess wird das Hg enthaltende Gas zweistufig getrocknet und dabei der Hg-Gehalt bis auf 0,1–0,3 ppm gesenkt. Im ersten Trockner zirkuliert 78%ige Schwefelsäure mit einer Auflauftemperatur von $< 40^\circ\text{C}$. Die Einstellung der Konzentration erfolgt mit 98,5%iger Schwefelsäure. Im Nachrockner zirkuliert 99%ige Schwefelsäure, deren Konzentration durch SO_3 -haltiges Gas aus dem Kontaktbereich in einer separaten Kolonne eingestellt wird. Die gesamte Trocknersäure wird bei einem Gehalt von 80% H_2SO_4 mit Natriumthiosulfat-Lösung und dem Filterhilfsmittel Celite versetzt. Die Hg-Abscheidung erfolgt nach:



Der im feinkolloidalen Zustand gebildete Schwefel ist besonders geeignet, Hg zu binden. Nach der Filtration wird die Schwachsäure wieder in den Kontaktbereich zurückgeführt. Der Verbrauch an Thiosulfat liegt bei 0,5 kg pro Tonne Säure [21].

Dowa-Prozess

Als zweite Stufe der Quecksilberentfernung wird von der Norddeutschen Affinerie der Dowa-Prozess [23] angewendet. Das SO₂-haltige, wasserdampfgesättigte Gas passiert einen Turm mit Bims-Pellets, die mit Bleisulfidlösung getränkt wurden. PbS reagiert nach:



Der mit Bleisulfid imprägnierte Träger ist nach einer entsprechend langen Zeit unter Bildung von Bleisulfat verbraucht. Bleisulfid bindet aber auch andere Substanzen, wie Fluorid, oder Schwermetalle, wie Arsen, Cadmium, Kupfer etc. Das Verfahren basiert einmal auf der extrem geringen Löslichkeit von HgS und zum zweiten auf der Bildungsreihe der Sulfide nach SCHÜRMAN, in der Quecksilber noch vor Silber steht.

Dieser Prozess ist daher in der Lage, die Qualität der in der Folge gebildeten Schwefelsäure entscheidend zu verbessern. Diese neue Qualität wurde im Unterschied zu der bisher damit in Zusammenhang stehenden »Metallsäure« als Premium-Schwefelsäure in den Handel gebracht. Der Hg-Gehalt in der Schwefelsäure kann unterhalb von 0,05 ppm liegen. Der Einsatzbereich der Säure wird dadurch erheblich erweitert.

3.3.4

Arsenentfernung

Lurgi-Sachtleben-Prozess

Im Lurgi-Sachtleben-Prozess wird Arsen mit Schwefelwasserstoff als As₂S₃ abgeschieden (Abb. 3.15). Die Sulfide von Zinn (SnS), Antimon (Sb₂S₃), Quecksilber (HgS), Blei (PbS), Bismut (Bi₂S₃), Kupfer (CuS) und Cadmium (CdS) werden mit ausgefällt:



Boliden-Trocken-Arsenabscheidung [24]

Das SO₂-haltige Gas passiert eine zweistufige Gasabscheidung. In der ersten Stufe werden Staub und Rauch in einer Heißgas-EGR bei 370 °C abgeschieden. Nach Abkühlung des Gases mit Wasser auf 120 °C scheidet sich trockenes Arsenoxid in Filtersäcken ab. Teilweise wird Quecksilber mit abgetrennt. Das Gas wird mit Wasserdampf gesättigt und abgekühlt, das dabei anfallende Wasser wird zurückgeführt.

Boliden-Nass-Arsenabscheidung [24]

Das SO₂-haltige Gas wird mit einer 50%igen Schwefelsäure gewaschen. Das darin unlösliche As₂O₃ scheidet sich ab und wird über die Entnahme eines Teilstromes ab-

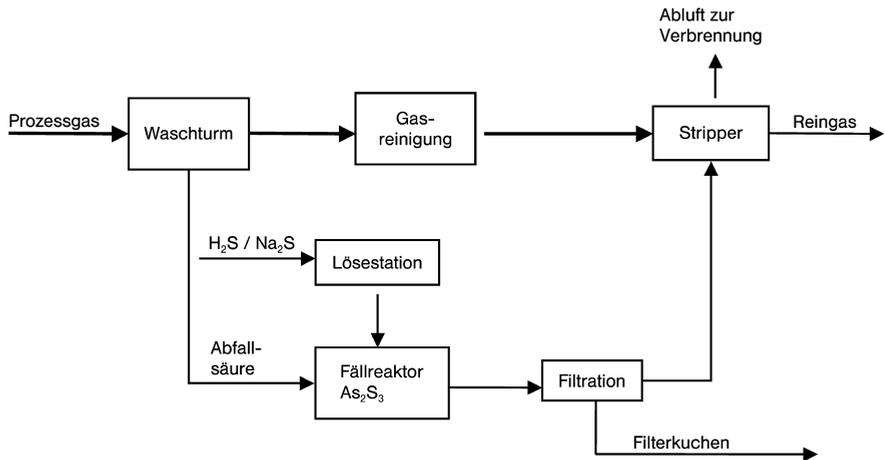


Abb. 3.15 Lurgi-Sachtleben-Prozess zur Arsenabtrennung

gezogen. Der Teilstrom wird entweder im Vakuum eingedampft oder das As_2O_3 abfiltriert.

3.4

Herstellung von flüssigem SO_2

Der Bedarf an 100%igem Schwefeldioxid ist im Vergleich zur Schwefelsäure gering. Nur in wenigen Fällen wird SO_2 vom Verbraucher direkt vor Ort erzeugt. Es wird deshalb in flüssiger Form gehandelt. Bei Abwägung der Kosten für Transport und Lagerung sowie Beachtung aller Sicherheitsmaßnahmen ist ein Verfahren sinnvoll, das in Kombination mit einer Schwefelsäureanlage betrieben wird. Nur in abgelegenen Regionen oder im Rahmen einer Entschwefelung kann sich für große Mengen ein Verfahren rechnen, das ausschließlich 100%iges SO_2 flüssig oder gasförmig vor Ort, unabhängig von einer Schwefelsäureanlage produziert.

100%iges SO_2 wird in einer Reihe von chemischen Prozessen in der Zellstoff-, Kunststoff- und Lebensmittelindustrie sowie im Weinausbau benötigt. Diese Einsatzbereiche stellen teilweise sehr hohe Anforderungen an die Qualität und Reinheit des SO_2 , weshalb bei metallurgischen Gasen die Gasreinigung sehr effizient sein muss und im Falle der Schwefelverbrennung die Anforderung an die Schwefelqualität entsprechend hoch ist.

Typische geforderte Analysenwerte von SO_2 sind: $\text{H}_2\text{O} < 20$ ppm, $\text{H}_2\text{SO}_4 < 20$ ppm, Feststoffe < 10 ppm.

Zur Herstellung von flüssigem Schwefeldioxid steht eine Reihe von Verfahren zur Verfügung. Diese sind unter anderen das Kondensationsverfahren mittels Kälte, Wäschen mit Wasser drucklos oder unter Druck, mit Seewasser, mit anorganischen Lösungen oder mit organischen Lösungen. Ein Teil dieser Verfahren wurde zur Entschwefelung von Rauchgasen und anderen SO_2 -haltigen Abgasen entwickelt.

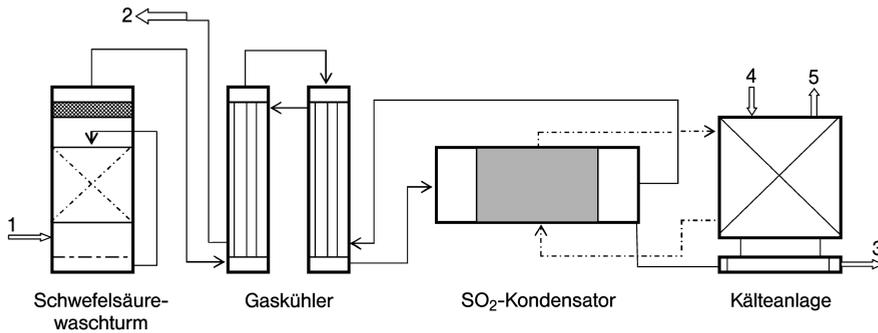


Abb. 3.16 Kondensationsanlage nach Lurgi

1 Reichgas ein, 2 Restgas aus, 3 SO_2 flüssig, 4 Kühlwasser ein, 5 Kühlwasser aus

Eine Anlage nach dem *Kondensationsverfahren* (Abb. 3.16) wird im Nebenstrom an eine Schwefelsäureanlage angeschlossen und ist eine kostengünstige, ohne wesentlichen Personalaufwand einfach zu betreibende Methode. Bei diesem Verfahren wird das gereinigte und trockene, möglichst hochkonzentrierte SO_2 -Gas (metallurgische Gase oder Schwefelverbrennungsgas) mit vorzugsweise $\geq 12\%$ Volumenanteil SO_2 in Rohrbündelwärmeaustauschern im Gegenstrom zu kaltem Restgas aus der Verflüssigung auf -25 °C bis -35 °C vorgekühlt und durch den SO_2 -Kondensator geleitet. Der Kondensator ist ein liegender Rohrbündelwärmeaustauscher, in dem das SO_2 -Gas durch die Rohre strömt und mittels im Mantelraum verdampfendem Kältemittel auf -55 °C bis -65 °C abgekühlt wird. Dabei wird entsprechend dem SO_2 -Partialdruck (Dampfdruck, s. Abb. 3.17) ein Teil des im Gas enthaltenen SO_2 kondensiert und am Austritt mit einer gekapselten sog. Spaltröhrenmotorpumpe abgezogen. Das je nach Gasdruck und Verflüssigungsendtemperatur noch 5 bis 8% Volumenanteil SO_2 enthaltende kalte Restgas wird nach Aufwärmung in den erwähnten Vorkühlern der Hauptgasmenge der Schwefelsäureanlage zugemischt. Dieses Verfahren wird deshalb von Lurgi als Teilkondensationsverfahren vertrieben. Das flüssige Schwefeldioxid wird innerhalb der Kälteanlage indirekt mit verflüssigtem Kältemittel auf Umgebungstemperatur erwärmt und mit max. 6 bar zu einem Drucklagertank gefördert. Die Gasvorkühlung und die Aufheizung des verflüssigten SO_2 bringen erhebliche Energieeinsparungen in der Kälteanlage. Als Kälteanlage wird eine Kompressionskälteanlage, je nach Leistung mit Kolben-, Schrauben- oder Turbokompressoren mit Ammoniak als Kältemittel eingesetzt. Die Kälteanlagen sind dem Bedarfsfall angepasste Standardausführungen und werden im Regelbereich stufenlos und vollautomatisch betrieben. Vorteile des Verfahrens sind, neben dem Anschluss an eine vorhandene Schwefelsäureanlage, der Einsatz von konventionellen Apparaten und Maschinen aus handelsüblichen Werkstoffen (meist C-Stahl) sowie der Betrieb mit nur geringem Überdruck (maximal 1 bar) entsprechend dem Widerstand der Rohrleitungen und Apparate in der SO_2 -Verflüssigung und der Schwefelsäureanlage. Es fallen weder Abwasser noch Abgas an und es werden nur Kühlwasser und elektrische Energie benötigt. Der Leckageverlust an Kältemittel und damit die Nachfüll-

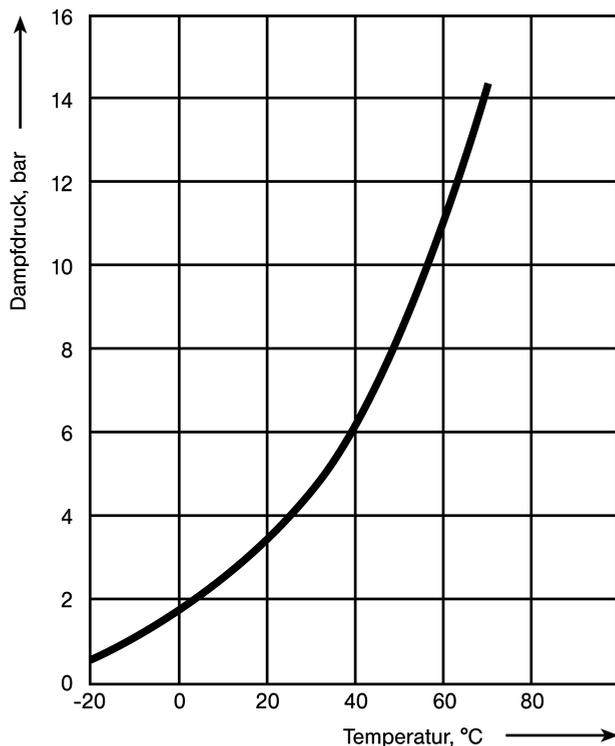


Abb. 3.17 SO₂-Dampfdruckkurve [25]

menge ist äußerst gering und stellt somit kein Umweltproblem dar. Dieses Verfahren kann allerdings wegen des stark SO₂-haltigen Restgases (5 bis 8% Volumenanteil SO₂) nicht eigenständig betrieben werden. Für die Gewinnung von 1 t flüssigem SO₂ aus Gas mit 12% Volumenanteil SO₂ beträgt der Bedarf an elektrischer Energie für Kälteanlage und Boosterverdichter ca. 200 kWh und der Kühlwasserbedarf in der Kälteanlage ca. 50 m³, der Widerstand der Verflüssigungsanlage ca. 18 kPa. Anlagen nach dem Teilkondensationsverfahren werden z. B. von BASF, Grillo und Kemira betrieben.

Die Absorption von Schwefeldioxid in Wasser, die *Wasserwäsche*, kann drucklos oder unter Druck bis 6 bar erfolgen. In beiden Fällen ist für eine effiziente Absorption sehr kaltes Wasser erforderlich. Das vom Wasser absorbierte SO₂ wird bei nahezu Umgebungsdruck in einem Austreiber durch Einblasen von Niederdruckdampf desorbiert und das feuchte SO₂ anschließend mit Schwefelsäure getrocknet und mittels einer Kälteanlage verflüssigt. Das Verfahren hat praktisch keine Bedeutung mehr. Die Investitionskosten betragen wegen der Apparate aus Edelstahl und der hochwertigen Maschinen ein Mehrfaches des Kondensationsverfahrens.

Je Tonne flüssiges SO₂ werden beim drucklosen Verfahren 90 kWh, 6,3 t Niederdruckdampf sowie 120 m³ Wasser und beim Druckverfahren 300 kWh, 1 t Nieder-

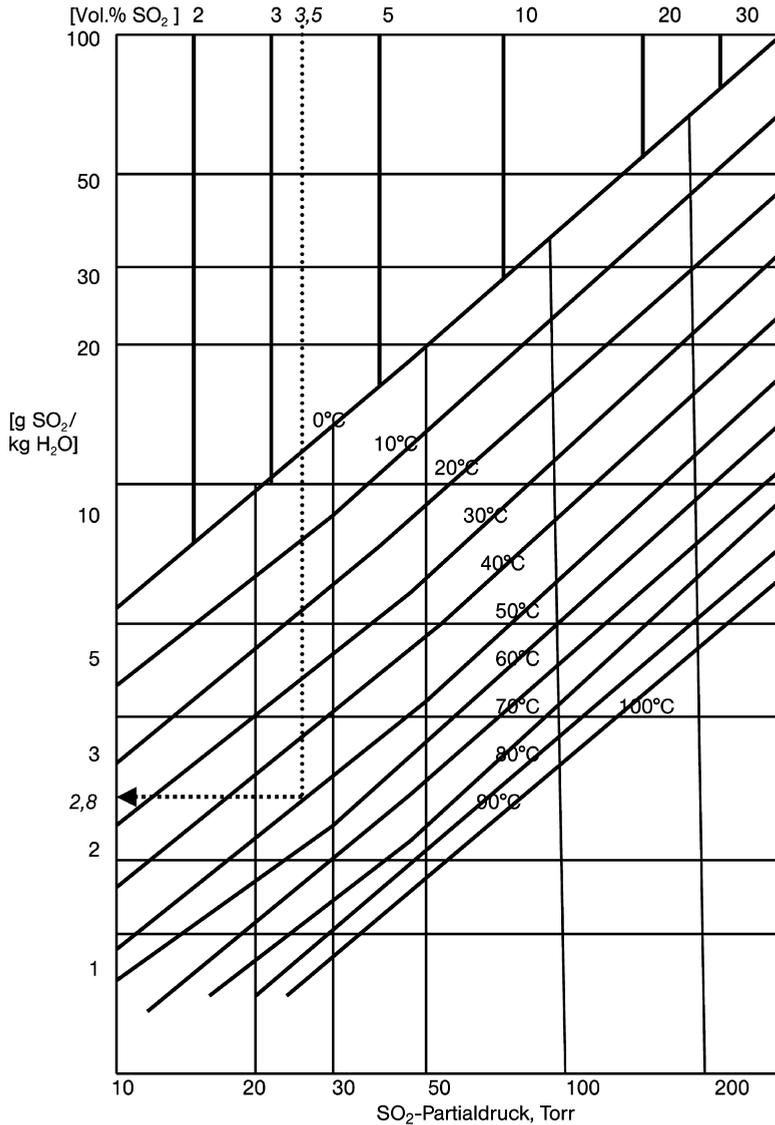


Abb. 3.18 Löslichkeitsdiagramm von SO₂ in Wasser [26]

druckdampf sowie 50 m³ Wasser verbraucht. Besonders nachteilig ist der SO₂-Gehalt im Abgas mit bis zu 0,1% Volumenanteil und die Abwassermenge, die selbst bei Rezirkulation noch ca. 10% der Kreislaufwassermenge mit einem SO₂-Gehalt bis 10 ppm beträgt.

Günstiger stellt sich das Verfahren bei Verwendung von *Seewasser* dar, wie es bei Boliden im schwedischen Skelleftehamn betrieben wird. Die Löslichkeit von SO₂ in kaltem Seewasser ist ca. 1,5-fach höher als in reinem Wasser (Abb. 3.18).

Das Absorptionsvermögen von *anorganischen Lösungen* wie Natronlauge, Natriumcarbonat oder Ammoniak für SO_2 ist um ein Vielfaches höher als das von reinem Wasser. Allerdings findet hier eine chemische Reaktion statt und das SO_2 muss durch eine Behandlung der entstandenen Sulfit-/Hydrogensulfit-Lösung mit Schwefelsäure oder indirekte Dampfbeheizung zurückgewonnen werden.

Das bekannteste dieser Verfahren ist das *Wellman-Lord-Verfahren* [27] zur Rauchgasentschwefelung (Abb. 3.19), das auf Basis von NaOH oder Na_2CO_3 arbeitet und z. B. im Braunkohlekraftwerk Buschhaus eingesetzt war. Dort wurde aus dem gewonnenen SO_2 Schwefel hergestellt. Nachteilig ist die vom Sauerstoffgehalt im Gas abhängige Bildung von Sulfat, das 5 bis 15% der SO_2 -Menge binden kann. Das Sulfat muss ausgeschleust werden, während die aus der Zersetzung verbleibende Hydrogensulfit-Lösung in den Absorberkreislauf zurückgeführt wird. Das Verfahren wurde 2002 durch ein Kalksteinwaschverfahren ersetzt.

Das IFP-Verfahren arbeitet auf der Basis von NH_3 und ein von Grillo entwickeltes, aber nicht mehr angewandetes Verfahren nutzt MgO zur Absorption.

Lösungen organischer Stoffe haben ebenfalls ein sehr gutes Absorptionsvermögen und das SO_2 lässt sich relativ gut austreiben. Übliche Absorbentien sind Citronensäure (Citratverfahren von Fläkt-Boliden), Glykolether (Solinox-Verfahren von Linde), Dicarbonsäure (Grillo) u. a.

Die SO_2 -Gewinnung nach dem Verfahren von Grillo ist dort einer Säurespaltanlage mit Drehrohr nachgeschaltet, die aus vier gaseitig und flüssigkeitseitig hintereinander geschalteten Gegenstromwäschern besteht (Abb. 3.20). Absorbens ist eine mit Natronlauge gepufferte wässrige Lösung einer organischen Dicarbonsäure. Das nach den Wäschern im Gas noch enthaltene SO_2 wird in einem Endwäscher mit NaOH ausgewaschen. Das von der organischen Lösung absorbierte SO_2 wird in einem Desorber indirekt bei ca. 105°C mittels Dampf ausgetrieben, anschließend mit Schwefelsäure getrocknet und nach Verdichtung auf ca. 6 bar indirekt mittels Kühlwasser verflüssigt und in den Lagertank gefördert.

Viele der Verfahren zur SO_2 -Absorption wurden für die Entschwefelung gering SO_2 -haltiger Gase, insbesondere Rauchgase entwickelt, die nicht in einer Schwefelsäureanlage verarbeitet werden können. Allerdings ist nicht bei allen Verfahren das

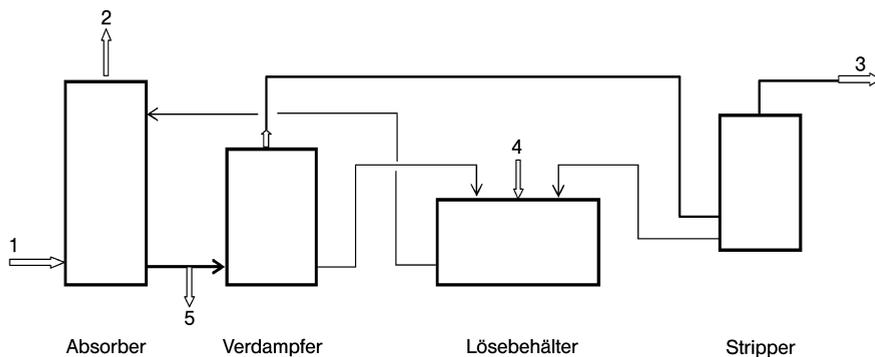


Abb. 3.19 Schema des Wellman-Lord-Verfahrens

1 Rauchgas, 2 Abgas, 3 SO_2 -Gas, 4 Na_2CO_3 ein, 5 Na_2SO_4 aus

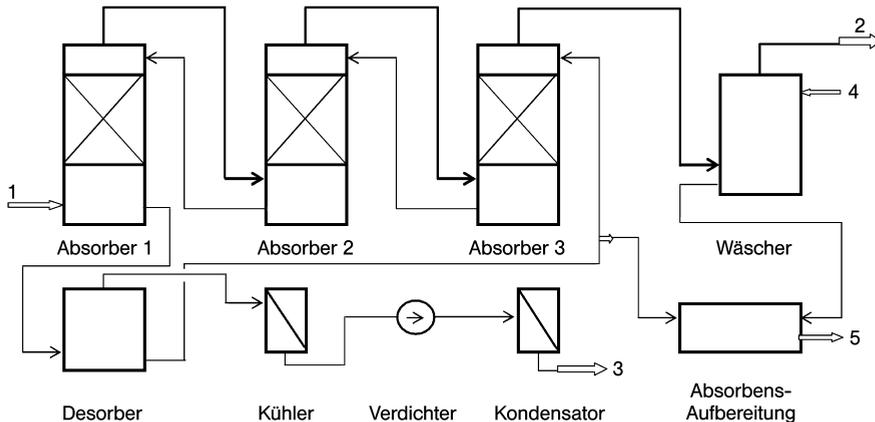


Abb. 3.20 Schema des Grillo-Verfahrens
1 Rauchgas, 2 Abgas, 3 SO₂ flüssig, 4 NaOH, 5 Sulfat

Endprodukt ein reines, eventuell wasserdampfgesättigtes SO₂-Gas, sondern oft ein Gas/Luft-Gemisch oder, wie beim mit Aktivkoks arbeitenden Bergbauverfahren im Kraftwerk Arzberg, ein Gas bestehend aus 54% Volumenanteil SO₂, 37% Volumenanteil CO₂ und 9% Volumenanteil N₂, das einem Trennprozess zugeführt werden muss bzw. zu Schwefelsäure verarbeitet wird.

In einem weiteren chemischen Verfahren wird in einem Oleumbad flüssiger Schwefel mit Oleum oder flüssigem SO₃ zu SO₂ umgesetzt, nach



Die Wärmemenge aus der exothermen Reaktion ist vernachlässigbar gering. Das Verfahren kann drucklos betrieben werden und das entstehende SO₂ mittels einer Kälteanlage verflüssigt oder der Reaktor unter einem Druck von 6 bar betrieben werden, sodass das SO₂ vor Eintritt in den Lagertank in einem mit Kühlwasser beaufschlagten Wärmeaustauscher verflüssigt wird.

Im Calabrian-SO₂-flüssig-Prozess wird seit 1998 in einer 50 000-t-Anlage SO₂ aus flüssigem Schwefel und Reinsauerstoff aus einer Luftzerlegungsanlage hergestellt. Die große Reaktionswärme wird mit siedendem Schwefel in Form von Hochdruckdampf abgeführt [28].



Der Sauerstoff wird mittels einer Lanze direkt in den flüssigen Schwefel eingedüst.

3.5

Lagerung und Verwendung von flüssigem SO₂

Flüssiges SO₂ siedet bei Normaldruck bei -10 °C. Seine Reinheit liegt bei > 99,98% [29]. Sein Wassergehalt von < 50 ppm stellt die Stabilität der Lager- und Transportsysteme aus Kohlenstoffstahl sicher.

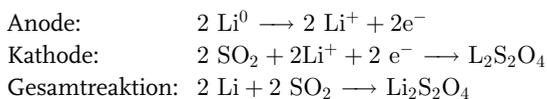
Für die Lagerung und den Transport [25] wird SO_2 ausschließlich in flüssiger Form gehandhabt. Als flüssiges Druckgas unterliegt es der Druckbehälterverordnung. Der Versand erfolgt in Druckgas-Kesselwagen/Bahncontainern mit 15–64 t Inhalt sowie in Druckgasfässern mit 550 bzw. 1000 kg und Druckgasflaschen von 2 bis 100 kg.

Der Dampfdruck P (in mm Hg) kann leicht nach der Antoine-Gleichung mit T in °C berechnet werden:

$$\log_{10} P = 7,32776 - 1022,80/(240 + T) \quad (3.21)$$

Schwefeldioxid kann flüssig oder gasförmig nach Verdampfung verwendet werden. Es ist zugelassen als Lebensmittelzusatzstoff E 220 als Antioxidations- und Konservierungsmittel, z. B. für Wein, Bier, Trockenobst und Früchte.

Außerdem findet SO_2 als Lösungs- und Reaktionsmittel in der Lithium-Schwefeldioxid-Zelle [29a] Verwendung; die Batteriespannung von 2,8 V entsteht bei der Bildung von Lithiumdithionit nach:



Weitere Verwendungsmöglichkeiten von SO_2 sind:

- Konservierung von Silofutter,
- Kühlmittel in Kälteanlagen,
- Lösemittel,
- Bleichmittel,
- In-situ-Sulfitbildung beim Zellstoffaufschluss durch Einsatz von SO_2 -flüssig,
- Herstellung von Sulfiten und Bisulfiten von Kalium/Natrium,
- Beseitigung von überschüssigem Chlor bei der Wasserchlorierung,
- Beseitigung von Chlordioxid/Wasserstoffperoxid in Abwässern,
- Abgasbehandlung von Kraftwerken (Staubabscheidung durch SO_3).

Hersteller von flüssigem SO_2 sind die Firmen Grillo, BASF und Esseco.

4

Schwefelsäure

Das wichtigste aus Schwefeldioxid erzeugte Produkt ist die Schwefelsäure. Zwar lässt sich neben 100%igem flüssigen Schwefeldioxid auch noch Elementarschwefel aus SO_2 erzeugen, wie seinerzeit in Buschhaus, doch ist dies nur eine teure Zwischenstufe, aus der zu einem späteren Zeitpunkt doch wieder Schwefelsäure erzeugt wird. Schwefelsäure wird aus der Schwefelsäureanlage mit Konzentrationen zwischen 93 und 96 % sowie 98,5 % entnommen. Handelsüblich sind noch die Konzentrationen 35 % H_2SO_4 als Batteriesäure, 75 % H_2SO_4 sowie 100% H_2SO_4 . Darüber hinaus wird in einigen Schwefelsäureanlagen Oleum in den Konzentrationsbereichen von 20 % bis 37 % freiem SO_3 , 65 % freiem SO_3 sowie 100%iges flüssiges SO_3 erzeugt.



Abb. 4.1 Photographie einer Schwefelsäureanlage

Eine typische Schwefelsäureanlage ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Der Schwefelsäureteil der Gesamtanlage beginnt mit dem Eintritt der Gase in den Trockner, wobei wegen des gravierenden Einflusses auf die Säurequalität die Quecksilberentfernung im Nassbereich von metallurgischen Anlagen noch zur Schwefelsäureanlage gezählt wird. Häufig ist bei metallurgischen Anlagen in die Bezeichnung Schwefelsäureanlage auch die Wasch- und Kühlanlage, also die gesamte Nassgasreinigung, eingeschlossen. Im folgenden bezieht sich die Betrachtung jedoch nur auf den Anlagenteil ab Eintritt Gastrockner. Dieser Anlagenteil ist in zwei Bereiche gegliedert, nämlich in den trockenen Gasteil, d. h. die Kontakanlage zur Erzeugung von SO_3 aus dem eingetragenen SO_2 und O_2 , und den nassen Teil, d. h. die Trocknung und Absorption zur Entfernung des Wasserdampfes aus dem gereinigten Gas bzw. zur Absorption des in der Kontakanlage gebildeten SO_3 .

Die historische Entwicklung der technischen Schwefelsäureherstellung bis 1997 beschreiben drei Artikel der Zeitschrift Sulphur unter dem Titel »250 Years of Vitriol« [30–32].

4.1

Eigenschaften von Schwefelsäure und Oleum

Reine Schwefelsäure ist eine farblose, wasserklare, ätzende und hygroskopische Flüssigkeit von öartiger Konsistenz. Die physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst, Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit wichtiger Eigenschaften sind in den Abbildungen 4.2–4.7 dargestellt. Schwefelsäure ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Die Lösungen werden in Massenprozent ihres

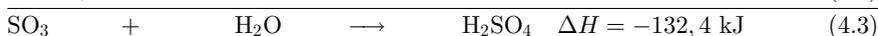
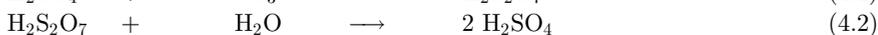
Tab. 4.1 Physikalische Eigenschaften von H₂SO₄

Eigenschaft	Wert	Dimension
Molare Masse	98,08	g mol ⁻¹
Bildungsenthalpie	132,4	kJ mol ⁻¹
Schmelzpunkt bei 101,3 kPa	+10,4	°C
Schmelzwärme	110,9	J g ⁻¹
Siedepunkt bei 101,3 kPa	279,6	°C
Verdampfungswärme	510,8	J g ⁻¹
Dichte bei +15 °C	1,8356	g cm ⁻³
spezifische Wärme bei 50 °C	1465	J kg ⁻¹ K ⁻¹
spezifische Wärme bei 100 °C	1541	J kg ⁻¹ K ⁻¹)

H₂SO₄-Gehaltes angegeben. 100%ige H₂SO₄ ist das Monohydrat des SO₃, weshalb anstelle H₂SO₄ auch die Bezeichnung Monohydrat oder Mh verwendet wird. Die Leistungen von Schwefelsäureanlagen werden nahezu ausschließlich in tato Mh (von Monohydrat) oder tato H₂SO₄ angegeben, seltener in tato SO₃.

Schwefelsäure löst auch SO₃ in beliebigen Mengen. Diese Lösung wird Oleum genannt und die Konzentration in Massenprozent des gelösten SO₃ in 100%iger H₂SO₄ als % SO₃ oder % fr (freies) SO₃ angegeben.

Schwefelsäure entsteht durch Reaktion von Dischwefelsäure, gebildet aus H₂SO₄ und SO₃, mit H₂O. Die Reaktion ist stark exotherm.



Während in Europa konzentrierte Schwefelsäure größtenteils mit 95,0 bis 96,0% H₂SO₄ gehandelt wird und im Winter auch zeitweise mit 94,0% H₂SO₄, wird in USA fast ausschließlich 93 bis 94% H₂SO₄ gehandelt, um im Winter die Anlagen nicht umstellen bzw. die Tankwagen nicht beheizen zu müssen. Die Säure mit 98% H₂SO₄ wird nur in Sonderfällen gehandelt und erfordert wegen des hohen Schmelzpunktes in Mittel- und Nordeuropa beheizbare Lagertanks und Tankwagen.

Schwefelsäure bildet mit Wasser mehrere Hydratstufen, die sich in der Schmelzpunktkurve (Abb. 4.2) als Umkehrpunkte zeigen.

Typische Analyse einer handelsüblichen Schwefelsäure

- aus einer metallurgischen Anlage: 96% H₂SO₄, Fe 5 bis 10 ppm, SO₂ 5 bis 20 ppm, Cl < 5 ppm, F < 2 ppm, Hg < 0,5 ppm, As < 0,1 ppm;
- aus einer Schwefelverbrennungsanlage: 96% H₂SO₄, Fe 5 bis 10 ppm, SO₂ 5 bis 10 ppm, Cl < 1 ppm, F, Hg, As, Se < 0,01 ppm.

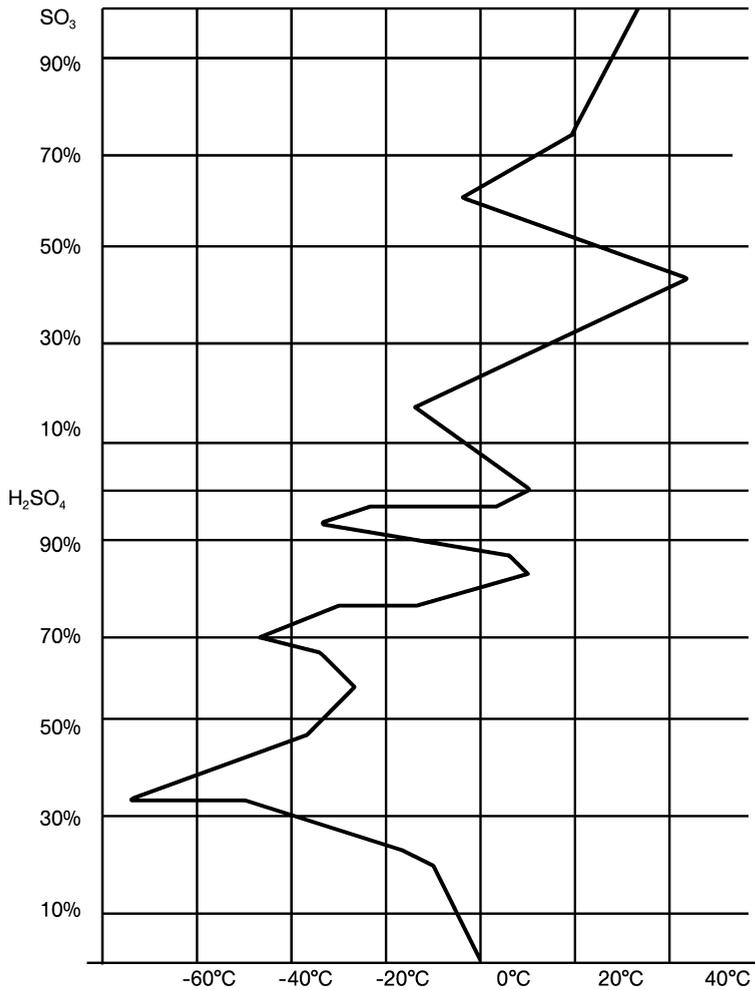


Abb. 4.2 Schmelzpunktkurve von H₂SO₄ und Oleum [33]

4.2

Herstellung von SO₃ aus SO₂ durch Katalyse

Schwefeltrioxid entsteht durch Reaktion von Schwefeldioxid mit Sauerstoff, meist Luftsauerstoff, in der Gasphase gemäß



Die Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion und läuft bei hohen Temperaturen von 300 bis 750 °C nur in Anwesenheit von Katalysatoren ab.

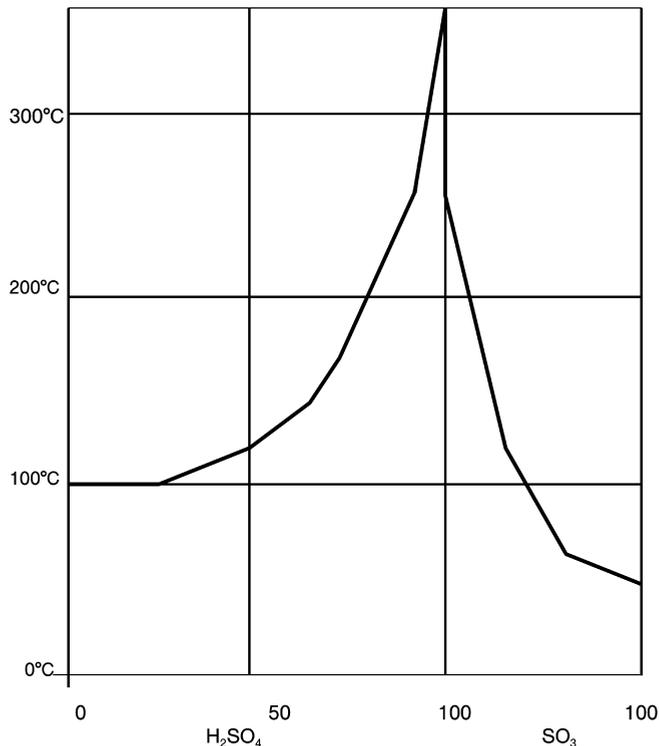


Abb. 4.3 Siedepunktskurve von H_2SO_4 und Oleum [33]

SO_3 ist sowohl in flüssigem als auch in gasförmigem Zustand farblos und stark ätzend. Gasförmiges SO_3 bindet in der Luft den darin enthaltenen Wasserdampf und bildet Schwefelsäurenebel. Flüssiges Schwefeltrioxid ist bei atmosphärischem Druck nur in einem kleinen Temperaturbereich zwischen 34 und 40 °C beständig. Bei Unter- bzw. Abkühlung bildet sich festes SO_3 als Alpha- (asbestartig), Beta- (faserig) oder Gamma- (eisartig) Struktur, welches erst bei wesentlich höheren Temperaturen wieder verflüssigt wird. Wichtige physikalische Eigenschaften von SO_3 sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Die Reaktion von SO_2 mit dem im Gas enthaltenen O_2 zu SO_3 ist eine von den Partialdrücken der Reaktionspartner abhängige Gleichgewichtsreaktion.

Für das Gleichgewicht gilt die Beziehung

$$p_{\text{SO}_3} / (p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}) = K_p$$

mit $K_p = 5220, 1/T + 0,615 \cdot \log T - 6,79$

p : Partial- oder Teildrücke in bar,

T : Temperatur in K und

K_p : Gleichgewichtskonstante.

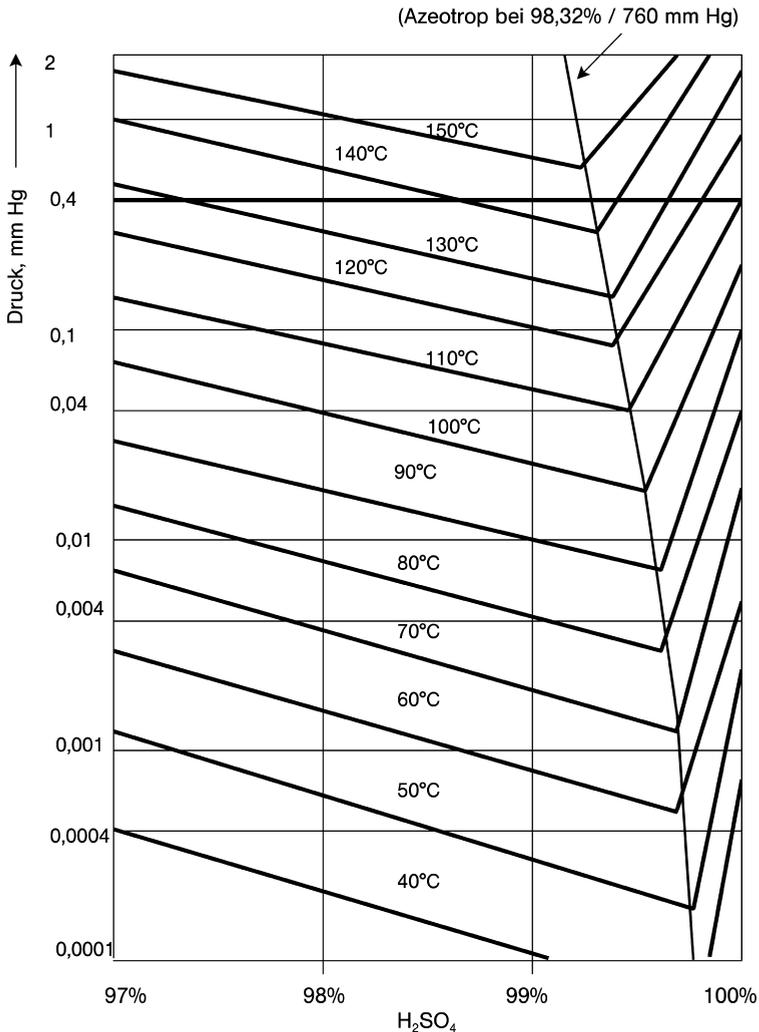


Abb. 4.4 Dampfdruck über konzentrierter H₂SO₄ [33]

Die Gleichgewichtsbeziehung zeigt, dass bei konstanter Temperatur, also konstantem K_p und bestimmten SO₂- und O₂-Konzentrationen im Ausgangsgas die SO₃-Bildung bis zu einem Endwert steigen muss, wobei die Konzentrationen von SO₂ und O₂ abnehmen. Diese Erkenntnis führte zur Entwicklung der Druckkatalyse. Die Gleichgewichtsbeziehung zeigt aber auch, dass mit steigender Temperatur der SO₃-Gehalt bzw. -Partialdruck verringert und das Gleichgewicht in Richtung SO₂-Bildung verschoben wird, was für die Schwefelsäurespaltung wesentlich ist.

Aus der Gleichgewichtsbeziehung lassen sich für gewählte SO₂- und O₂-Ausgangszusammensetzungen gemäß Abbildung 4.8 theoretische Gleichgewichtskur-

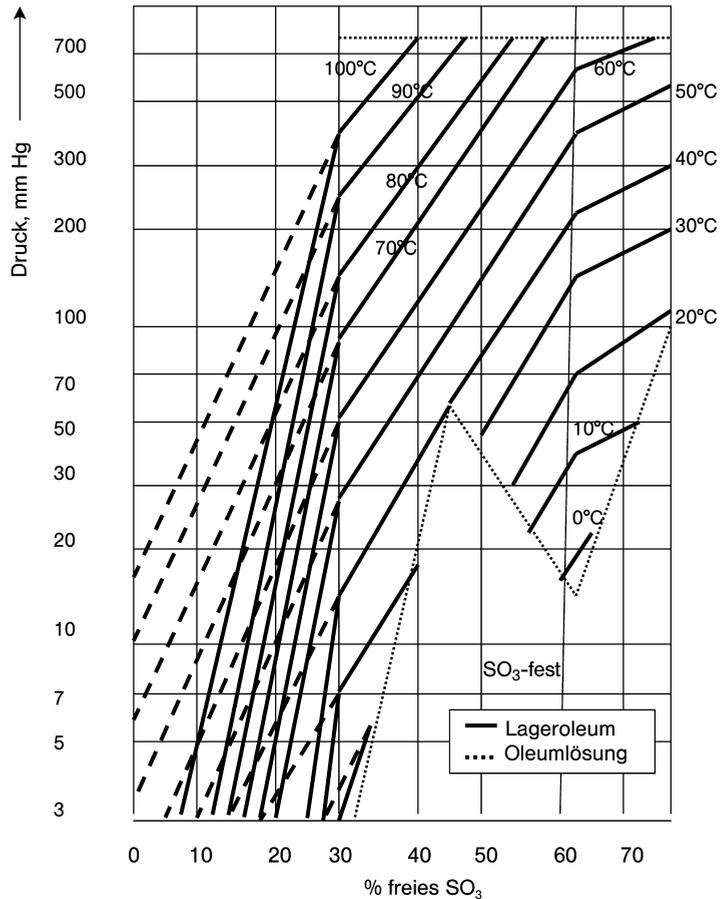


Abb. 4.5 Dampfdruck über Oleum [33]

ven ermitteln und damit Umsätze von SO₂ zu SO₃ bezogen auf den Ausgangsgehalt an SO₂. Allerdings gelten diese theoretischen Werte für sehr lange Verweilzeiten und werden in der Praxis nur annähernd erreicht. Am Gleichgewichtspunkt wird jeweils soviel SO₃ wieder gespalten, wie gebildet wird. Bei Temperaturen über 1050 °C überwiegt die Spaltreaktion.

Die sehr stabile Verbindung SO₂ reagiert in der Gasphase erst über 300 °C mit O₂ und dies nur in Anwesenheit von Katalysatoren mit akzeptabler Geschwindigkeit und entsprechender SO₃-Ausbeute. Erst die Entwicklung der Katalysatoren hat die Möglichkeit geschaffen, konzentrierte Schwefelsäure nach den heutigen Verfahren zu erzeugen und den historischen Nitrosegasprozess abzulösen.

Ein idealer Katalysator wäre Platin, das ursprünglich auch eingesetzt wurde, das aber gegen Verunreinigungen, insbesondere Arsen, sehr empfindlich ist. Da sich prinzipiell alle Metalloxide mehr oder weniger gut als Katalysator eignen, wurden

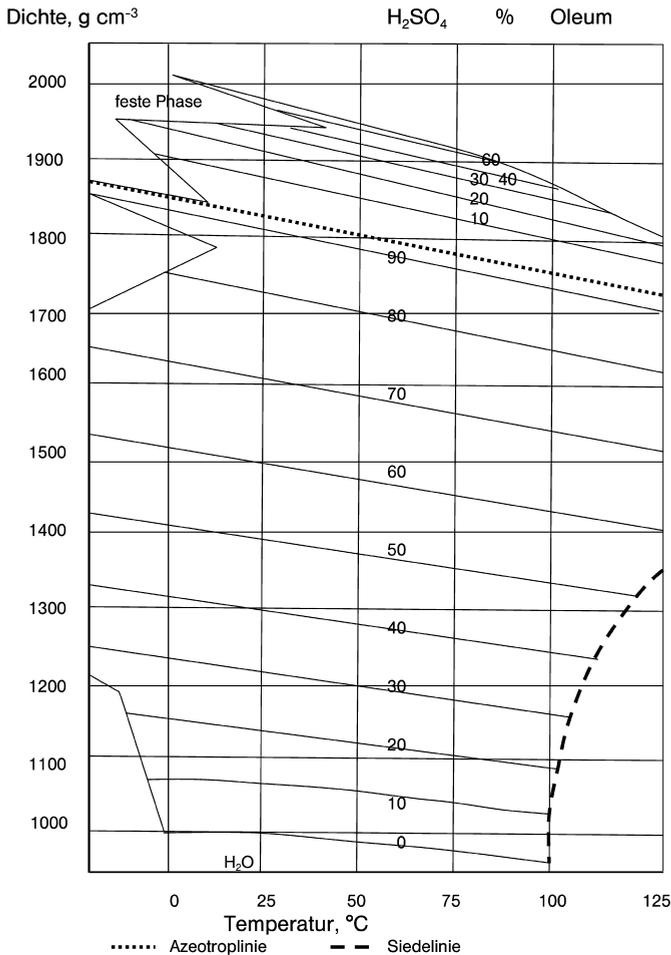


Abb. 4.6 Dichte von H₂SO₄ und Oleum [33]

die Forschungsarbeiten in dieser Richtung vorangetrieben und man stieß schließlich auf das Vanadiumpentoxid, das weniger empfindlich gegen Verunreinigungen wie Arsen und Chlor ist, zu guten SO₂-Umsätzen führt und preisgünstig ist. Nachteilig ist die relativ hohe Aktivitätstemperatur der Reaktion bei über 400 °C gegenüber 300 °C bei Platin.

Im Falle des Vanadiums erfolgt die katalytische Oxidation des SO₂ an der Oberfläche einer VO₂₊-haltigen Salzschnmelze (aus Kaliumsulfat und Natriumsulfat), in der Vanadium in der Oxidationsstufe V⁵⁺ vorliegt. Das bei der Reaktion gebildete V⁴⁺ wird durch eindiffundiertes O₂ wieder zu V⁵⁺ reoxidiert. Das gebildete Schwefeltrioxid wird anschließend wieder in die Gasphase freigesetzt.

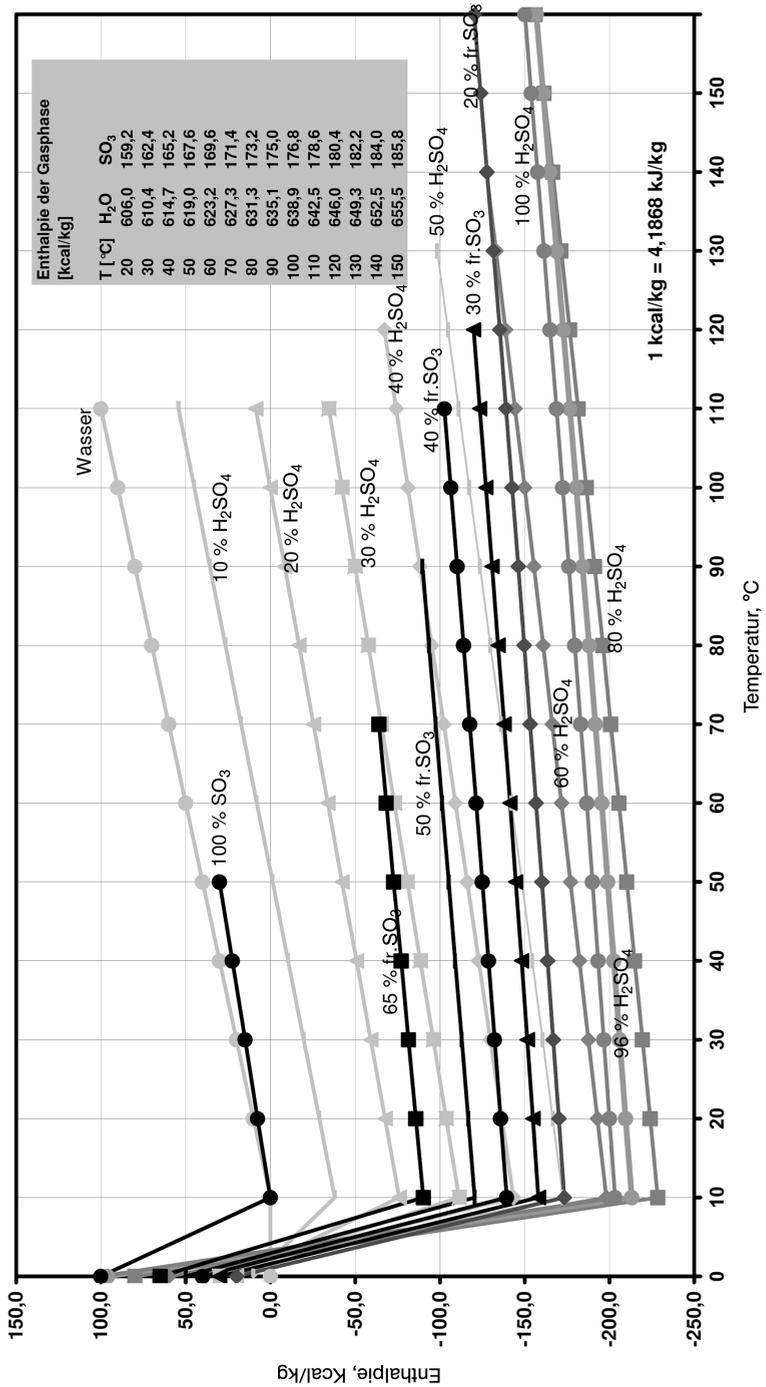


Abb. 4.7 Enthalpie von H₂SO₄ und Oleum [33]

Tab. 4.2 Physikalische Eigenschaften von SO₃

Eigenschaften	Wert	Dimension
Molare Masse	80,06	g mol ⁻¹
Molares Volumen	22,53	L mol ⁻¹
Bildungsenthalpie	98,185	kJ mol ⁻¹
Gefrierpunkt bei 101,3 kPa, (beta)	32,2	°C
Schmelzpunkt bei 101,3 kPa, (alpha)	62,3	°C
Schmelzpunkt bei 101,3 kPa, (beta)	32,5	°C
Schmelzpunkt bei 101,3 kPa, (gamma)	16,8	°C
Schmelzwärme	311,9	J g ⁻¹
Siedepunkt bei 101,3 kPa	44,8	°C
Verdampfungswärme	538,7	J g ⁻¹
Dichte SO ₃ -flüssig bei 38 °C	1,84	g cm ⁻³
Normdichte SO ₃ -Gas (0 °C, 101,3 kPa)	3,5741	g cm ⁻³
kritischer Druck	81,9	bar
kritische Temperatur	218,4	°C
kritische Dichte	0,642	g cm ⁻³
dynamische Viskosität SO ₃ -g bei 300 °C	0,0255	mPa s
spezifische Wärme SO ₂ -Gas bei 50 °C	0,51	J kg ⁻¹ K ⁻¹
100 °C	0,526	J kg ⁻¹ K ⁻¹
300 °C	0,607	J kg ⁻¹ K ⁻¹
500 °C	0,666	J kg ⁻¹ K ⁻¹
spezifische Wärme SO ₃ -flüssig bei 38 °C	3,22	J kg ⁻¹ K ⁻¹

4.2.1

Katalysatoren

Katalysatoren zur Herstellung von Schwefelsäure bestehen aus einem Gerüst von inertem, temperaturbeständigem Trägermaterial, in welches der eigentliche Katalysator eingelagert ist. Das Trägermaterial, Diatomeenerde, Silicagel und/oder Zeolithe, zeichnet sich durch hohe Porosität und besonders große spezifische Oberfläche aus. Der Vanadiumgehalt, angegeben in % Massenanteil V₂O₅, liegt allgemein zwischen 6 und 8%. Als Promotoren werden Kalium- und Natriumsalze zuge-mischt, die im Katalysator überwiegend als Sulfat vorliegen. Der Kaliumanteil be-trägt 10 bis 12%, als K₂O gerechnet, und Natrium ca. 2%, als Na₂O gerechnet. Ka-lium bewirkt bei Betriebstemperatur die Bildung einer Schmelze innerhalb des Ka-talysatorkörpers, während Natrium den Schmelzpunkt herabsetzt. Die Gehalte und Massenverhältnisse der drei Komponenten Vanadium, Kalium und Natrium beein-

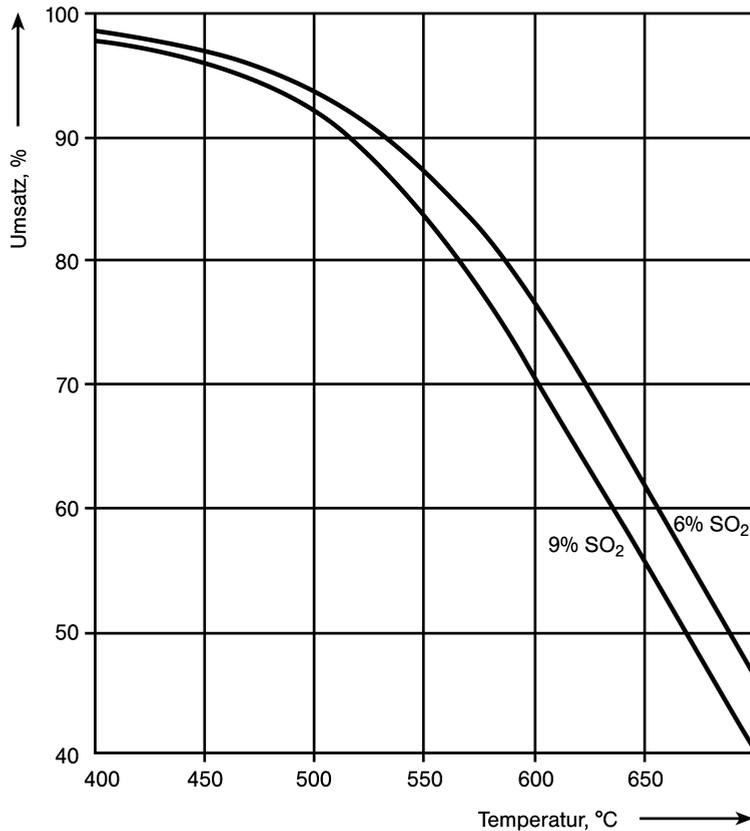


Abb. 4.8 Theoretische Gleichgewichtskurve für SO_2/SO_3

flussen sehr wesentlich die Mindestbetriebstemperaturen, die maximal zulässigen Temperaturen sowie die möglichen SO_2 - und O_2 -Gehalte im Gas. Die Katalysatorrezepturen werden von den einzelnen Herstellern individuell festgelegt. Für die Standardkatalysatoren werden die Komponenten des Trägergerüsts und die eigentlichen Katalysatorkomponenten miteinander zu einer Masse vermischt und als Presslinge zu Strängen, Tabletten, Ringen oder Sternringen extrudiert. Die Katalysatorkörper erhalten danach ihre endgültige Festigkeit durch Calcinierung bei 600 bis 900 °C. Für spezielle Anwendungen sind auch Tränkkatalysatoren erhältlich. Der Träger ist dann ein hochwertiges, temperaturstabiles, hochporöses Silicatgerüst mit entsprechend großer definierter Oberfläche. Diese Tränkkörper werden in Lösungen der Katalysatorkomponenten gebracht und nehmen diese auf.

Am Katalysatorkörper diffundieren SO_2 und O_2 in das Trägermaterial hinein zum V_2O_5 und gebildetes SO_3 diffundiert aufgrund des Partialdruckgefälles aus dem Träger heraus. Da V_2O_5 durch Chlor reduziert und der Träger durch Fluor zersetzt wird (Bildung von flüchtigen Cl- und F-Verbindungen), darf das Gas maximal 0,5 mg Cl und maximal 0,2 mg F pro Normkubikmeter enthalten. Auch der Arsengehalt ist be-

grenzt, denn dieses setzt sich als As_2O_3 in den Poren des Trägers fest und führt langsam zur Inaktivierung des Katalysators. Aufgrund der Forderungen nach Schwefelsäure mit geringst möglichem Arsengehalt stellt Arsen kein Problem dar.

Prinzipiell kann der Katalysator mit feuchten und schwefelsäurehaltigen SO_2 -Gasen ohne Aktivitätsverlust beaufschlagt werden. Wesentlich dabei ist, dass die Betriebstemperatur möglichst weit über dem Taupunkt, der Kondensationstemperatur, liegt, denn bei Unterschreitung des Taupunktes wird der Träger zerstört. Betriebstemperaturen über $400\text{ }^\circ\text{C}$ bei Nasskatalyseanlagen stellen demzufolge keine Gefahr dar.

Die stetigen Forschungsarbeiten führten zum Ergebnis, dass der Zusatz von bis zu 8% Cäsium als Cs_2O eine bis $40\text{ }^\circ\text{C}$ niedrigere Betriebstemperatur ermöglicht. Im aktiven Katalysator liegt auch Cäsium als Sulfat vor.

Die Temperaturbelastbarkeit der Katalysatoren wird begrenzt durch die beginnende Ausdampfung der Komponenten und den Punkt, an dem der Träger zerstört wird. Letzterer liegt mit $750\text{ }^\circ\text{C}$ jedoch wesentlich über dem Ausdampfpunkt. Die Ausdampfung ist abhängig von der Zusammensetzung der Katalysatorkomponenten und bewegt sich zwischen $600\text{ }^\circ\text{C}$, auch bei Cs-haltigen Katalysatoren, und $640\text{ }^\circ\text{C}$ (im Dauerbetrieb $630\text{ }^\circ\text{C}$).

Gemäß der Reaktionsgleichung wäre ein Volumenverhältnis O_2/SO_2 von 0,5 ausreichend. Hinsichtlich des Gleichgewichts und dem Bestreben möglichst viel SO_2 zu SO_3 umzusetzen ist dies nicht sinnvoll und aufgrund des Diffusionsvorganges am Katalysator technisch nicht möglich. In Schwefelsäureanlagen nach dem Doppelkontaktverfahren auf Basis Schwefelverbrennung ist ein O_2/SO_2 Verhältnis von 0,8 bis 1 und auf Basis von Zinkblenderöstgasen von 1,1 erforderlich, während beim Einfachkatalyseverfahren ein Verhältnis von 1,8 üblich ist.

Der Katalysator wird, wie Abbildung 4.9 zeigt, als Schüttgut produziert in Form von Strängen mit 4 bis 10 mm Durchmesser und 8 bis 15 mm Länge, von Ringen mit 5 bis 8 mm Innen- und 10 bis 20 mm Außendurchmesser sowie 10 bis 25 mm Länge und von Sternringen, die einen sternförmigen Außenmantel haben. Die Dichte der Katalysatorschüttungen beträgt $0,5$ bis $0,65\text{ kg L}^{-1}$. Ringe und Sternringe haben eine wesentlich größere Oberfläche als Stränge. Kugeln und Tabletten waren Sonderausführungen, die mittlerweile für die Anwendungen bei Schwefelsäurekatalysatoren gänzlich vom Markt verschwunden sind.

Die Katalysatormasse oder auch Kontaktmasse wird üblicherweise als horizontale Schicht (auch Horde oder Bett) in einem stehenden zylindrischen Apparat auf

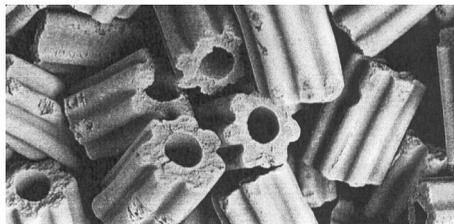


Abb. 4.9 Katalysatorkörper »Sternringe« (BASF)

eine perforierte Unterlage, den Rost geschüttet. Der freie Querschnitt des Rostes muss genügend groß sein, damit das SO_2 Gas ohne großen Widerstand von oben nach unten oder von unten nach oben durch die Katalysatorschicht strömen kann.

Bedeutende Hersteller von Katalysatoren für Schwefelsäureanlagen sind BASF, Topsoe und Enviro-CHEM Systems.

Die Katalysatorschüttung setzt dem Gas einen Strömungswiderstand entgegen. Einerseits ist für die SO_2 - zu SO_3 -Umsetzung eine bestimmte Katalysatormenge erforderlich und andererseits ein Druckverlust, um eine gleichmäßige Gasverteilung über den gesamten Strömungsquerschnitt und damit eine intensive Beaufschlagung der Katalysatoroberfläche zu gewährleisten. Die Praxis hat gezeigt, dass zur optimalen Nutzung der Aktivität des Katalysators Gasgeschwindigkeiten bezogen auf den freien Strömungsquerschnitt von 0,4 bis max. $0,6 \text{ Nm s}^{-1}$ erforderlich sind. Widerstand bedeutet Energieverbrauch. Die Entwicklung der mechanisch stabilen Ringe führte zu einer Verminderung des Widerstandes um mehr als 50 % gegenüber den Strängen.

In metallurgischen Anlagen, wie Kupferhütten, wird heute mit sauerstoffangereicherter Luft oder sogar mit technischem Sauerstoff gearbeitet. Dabei fallen Gase mit über 35 % Volumenanteil SO_2 an. Es ist sinnvoll, diese Gase möglichst hochkonzentriert weiter zu verarbeiten und den eventuell noch erforderlichen Sauerstoff auch in der Schwefelsäureanlage möglichst konzentriert beizumischen. Dadurch kann infolge der geringeren Gasmenge die Schwefelsäureanlage wesentlich kleiner gebaut werden als eine herkömmliche Anlage gleicher Leistung. Versuche in einer Pilotanlage haben gezeigt, dass der handelsübliche Vanadium-Katalysator für Gase bis 16 % Volumenanteil SO_2 und einem O_2/SO_2 Verhältnis von 0,8 im Dauerbetrieb beständig ist. Auch mit 20 % Volumenanteil SO_2 erhielt man reproduzierbare Ergebnisse. Um darüber hinaus gehende SO_2 -Gehalte verarbeiten zu können, hat Lurgi den Kat X auf Eisenbasis entwickelt. Dieser Katalysator ist bei Temperaturen von 750°C noch beständig und weniger empfindlich als V_2O_5 gegen As, Cl, F und andere Verunreinigungen.

4.2.2

Technische Umsetzung der Gleichgewichtsreaktion

Nach der Gleichgewichtsbeziehung wird umso mehr SO_3 aus SO_2 und O_2 gebildet, je niedriger die Temperatur ist. Wie in Abschnitt 4.2.1 dargelegt, läuft die Reaktion erst bei höheren Temperaturen und nur an einem Katalysator ab. Die Temperaturstufen sind annähernd folgende:

Zündtemperatur	340 bis 380°C
Anspringtemperatur	365 bis 395°C
Arbeits-/Betriebstemperatur im Hordeneintritt	390°C bis 440°C
maximale Betriebstemperatur (im Dauerbetrieb)	600°C bis 630°C (kurzzeitig 640°C)

Die Katalysatormasse ist, wie beschrieben, meist als Festbett in einer Horde mit einer definierten Schichthöhe auf einem perforierten Rost in einem zylindrischen Behälter, dem Kontaktkessel aufgeschüttet. Das z. B. 420 °C heiße SO₂-Gas durchströmt diese Schicht, wobei es am Katalysator zu SO₃ umgesetzt wird. Wenn aus der Katalysatorschicht keine Wärme abgeführt wird, verläuft die Reaktion adiabatisch. Infolge der Reaktionswärme steigt die Gastemperatur mit der SO₂-Umsetzung bis zu einer Temperatur bei der ein Gleichgewicht erreicht ist. Auch bei einer isotherm verlaufenden Reaktion wird ein Gleichgewicht erreicht, allerdings ist bei dem dann tieferen Temperaturniveau gemäß der Gleichgewichtsbeziehung der SO₂- zu SO₃-Umsatz wesentlich höher als bei der adiabatischen Reaktion. Technisch lässt sich die isotherme Arbeitsweise annähernd verwirklichen durch Einbau von Kühlelementen im Festbett, jedoch sind die Apparate für eine adiabatisch arbeitende Horde des Festbettreaktors wesentlich einfacher auszuführen. Günstiger gestaltet sich die isotherme Arbeitsweise in einer mit Kühlelementen bestückten Wirbelschicht. Allerdings ist derzeit kein im Langzeitbetrieb mechanisch beständiger Katalysator verfügbar. Die Schichthöhe des Festbettes, mit der das Gleichgewicht annähernd erreicht wird, liegt etwa zwischen 500 mm und 1000 mm. Um in einem Gas bei der adiabatischen Reaktion die Ausbeute an SO₃ zu verbessern, wird nach der ersten Horde das SO₂/SO₃-haltige Gas auf eine Temperatur von z. B. 420 °C abgekühlt, wodurch das Gleichgewicht zugunsten weiterer SO₃-Bildung verschoben wird. Das Gas durchströmt eine zweite Schicht und nach erneuter Zwischenkühlung eine oder zwei weitere Schichten. Sämtliche Horden werden untereinander in einen gemeinsamen Kontaktkessel eingebaut. Die einzelnen Horden sind durch Trennböden gasdicht voneinander getrennt. Wenn bei dieser stufenweise SO₂-Umsetzung der SO₂-Gehalt im Ausgangsgas nicht zu hoch ist und das O₂/SO₂-Verhältnis mindestens 1,8 beträgt, ergibt sich bereits eine akzeptable SO₃-Ausbeute, die sich als SO₂-Umsatz zu 98,0% errechnet (Abb. 4.10). Wenn nach der zweiten oder dritten Horde das bis dahin gebildete SO₃ mittels einer Zwischenabsorption aus dem Gas entfernt wird, verschiebt sich das Gleichgewicht deutlich zugunsten der SO₃-Bildung und bei Betriebstemperaturen um ca. 390 °C bis 400 °C in den folgenden Horden werden Gesamt-SO₃-Ausbeuten entsprechend einem SO₂-Umsatz von bis zu 99,8 und mehr erreicht, wobei hierfür sogar nur ein O₂/SO₂-Verhältnis von ca. 1,0 erforderlich ist (Abb. 4.11). Diese Verfahrensweise, bekannt als Doppelkatalyse-, Doppelkontakt- oder Doppelabsorptionsverfahren – und erstmals von Bayer realisiert, wird auch den Umwelanforderungen bezüglich der SO₂-Emission gerecht.

In die erste Schicht tritt das Gas mit der höchsten SO₂-Konzentration ein. Entsprechend viel SO₃ wird gebildet und entsprechend groß ist der Temperaturanstieg. Der Katalysator muss für diese Temperaturbedingungen ausgewählt werden. Um die Gaseintrittstemperatur in die zweite Horde so niedrig wie möglich zu halten, wird eine für diesen Bereich geeignete Katalysatordeckschicht vorangestellt, die gerade so hoch ist, dass die Temperaturbeständigkeit nicht überschritten wird.

Die Summe der Katalysatorfüllung aller Horden eines Kontaktkessels wird in Liter je Tagestonne produzierter Schwefelsäure berechnet und beträgt durchschnittlich

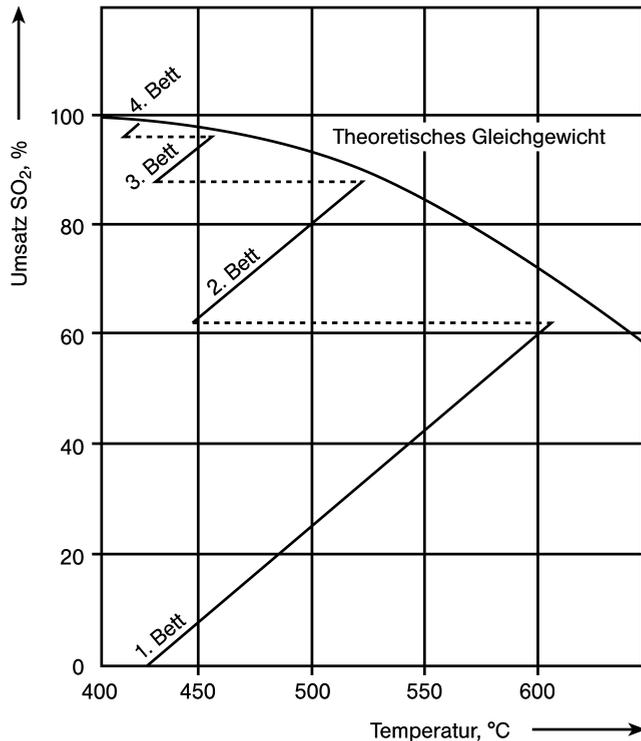


Abb. 4.10 SO₂-Umsatz in der Einfachkatalyse

lich in der Einfachkatalyse, auch Normalkatalyse, 240 L pro Tagestonne Mh und in der Doppelkatalyse 180 L pro Tagestonne Mh. Für gering SO₂-haltiges Gas wird auch eine größere Menge Katalysator eingefüllt, um wegen der Gasverteilung ausreichende Schichthöhen zu erreichen. Die Doppelkatalyse würde theoretisch nur 140 bis 150 L pro Tagestonne Mh benötigen. Mit Rücksicht auf Strömungsverhältnisse, Mindestschichthöhen (erforderlicher Widerstand und Verweilzeit), Alterung und andere Unwägbarkeiten werden in Deutschland mindestens 180 L, oft sogar 200 L pro Tagestonne Mh eingefüllt.

Auf Grund der Gleichgewichtsbeziehung liegt es nahe, dass die Reaktionsführung unter Druck eine höhere Ausbeute bringen kann (Abb. 4.12). Untersuchungen an Pilotanlagen und im Labor haben dies bestätigt. Die Gleichgewichtskurve zeigt auch, dass der optimale Arbeitsdruck zwischen 6 und 8 bar liegt. Die Apparate sind gegenüber der Standardausführung, bei denen die Behälter mit < 50 kPa Überdruck betrieben werden, beträchtlich kleiner. Eine Druckanlage ist in Frankreich bei PUK in Betrieb.

Die Katalysatorfüllung einer Schicht des Festbettreaktors adsorbiert im Laufe der Betriebszeit auch selbst in Spuren im Gas enthaltene Feststoffteilchen, wie Asche aus dem Schwefel. Diese lagern sich vornehmlich im Eintrittsbereich der ersten

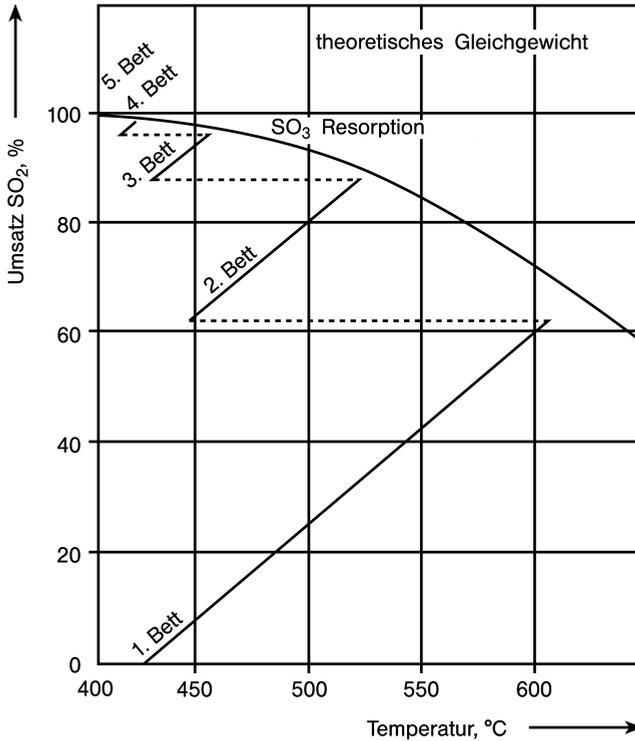


Abb. 4.11 SO₂-Umsatz in der Doppelkatalyse

Horde ab und bewirken einen zunächst sehr langsamen und schließlich exponential ansteigenden Widerstand der Horde, der zu Leistungsminderung und letztlich zum Ausfall der Anlage führt. Der Widerstand der Horden muss demzufolge regelmäßig beobachtet und die betreffende Horde rechtzeitig abgesiebt oder ausgetauscht werden. Dabei hat sich gezeigt, dass Ringmasse längere Standzeiten hat als Strangmasse. Für Katalysatorapparate, auch Kontaktapparate, rechnet man bei Gasen auf Basis Schwefelverbrennung je nach Schwefelqualität Laufzeiten der Horde 1 von drei bis fünf Jahren und auf Basis metallurgischer Anlagen je nach Gasreinigung vier bis sechs Jahre. Für sehr aschehaltige Schwefelverbrennungsgase oder salzhaltige Spaltgase werden der ersten Horde Gasfilter zur Abscheidung der Feststoffe vorgeschaltet. Es handelt sich dabei um eine separate, mit keramischen Körpern gefüllte Horde. Die Standzeit der Horde 1 verlängert sich damit wesentlich.

Die Lebensdauer der Katalysatoren beträgt bis 20 Jahre. Katalysator, der nicht mit As kontaminiert ist, wird eventuell von Hüttenbetrieben zur Gewinnung des Vanadiums angenommen. Kontaminierter Katalysator muss in eine Sonderdeponie verbracht oder recyclet werden.

Damit der Katalysator bei Beaufschlagung mit SO₂-Gas ausreichend aktiv ist, muss nicht nur das eintretende SO₂-Gas eine entsprechende Temperatur haben,

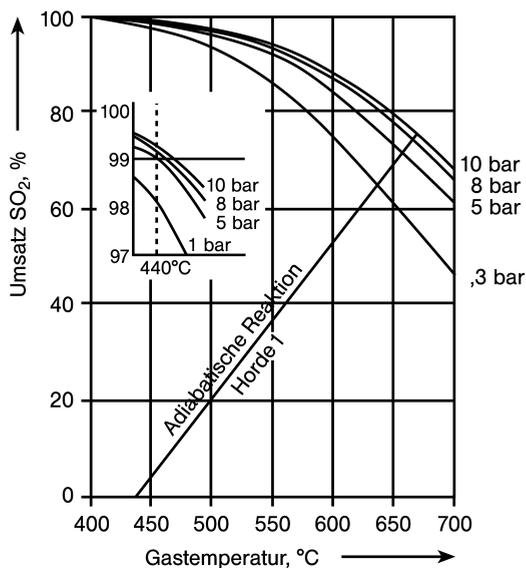


Abb. 4.12 Umsatzkurve zur Druckkatalyse

sondern die Kontaktmasse muss ebenfalls aufgeheizt sein. Abgesehen davon, dass es bei einem kalten Katalysator zu lange dauern würde, bis die Zündtemperatur erreicht ist und weiter steigt, damit genügend SO₂ umgesetzt wird, erleidet er auch irreversible Schädigung, wenn er im kalten Zustand beaufschlagt wird.

4.2.2.1 Unsteady-State-Verfahren

Beim Unsteady-State-Verfahren, einer russischen Entwicklung, handelt es sich um eine wechselweise Beaufschlagung der Kontakthorde mit SO₂-Gas (siehe Abb. 4.13). Der stark vorgeheizte Katalysator wird zunächst mit heißem Gas aus metallurgischen Anlagen, z. B. von oben nach unten durchströmt. SO₂ setzt sich am Katalysator zu SO₃ um, und die Reaktionswärme bewirkt eine Erwärmung des Gases und der Kontaktmasse. Das austretende SO₂-/SO₃-Gas heizt in einem Rekuperator das ankommende SO₂-Gas vor. Die eigentlich erforderliche Gaseintrittstemperatur für eine ausreichende Aktivität des Katalysators wird dabei nicht erreicht, sodass der Katalysator in Strömungsrichtung langsam abgekühlt wird und an Aktivität verliert. Der SO₂-Umsatz wird dementsprechend auch geringer und die Austrittstemperatur fällt ab. Nach Erreichen eines bestimmten Zustandes im System wird die Gasströmung umgekehrt und der vorbeschriebene Ablauf beginnt von neuem. Das Verfahren bietet den Vorteil, dass mit nicht sehr sorgfältig gereinigten Gasen die Katalysatorschicht langsamer verschmutzt und sich Widerstand langsamer aufbaut, weil durch die Strömungsumkehr die Feststoffe immer wieder ausgeblasen werden, sich allerdings in der Schwefelsäure absetzen. Das Verfahren des Reverse-flow-Reactors (RFRs) wurde bereits in verschiedenen Anlagen erprobt. Die hierzu notwendigen Ventile haben Durchmesser von 1,8 m [34]. Das Verfahren eignet sich besonders für

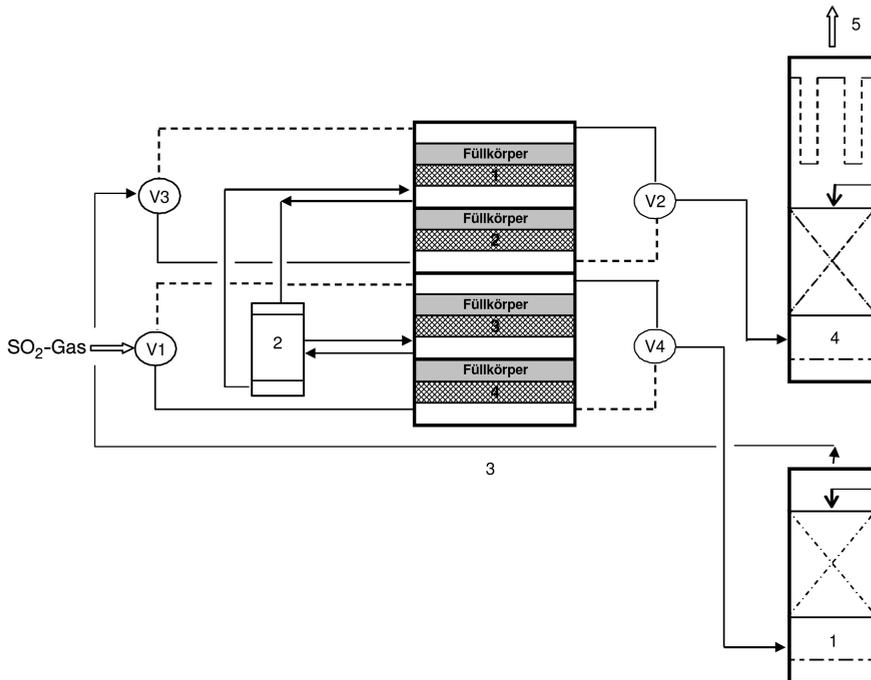


Abb. 4.13 Schema der Reverse-flow-Reactor-Technologie mit Doppelkontakt
 1 Zwischenabsorber, 2 Gas/Gas-Wärmetauscher, 3 2+2 Hordenkontakt, 4 Endabsorber,
 5 Endgas zum Kamin, V1-V4 Umschalteneinrichtungen

niedrige SO_2 -Gehalte, als zweiter Schritt der Doppelkatalyse, für die Umsetzung von kalten Gasen mit hohen SO_2 -Gehalten oder für die Umsetzung SO_2 -haltiger Gase aus Schwefelsäurespaltanlagen [35].

4.2.2.2 Einfachkatalyse und Doppelkatalyse (Steady-State-Verfahren)

Das ursprüngliche Kontaktverfahren ist die *Einfachkatalyse*, auch als Normalkatalyse bezeichnet. Um gemäß der Gleichgewichtsbeziehung eine genügend hohe SO_2 -Umsetzung zu erreichen, werden je nach Ausgangsbedingungen (SO_2 -Gehalt des Gases) bis zu vier Horden mit Zwischenkühlung hintereinandergeschaltet (siehe Abb. 4.14). Nach der letzten Horde gelangt das Gas in den Schwefelsäureabsorber. Diese Anlagen arbeiten mit SO_2 -Konzentrationen zwischen 2,0 und 7,5% Volumenanteil und einem O_2/SO_2 -Verhältnis von mindestens 1,8. Es werden SO_2 -Umsetzungen von ca. 98% erreicht. Verarbeitet werden sowohl metallurgische Gase als auch Schwefelverbrennungsgase. Einfachkatalyseanlagen werden wegen des noch beträchtlichen SO_2 -Anteils im Abgas in Europa nur noch in Ausnahmefällen gebaut; und zwar für Gase mit sehr geringen SO_2 -Gehalten, wie Sintergase. Dem Schwefelsäureabsorber wird meist deshalb noch eine Endgaswäsche mit NH_3 oder NaOH nachgeschaltet.

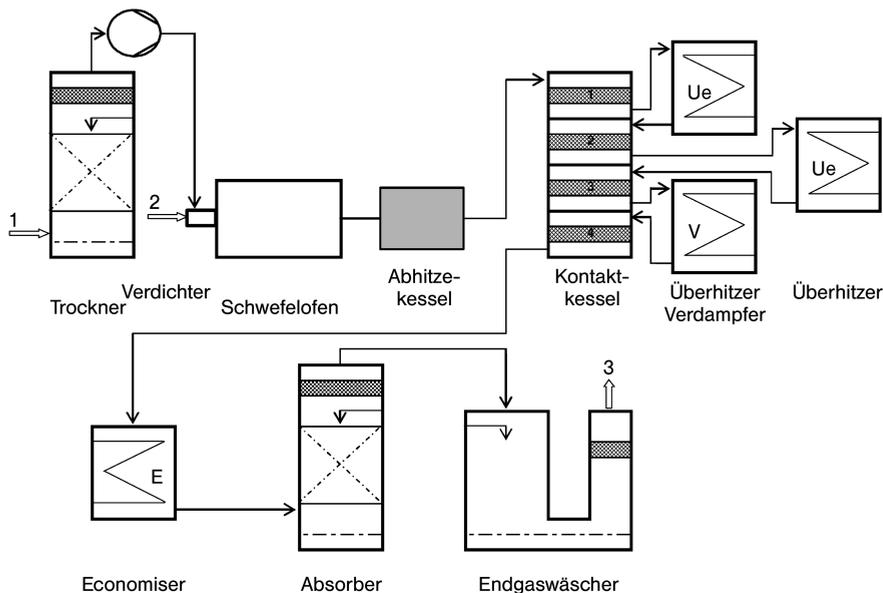


Abb. 4.14 Einfachkatalyse für S-Verbrennung mit Endgaswäsche

In einer Einfachkatalyse für Gas aus der Schwefelverbrennung wird das Gas aus dem Schwefelofen im Abhitze-kessel auf die für Horde 1 erforderlichen ca. 420 °C abgekühlt. Mit der SO₃-Bildung steigt je nach Ausgangskonzentration die Gastemperatur im Austritt der Horde auf 550 bis 600 °C. Dieses Gas wird anschließend in einem Dampfüberhitzer auf ca. 420 °C gekühlt, um dann in Horde 2 zur weiteren SO₂-Umsetzung einzutreten. Nach den Horden 2, 3 und 4 folgen ebenfalls Kühlstufen mit Verdampfern und Economisern (siehe Abschnitt 4.4.3.3). Seltener erfolgt die Kühlung zwischen den Horden durch Luftfeinblasung. Anlagen, denen heiße SO₂-Gase ohne weitere Aufheizung zugeführt werden, nennt man Heißgasanlagen.

In einer Einfachkatalyseanlage für Gas aus metallurgischen Anlagen (Abb. 4.15) und Spaltanlagen muss dieses Gas erst auf die Arbeitstemperatur des Katalysators aufgeheizt werden. Dies geschieht in Wärmeaustauschern indirekt mit den heißen SO₃-Gasen aus den Kontakthorden. Nach den Kontakthorden sind im Gegensatz zur Anlage auf Schwefelbasis Wärmeaustauscher installiert. Bei Gasen mit 4,5 bis 6,5 % Volumenanteil SO₂ reicht die Reaktionswärme aus, um das SO₂-Gas aufzuheizen. Für geringere SO₂-Konzentrationen ist das Wärmeangebot zu klein und es muss Fremdwärme zugeführt werden. Höhere SO₂-Gehalte ergeben einen Wärmeüberschuss, der indirekt in einem SO₃-Kühler an die Atmosphäre oder besser in einem Economiser abgeführt wird. Anlagen, denen kalte, getrocknete SO₂-Gase zugeführt werden, die unter Nutzung der Reaktionswärme und eventuell zusätzlicher Fremdwärme aufgeheizt werden, nennt man Kaltgasanlagen.

Bei der *Doppelkatalyse* werden ähnlich wie bei der Einfachkatalyse vier bis fünf Horden hintereinandergeschaltet. Der Kontakt-kessel entspricht im Aufbau eben-

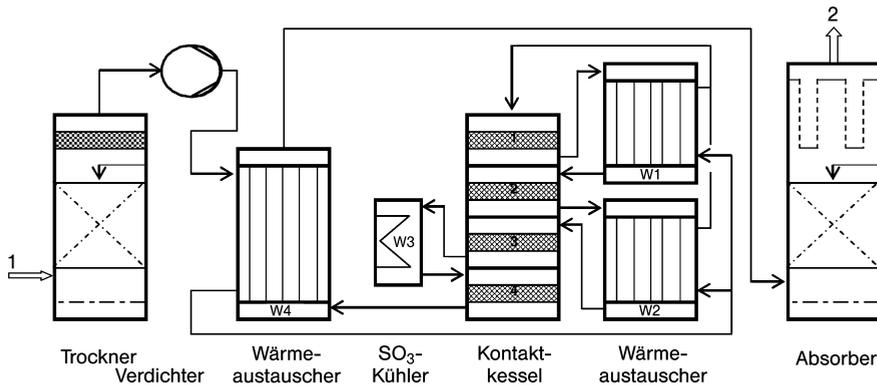


Abb. 4.15 Einfachkatalyse für metallurgische Gase
 1 SO₂-Gas aus der Gasreinigung, 2 Abgas zum Endgaswäscher bzw. Kamin

falls der Einfachkatalyse. Nach Horde 2 oder nach Horde 3 wird jedoch das Gas zur Zwischenabsorption geleitet. Das danach SO₃-freie Gas mit relativ geringem SO₂- und sehr hohem O₂-Gehalt gelangt in Horde 3 bzw. Horde 4 des Kontaktkessels, wo dieses SO₂ weitestgehend zu SO₃ umgesetzt wird, das dann im Endabsorber restliche Schwefelsäure bildet. Die Doppelkatalyse ermöglicht gegenüber der Einfachkatalyse den Einsatz höher konzentrierter Gase mit einem O₂/SO₂-Verhältnis von 0,8 bis 1,0. Damit ergibt sich bei gleicher Leistung ein geringeres Gasvolumen. Die Apparate werden entsprechend kleiner und die Kosten für die Zwischenabsorption nahezu kompensiert. Einen Kontaktapparat mit vier Horden und Zwischenabsorption nach Horde 2 bezeichnet man mit 2+2-Schaltung und einen mit fünf Horden sowie Zwischenabsorption nach Horde 3 mit 3+2-Schaltung. Die ersten Doppelkatalyseanlagen wurden in den Werken der Bayer AG gebaut. Es waren Vier-Horden-Kontakte mit der Zwischenabsorption nach Horde 3. Das SO₃-Gas zum Zwischenabsorber wird in einem Wärmeaustauscher im Gegenstrom zum SO₃-freien Gas aus dem Zwischenabsorber abgekühlt, während das SO₃-freie Gas für den Eintritt in die folgende Horde (3 oder 4) aufgeheizt wird. Wegen des höheren Temperaturniveaus aus Horde 2 ergeben sich für die 2+2-Schaltung kleinere Wärmeaustauscherflächen als für die 3+1- oder 3+2-Schaltung. Der gesamte SO₂-Umsatz ist bei der 2+2-Schaltung, wie sich aus dem Umsatzdiagramm ablesen lässt, theoretisch geringer als in einer 3+1-Schaltung. Bedingt durch die technischen Gegebenheiten von Gaseinströmung und -verteilung ist der Unterschied jedoch nicht messbar. Dies ist anders bei einem Kontaktapparat mit fünf Horden und der Schaltung 3+2. Die erreichten SO₂-Umsätze betragen dabei je nach Gasbasis 99,8% bis 99,9%. Die Bezeichnung Heißgas- und Kaltgasanlage gilt auch für Doppelkatalyseanlagen. Gas aus der Schwefelverbrennung wird wie in der Einfachkatalyseanlage direkt nach dem Abhitzekegel der ersten Horde zugeführt (Abb. 4.16). Die Reaktionswärme zwischen den einzelnen Horden mit Ausnahme der Zwischenabsorption und nach der letzten Horde wird ebenfalls zur Dampferzeugung genutzt, während im Falle metallurgischer Anlagen die Reaktionswärme hauptsächlich zur Aufheizung der getrockneten Gase

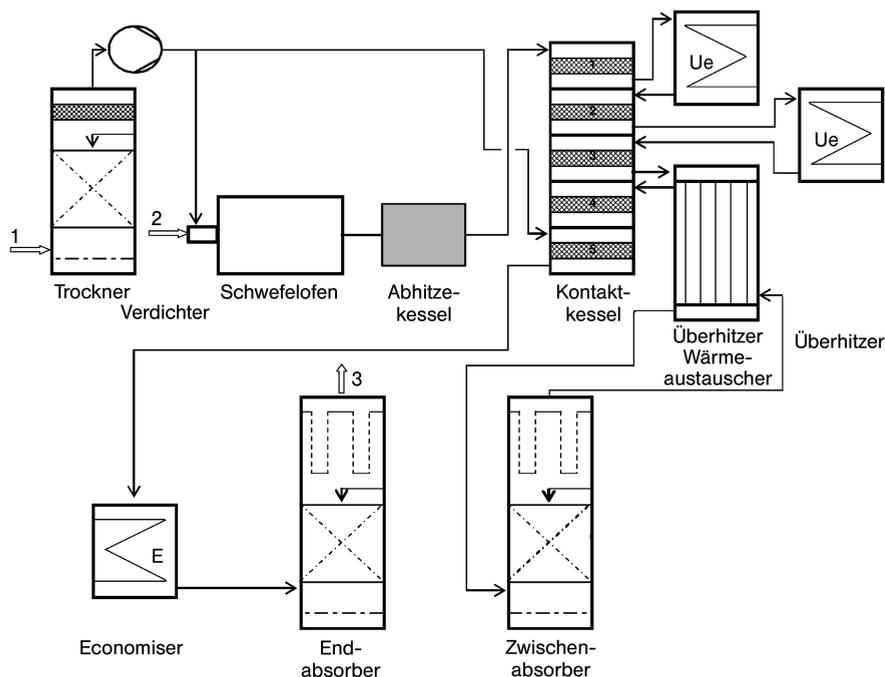


Abb. 4.16 Schema Doppelkatalyse für S-Verbrennung. 1 Luft, 2 Schwefel, 3 Abgas zum Kamin

genutzt wird (Abb. 4.17). Kaltgasanlagen können ab ca. 6,0% Volumenanteil SO_2 autotherm betrieben werden. Der übliche Konzentrationsbereich liegt im Anlagen-eingang für metallurgische Gase bei 8 bis 12% Volumenanteil SO_2 und für S-Verbrennung bei 10,5 bis 11,5% Volumenanteil SO_2 , bei Sauerstoffanreicherung jeweils höher. In der ersten Horde erreicht man einen SO_2 -Umsatz von 60 bis 70%, was bei hohen SO_2 -Ausgangskonzentrationen zu Temperaturen über 600 °C führt. Für Kaltgasanlagen stellte dies wegen der relativ großen Wärmeaustauscherfläche ein Problem bezüglich der verfügbaren Werkstoffe dar. Das Gas aus Horde 1 wird deshalb mit kaltem SO_2 -Gas auf ca. 560 °C vorgekühlt, welches die Horde 1 umgeht. Die Horde 1 wird bei diesen Anlagen also nur von einem Teil (ca. 90%) der Gesamt-gasmenge beaufschlagt. In einer Einfachkatalyse kann die Verfahrensweise den SO_2 -Umsatz geringfügig beeinflussen, während dies bei Doppelkatalysen kaum feststellbar ist.

Die *Tripelkatalyse* (Abb. 4.18) bietet sich für die Verarbeitung von hochkonzentriertem SO_2 -Gas an, um ausreichend hohe SO_2 -Umsätze zu erhalten. Nach einem Vorkontakt wird das SO_2/SO_3 -Gas in einen ersten Zwischenabsorber geleitet und nach Wiederaufheizung und eventueller Zumischung geringer SO_2 -haltiger Gase den nächsten beiden Horden und der zweiten Zwischenabsorption zugeführt. Die Tripelkatalyse eignet sich auch zur Leistungssteigerung bestehender Doppelkatalyseanlagen, wenn Gas mit sehr hoher SO_2 -Konzentration umgesetzt werden muss.

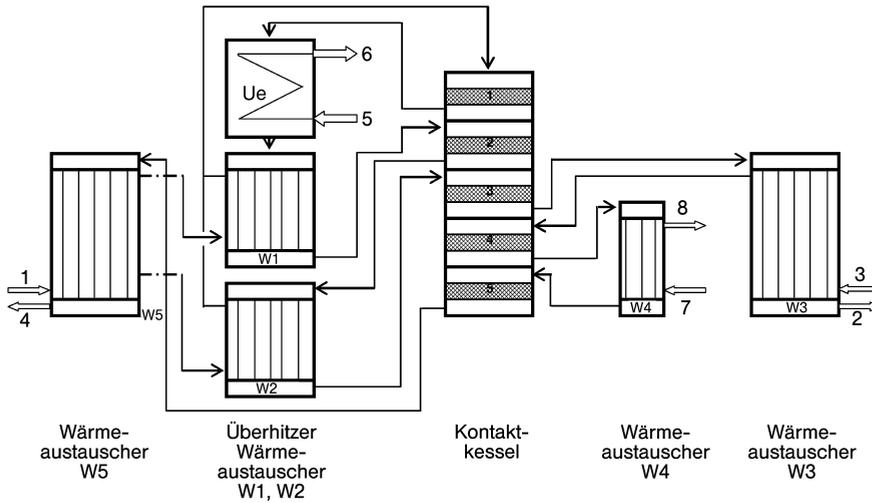


Abb. 4.17 Schema Doppelkatalyse für metallurgische Gase
 1 SO₂-Gas vom Verdichter, 2 SO₂/SO₃-Gas zur Zwischenabsorption, 3 SO₂-Gas von der Zwischenabsorption, 4 SO₂-Gas zur Endabsorption, 5 Sattdampf zum Überhitzer, 6 Überhitzter Dampf, 7 Kühlluft ein, 8 Kühlluft aus

Eine Sonderausführung der Einfachkatalyse ist die Nasskatalyse. Im Gegensatz zu den beschriebenen Einfach- und Doppelkatalyseanlagen werden hier weder Gas noch Luft getrocknet sondern in feuchtem Zustand mit dem Katalysator kon-

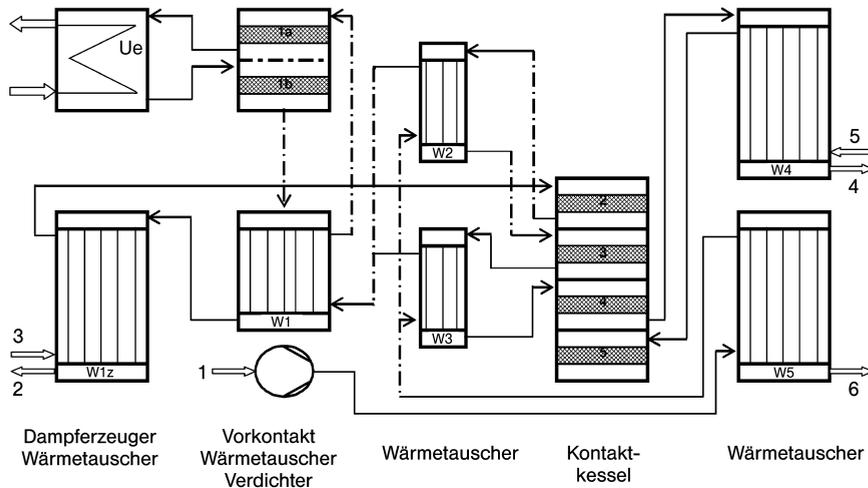


Abb. 4.18 Tripelkatalyse für metallurgische Gase nach Lurgi
 1 SO₂-Gas aus der Gasreinigung, 2 SO₂/SO₃-Gas zur Zwischenabsorption 1, 3 SO₂-Gas aus der Zwischenabsorption 1, 4 SO₂/SO₃-Gas zur Zwischenabsorption 2, 5 SO₂-Gas aus der Zwischenabsorption 2, 6 SO₃-Gas zum Endabsorber, 7 Sattdampf, 8 Heißdampf

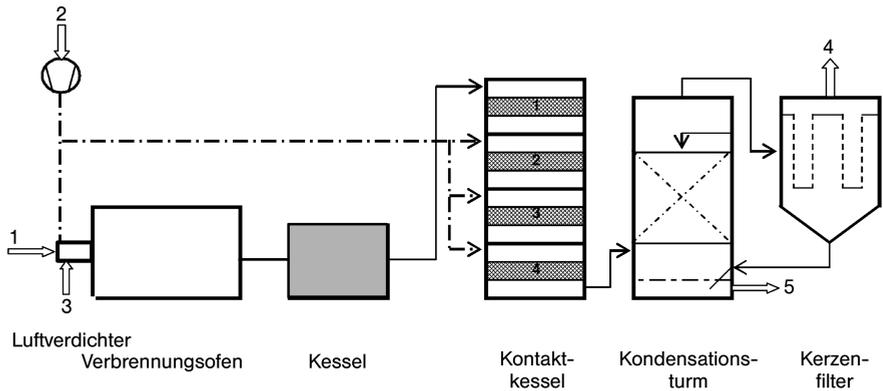


Abb. 4.19 Nasskatalyse

1 H₂S-Gas, 2 atmosphärische Luft, 3 Zusatzheizung, 4 Abgas zum Kamin, 5 Schwefelsäureproduktion

taktiert (Abb. 4.19). Dies ist möglich, solange die Temperaturen über dem Taupunkt, der Kondensationstemperatur des Wassers, gehalten werden. In diesen Anlagen wird hauptsächlich SO₂-Gas aus der H₂S-Verbrennung verarbeitet. Das feuchte Gas aus dem Verbrennungs-ofen wird wie bei der Schwefelverbrennung in einem Abhitze-kessel auf ca. 420 °C gekühlt und der Horde 1 zugeführt. Die Kühlung zwischen den einzelnen Horden erfolgt durch Einblasen von ungetrockneter atmosphärischer Luft. Es erfolgt bereits in der Gasphase die Bildung von H₂SO₄ aus dem vorhandenen H₂O und dem aus der katalytischen Oxidation entstandenen SO₃. Das heiße Gas gelangt nach den Kontakthorden in einen Kondensationsturm, in dem sich abhängig vom Wasserdampfgehalt ca. 75 %ige Schwefelsäure bildet.

Lurgi hat mit dem Concat-Verfahren (Abb. 4.20) die Möglichkeit geschaffen, in einer Nasskatalyse durch Einbau einer Heißkondensationsstufe Schwefelsäure bis 93 % H₂SO₄ zu gewinnen.

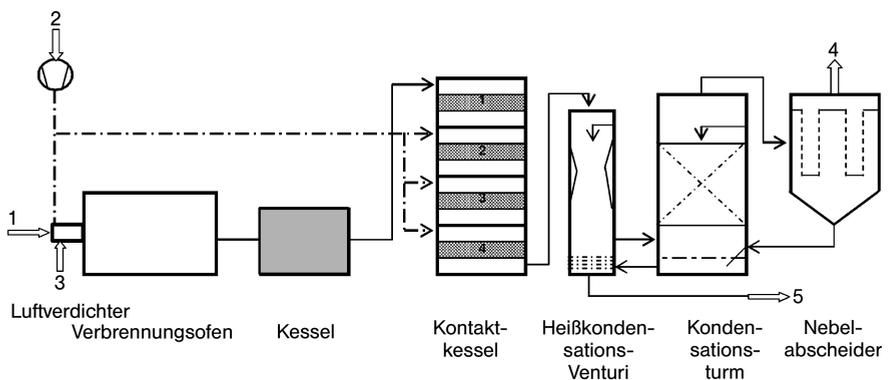


Abb. 4.20 Concat-Verfahren nach Lurgi

1 H₂S-Gas, 2 atmosphärische Luft, 3 Zusatzheizung, 4 Abgas zum Kamin, 5 Schwefelsäureproduktion

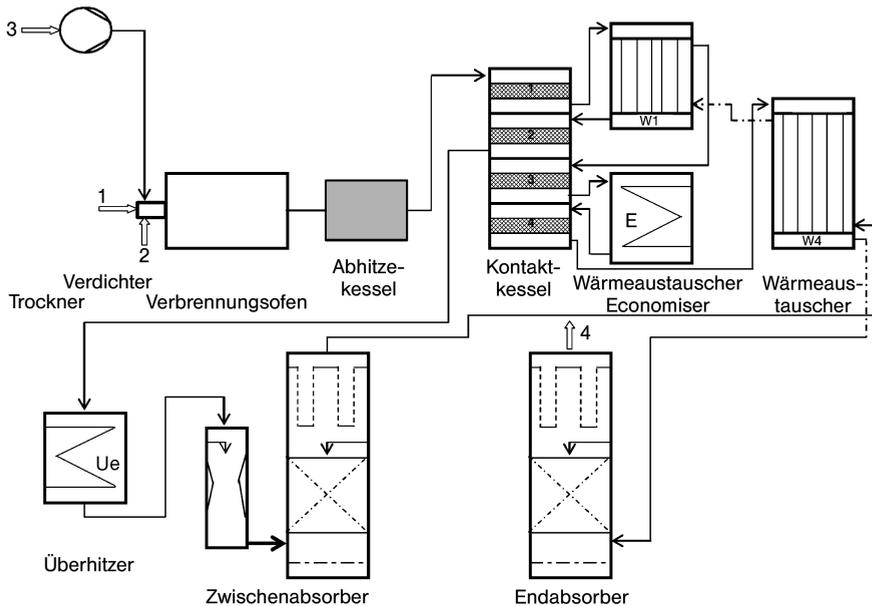


Abb. 4.21 Nass-Trocken-Katalyse nach Lurgi
 1 H_2S -Gas, 2 Schwefel, 3 Luft, 4 Abgas zum Kamin

Eine Kombination des Nasskatalyseverfahrens mit der konventionellen Doppelkatalyse ist die *Nass-Trocken-Katalyse* der Lurgi (Abb. 4.21). Ein Trockner für Gas und/oder Luft entfällt hierbei. Es werden ein hoher SO_2 -Umsatz sowie eine Säureproduktion in den marktüblichen Konzentrationen zwischen 95 und 98 % H_2SO_4 erreicht. Das Verfahren eignet sich z. B. für die Verarbeitung der Gase aus reinen H_2S -Verbrennungsanlagen oder kombinierten $\text{H}_2\text{S}/\text{S}$ -Verbrennungsanlagen unter der Voraussetzung, dass die Wasserbilanz aufgeht. Die erste Stufe mit zwei Horden entspricht der beschriebenen Nasskatalyse. Das ca. 350°C heiße Gas strömt dann in einen mit konzentrierter Schwefelsäure bedühten Gleichstromabsorber, dem ein konventioneller Gegenstromabsorber folgt. Das jetzt trockene Gas gelangt zur weiteren SO_2 -Umsetzung in die folgenden ein oder zwei Kontakthorden und schließlich in den Endabsorber. Andere Verfahrensvarianten hierzu und zur Nasskatalyse wurden von Monsanto und Topsoe entwickelt. Eine vereinfachte Darstellung des Monsanto-Monarch-Verfahrens ist in Abbildung 4.22 gezeigt.

4.2.3

Verbleib des Katalysators

Der gebrauchte Schwefelsäurekatalysator ist ein Abfallstoff (Stoff der »grünen Liste«) und unterliegt der Basel-Konvention [37]. Für die Entsorgung gibt es folgende Möglichkeiten:

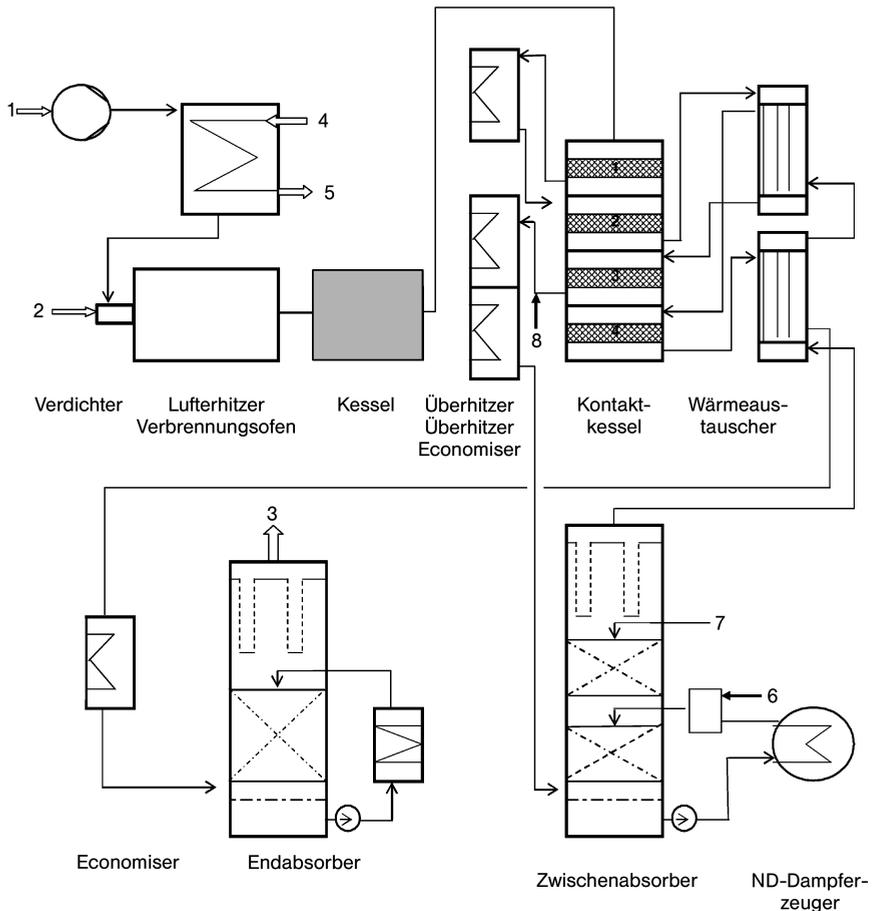


Abb. 4.22 Vereinfachte Darstellung des Monsanto-Monarch-Verfahrens [36]

1 atmosphärische Luft, 2 Schwefel, 3 Abgas, 4, 5 Schwefelsäure, 6 Wasser/Dampf, 7 Produktsäure, 8 Dampf

Metallrückgewinnung

Der Vanadiumanteil des Katalysators kann für den weiteren Gebrauch zurückgewonnen werden. In der Regel wird dies von Firmen, die Katalysatoren herstellen oder Metalle rezyklieren und ein entsprechendes Verfahren haben, durchgeführt. Die Rückgewinnung geschieht durch Laugung in Form von Vanadium-Salzen oder als Eisen-Vanadium bei der Stahlherstellung. Bei allen Recycling-Methoden ist es sehr wichtig, dass der gebrauchte Katalysator wenig Arsen enthält.

Typische Werte für gebrauchte Katalysatoren sind:

- V_2O_5 : min. 3 % Massenanteil
- K_2O : max. 10 % Massenanteil
- P: max. 0,5 % Massenanteil
- Sn, Pb, As, Sb, Bi, Cu, Zn, Cd, Hg: max. 0,1 % Massenanteil

In Deutschland wird gebrauchter Schwefelsäurekatalysator von dem »Entsorgungsfachbetrieb« Nickelhütte Aue mit Entsorgungsnachweis verarbeitet.

Deponierung

Es gibt zwei Arten von Deponierung, Einbettung und direkte Deponierung:

- **Einbettung:** Der Katalysator wird in ein inertes Material eingebunden, gewöhnlich in Beton oder als glasartige Schlacke, um ihn dann in einer geeigneten genehmigten Deponie lagern zu können. Dies dient dazu, die Auslaugung von Metall-Ionen zu verhindern.
- **Direkte Deponierung:** Der Katalysator wird ohne Vorbehandlung direkt in einer geeigneten, genehmigten Deponie eingelagert in Übereinstimmung mit den gesetzlichen Vorgaben. Üblicherweise wird der Katalysator mit Kalk vermischt, um die Restsäure zu neutralisieren.

Wiedereinsatz

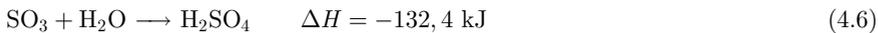
Gebrauchter Katalysator kann als Zuschlagstoff im Prozess der pyrometallurgischen Blei- und Kupfergewinnung verwendet werden. Bei der Blei- und Kupfergewinnung werden in Abhängigkeit von der Vorstoffzusammensetzung silicathaltige Zuschlagstoffe zur Korrektur der Schlackenbildner benötigt. Der üblicherweise eingesetzte Sand kann zu einem bestimmten Anteil durch gebrauchten Katalysator ersetzt werden, da dieser eine SiO_2 -Konzentration von 55–64% aufweist.

Bevorzugt wird der Weg der Metall-/Salzgewinnung.

4.3

Absorption von SO_3 in Schwefelsäure

Das Gas mit dem in den Katalysatorschichten des Kontaktkessels gebildeten SO_3 wird durch einen mit konzentrierter Schwefelsäure (mindestens 98,5% H_2SO_4) beaufschlagten Behälter, den Absorber, geleitet. Die Schwefelsäure absorbiert das SO_3 , das mit dem an die Schwefelsäure gebundenen Wasser exotherm zu Schwefelsäure reagiert:



Zur Aufrechterhaltung der Säurekonzentration muss dem System Wasser als reines Wasser und/oder in Form von Schwefelsäure geringerer Konzentration zugeführt werden.

4.3.1

Gegenstrom- und Gleichstromabsorption

Überwiegend wird die Gegenstromabsorption in einem Füllkörperturm eingesetzt. Die Absorbersäure wird im Kopf des zylindrischen Behälters mittels eines geeigneten Berieselungssystems gleichmäßig über den Apparatequerschnitt verteilt und rieselt durch eine Füllkörperschicht von oben nach unten. Aus dem nach oben entgegenströmenden Gas absorbiert die Rieselsäure das SO_3 , wobei die Säurekonzentra-

tion entsprechend ansteigt. Infolge der Reaktionswärme und der aus dem Gas aufgenommenen Wärme erhöht sich die Temperatur der Schwefelsäure. Die Säurekonzentration wird im Turmsumpf oder in einer damit verbundenen Vorlage durch Einleitung von Wasser und/oder Säure aus dem Gastrockner reguliert. Zur Wärmeabfuhr sind im Säurekreislauf geeignete Kühler installiert, in denen die Wärme indirekt, z. B. durch Kühlwasser, abgeführt wird.

Bei der Gleichstromabsorption strömen Säure und Gas vom Kopf des Absorbers parallel nach unten. Im Absorber, meist ein Leerturm in Venturi-Form, wird die Säure mit Vollkegeldüsen über den Querschnitt fein verteilt, sodass sie intensiv mit dem Gas in Kontakt kommt. Das Gas wird bei der Gleichstromabsorption weniger stark abgekühlt als bei der Gegenstromabsorption, weshalb die Gleichstromabsorption von Lurgi ursprünglich als Zwischenabsorption in Doppelkatalyseanlagen für gering SO_2 -haltige Gase, z. B. aus Sinteranlagen, eingesetzt wurde. Dort können die Temperaturen in der Zwischenabsorption so gesteuert werden, dass die Gastemperaturen in den Wärmeaustauschern über dem Taupunkt liegen und die Wärmeaustauscherflächen akzeptable Größen erhalten. Ein weiterer Einsatzbereich des Gleichstromabsorbers ist die Heißabsorption innerhalb der Zwischenabsorption im Rahmen der Abwärmenutzung zur Dampferzeugung. Hier wird der Gleichstromapparat mit Säure von bis zu 200°C betrieben, um Niederdruckdampf bis 7 bar zu erzeugen. Im Heißabsorber wird aufgrund des Schwefelsäuredampfdruckes nicht das gesamte SO_3 absorbiert (ca. 80 bis 90%) weshalb ihm zur Absorption des restlichen SO_3 und zur weiteren Gaskühlung ein Zwischenabsorptionsturm (Füllkörper-turm) nachgeschaltet werden muss.

4.3.2

Arbeitsbereich der Schwefelsäureabsorption

Generell gliedert sich der Säurebereich einer konventionellen Schwefelsäureanlage in die Gruppen Gastrocknung, Schwefelsäureabsorption und Oleumabsorption (s. Abb. 4.23).

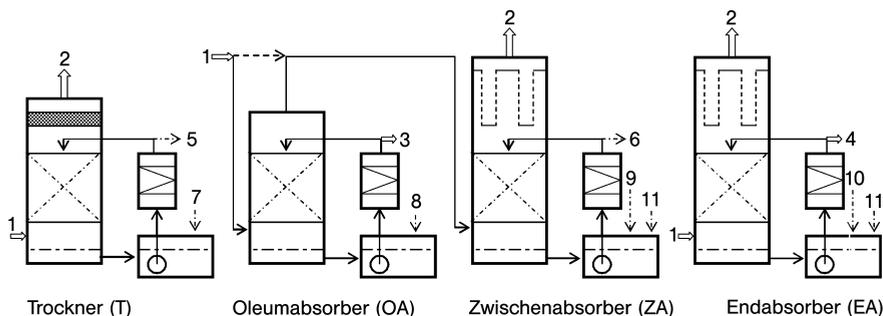


Abb. 4.23 Schema Trocknung, Zwischenabsorption, Oleumabsorption

1 Gas ein, 2 Gas aus, 3 Oleumproduktion, 4 Säureproduktion, 5 Säure zu ZA, 6 Säure zu T, OA, EA, 7, 8, 10 Säure von ZA, 9 Säure von T, 11 Prozesswasser

Die *Trocknung* dient der Absorption des Wassers, das in der Luft für die Schwefelverbrennung bzw. in den SO_2 -Gasen aus der Gasreinigung metallurgischer oder Spaltanlagen enthalten ist, und arbeitet im Normalfall im Kreislauf mit 94 bis 97 % H_2SO_4 und Eintrittstemperaturen von 50 bis 60 °C, wobei das Optimum der Trocknung bei ca. 96 % H_2SO_4 und 50 °C liegt. Die Säure im Trocknerkreislauf erwärmt und verdünnt sich infolge der Wasseraufnahme. Um die Konzentration der Säure im Kreislauf aufrecht zu erhalten, wird konzentriertere Säure aus den Absorberkreisläufen zugeführt. Die dabei anfallende überschüssige dünnere Säure wird zu den Absorbern zurückgeführt, wo für die Schwefelsäurebildung Wasser notwendig ist. Gering SO_2 -haltige Gase enthalten mehr Wasser als für den Prozess zur Erzeugung von konzentrierter Schwefelsäure von 95 % H_2SO_4 erforderlich ist. In solchen Fällen wird die Trocknung zweistufig ausgeführt. Die erste Stufe wird mit ca. 78%iger Schwefelsäure betrieben. Dabei wird mit dem Nachtrocknerkreislauf (96 % H_2SO_4) ein Säureaustausch durchgeführt und entsprechend der Wasserbilanz ein Teil der Säureproduktion aus dem Vortrockner entnommen. Falls für den niedrig konzentrierten Säureanteil kein Bedarf besteht, kann die Säure z. B. mit Hilfe des trockenen Endgases für den Einsatz in den Absorbern aufkonzentriert werden, wie es von Lurgi im Predryer-Reconcentrator-System konzipiert wurde.

In der *Absorption* wird das in den Kontakthorden gebildete SO_3 von im Kreislauf geführter Schwefelsäure absorbiert. In konventionellen Absorbern beträgt die Kreislaufkonzentration 98,5 bis 99,0 % H_2SO_4 bei 70 bis 90 °C. Zur Aufrechterhaltung dieser Konzentration wird das erforderliche Wasser mit der rückgeführten Trocknersäure sowie zusätzlich als Prozesswasser zugeführt. Die Konzentration und Kreislaufmenge an Säure werden so gesteuert, dass in der aus der Füllkörperschicht bzw. dem Venturi-Wäscher ablaufenden Säure die Zusammensetzung des Azeotrops Säure/Wasser nicht überschritten wird. Zur Bildungswärme kommt also noch ein geringer Anteil Verdünnungswärme. Die Heißabsorption in Anlagen der Lurgi wird mit der gleichen Kreislaufkonzentration betrieben, wobei hinsichtlich der hohen Temperaturen von 200 °C geeignete Werkstoffe, wie z. B. Edelstahl 1.4575, für Apparate, Rohrleitungen und Wärmeaustauscher verwendet werden. Demgegenüber betreibt Monsanto die Heißabsorption mit konventionellen Edelstählen, wie z. B. AISI 310L/M (s. Abschnitt 4.14), wobei die Konzentration im Bereich von 99,0 bis 99,7, vorzugsweise 99,3–99,7 % H_2SO_4 einzustellen ist. In diesem Bereich ist der Werkstoff am wenigsten korrosionsanfällig.

Über ca. 75 °C steigt der Dampfdruck der Schwefelsäure erheblich an, weshalb die letzte Absorberstufe einer Schwefelsäureanlage meist bei 70 °C bis 75 °C betrieben wird, um die Schwefelsäureemissionen in die Luft gering zu halten.

Die *Oleumabsorption* ist stets einem Schwefelsäureabsorber vorgeschaltet, weil wegen des hohen SO_3 -Dampfdrucks über Oleum das austretende Gas noch einen erheblichen Anteil SO_3 enthält. Die im Oleumabsorber erzeugte Oleumkonzentration bewegt sich je nach Anforderungen zwischen 20 und 38 % SO_3 . Unter 20 % wirkt das Oleum bei C-Stahl korrosiv und mehr als 38 % sind mit den üblichen SO_3 -Konzentrationen in den Gasen nicht erreichbar. Höhere Oleumkonzentrationen, wie z. B. 65 %, lassen sich nur durch Einleiten von 100%igem SO_3 in Oleum

gewinnen. Die Betriebstemperaturen in einem Oleumabsorber sind von der jeweils geforderten Oleumkonzentration und -produktion sowie der verfügbaren Gasmenge und deren SO_3 -Konzentration abhängig. Der Oleumabsorber entspricht prinzipiell dem Schwefelsäureabsorber. Es werden sowohl Gegenstromapparate mit Füllkörperschüttung als auch Gleichstromapparate eingesetzt.

4.4

Verfahrensschritte des Schwefelsäureprozesses

Eine Schwefelsäureanlage besteht aus zwei Bereichen, die in den Betriebsanlagen auch räumlich gegeneinander abgegrenzt sind. Es sind dies der mit meist trockenen Gasen arbeitende Gasteil, in den teilweise der Dampfbereich integriert ist, und der mit Schwefelsäure arbeitende Säureteil.

4.4.1

Gasteil

Unter dem Gasteil versteht man die Anlagengruppe, in der das SO_2 -Gas auf die Arbeitstemperatur der Kontakthorden aufgeheizt bzw. das SO_3 -Gas abgekühlt wird und das SO_2 zu SO_3 umgesetzt wird.

Kaltgasanlagen

Kaltgasanlagen werden für Gase aus metallurgischen Anlagen und Spaltanlagen gebaut. Diese Gase stehen nach intensiver Gasreinigung in einer Wasch- und Kühlanlage sowie Trocknung mittels Schwefelsäure mit ca. $50\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. nach dem Verdichten mit ca. $100\text{ }^\circ\text{C}$ zur Verfügung. Das SO_2 -Gas muss also vor Eintritt in die erste Horde des Kontaktkessels aufgeheizt werden. Dies geschieht unter Ausnutzung der bei der Umsetzung von SO_2 zu SO_3 frei werdenden Reaktionswärme indirekt in Gaswärmeaustauschern (s. Abschnitt 4.2.2.2). Ebenso wird in Doppelkatalyseanlagen das vom Zwischenabsorber zur Horde 3 oder 4 zurückströmende Gas im Gegenstrom zum Gas aus Horde 2 oder 3 zum Zwischenabsorber aufgeheizt.

Heißgasanlagen

In Heißgasanlagen (s. Abschnitt 4.2.2.2) ist der Gasteil mit Ausnahme der Zwischenwärmeaustauscher für die Ausschleusung der Reaktionswärme ausschließlich mit Economisern, Verdampfern und Überhitzern ausgerüstet.

Zur Förderung der Gase durch die Gesamtanlage und zur Überwindung des Widerstandes in diesem System ist ein Verdichter erforderlich. Dieser wird nach dem Trockner installiert und zählt zur Kontaktgruppe. In der Schwefelverbrennung kann der Verdichter auch vor dem Trockner installiert werden. Er fördert dann die feuchte atmosphärische Luft, ist aber in der Konstruktion einfacher. Allerdings wird die mit der adiabatischen Verdichtung an die Luft übertragene Wärme ohne Nutzung im Trockner an das Kühlwasser abgeführt.

Vor Beaufschlagung mit SO_2 -Gas müssen die Apparate der Kontaktanlage und besonders die Katalysatorschichten auf die im Eintritt erforderliche Arbeitstemperatur

aufgeheizt werden. Hierzu wird für Kaltgasanlagen eine öl- oder gasbetriebene Aufheizanlage installiert, in der Heizluft von den Rauchgasen indirekt erhitzt und durch die Kontaktgruppe gefördert wird. Für Anlagen, in denen zeitweise mit zu geringen SO_2 -Gehalten zu rechnen ist, kann diese Ausrüstung auch zur Ergänzung des Wärmebedarfs genutzt werden. Heißgasanlagen können ebenfalls mit einem Anheizer ausgerüstet werden. Hier ist es auch möglich, die heißen, wasserdampfhaltigen Rauchgase aus der Aufheizung des Schwefelofens zu nutzen.

In *Nasskatalyseanlagen* zählen zum Gasteil nur der Kontaktkessel und der Luftverdichter.

4.4.1.1 Kontaktapparat, Kontakthorde

Die zentrale Installation des Gasteils einer Schwefelsäureanlage ist der Kontaktapparat oder Kontaktkessel mit den Kontakthorden (s. Abschnitt 4.2.2).

In der Katalysatorschicht reagiert das SO_2 mit O_2 exotherm zu SO_3 . Wenn die Wärme innerhalb der Schicht nicht abgeführt wird, erhöhen sich Gas- und Katalysatortemperatur in Strömungsrichtung. Diese adiabatisch arbeitende Horde stellt den Normalfall dar. Die Ausführung des adiabatisch arbeitenden Reaktors ist die technisch einfachste Lösung (s. Abschnitt 4.2.2). Bezüglich der SO_2 -Umsetzung wäre der isotherme Reaktor dagegen ideal. Technisch realisierbar ist allerdings nur ein quasiisothermer Reaktor und nur für kleinere Apparatedimensionen. Die Horden des Festbettektors werden meist von oben nach unten durchströmt. Aus Gründen der Anordnung der Apparate der Kontaktgruppe zueinander kann auch eine Gasströmung von unten nach oben sinnvoll sein. Allerdings sollte die Horde 1 wegen der im Gas möglicherweise noch enthaltenen Feststoffe immer von oben angeströmt werden, weil mit dem Absetzen der Feststoffe der Widerstand soweit ansteigt, dass die Schicht aufgewirbelt wird und die Katalysatorkörper zermahlen werden.

Wie bereits in Abschnitt 4.2.2.2 beschrieben, wird heutzutage die Horde 1 vorzugsweise unten oder zumindest als zweitunterste Horde angeordnet. Die Werkstoffauswahl muss entsprechend der statischen und thermischen Belastung erfolgen. Eine Alternativlösung insbesondere bei Modifikation vorhandener Anlagen bietet eine separate Vorhorde als Horde 1. Für besonders aschehaltigen Schwefel, der häufiges Absieben der Horde 1 verlangt, kann es eine Lösung sein, die Kontaktmasse in einem vertikalen Behälter zwischen zwei perforierten, konzentrischen Zylindern einzufüllen, was von Bayer in einer Anlage realisiert wurde. Der Katalysator wird durch Öffnungen im Boden entleert und der neue Katalysator oben eingefüllt.

Neben dem Festbettektor mit Aufteilung in mehrere Horden ist der Wirbelschichtreaktor zu nennen. Dieser arbeitet mit einem Kühlregister im Wirbelbett als isothermer Reaktor. Bei sehr hohen SO_2 -Umsätzen sind nur noch zwei Horden nach der Zwischenabsorption notwendig. Allerdings scheiterte die technische Umsetzung bisher an der Entwicklung eines in der Wirbelschicht mechanisch ausreichend stabilen Katalysators.

In den in Betrieb befindlichen Schwefelsäureanlagen werden fast ausschließlich ausgemauerte Kontaktkessel, Kontaktkessel aus C-Stahl mit Abmauerung und Kontaktkessel aus Edelstahl ohne Aus- und Abmauerung benutzt. Die verschiedenen Ty-

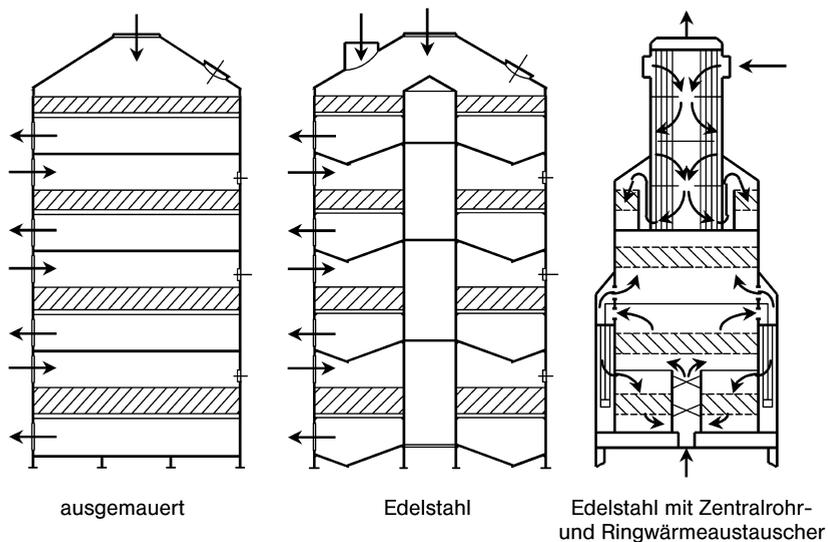


Abb. 4.24 Kontaktkesseltypen und -varianten

pen sind in Abbildung 4.24 gezeigt. Der Kontaktkessel aus Gusseisen hat keine Bedeutung. Allen Kontaktkesseln ist gemeinsam, dass das Gas zu einer Horde seitlich am Mantel eintritt und nach Durchströmen der Horde seitlich am Mantel wieder austritt. Je größer der Kontaktkesseldurchmesser, umso schwieriger wird die Gasverteilung. Diesem Umstand wird mit dem Widerstand der Katalysatorschüttung begegnet, indem eine bestimmte Mindestschichthöhe vorgegeben wird. Auch die Abdeckung der Katalysatorschicht mit Raschig-Ringen, die primär ein Aufwirbeln des Katalysators durch das einströmende Gas verhindern soll, leistet hier einen Beitrag. Zwei gegenüberliegende Gaseintritte lassen sich wegen der Gasleitungsführung und der Schwächung des Mantels selten verwirklichen und Einbauten für eine gleichmäßigere Verteilung machen die Horde eventuell unzugänglich. Für sehr große Kessel aus C-Stahl oder Edelstahl werden Gaseintritte durch das Zentralrohr vorgesehen. Alle Kontaktkessel erhalten zur Minimierung der Wärmeverluste eine Außenisolierung mit Mineralwolle. Der Stand der Technik und die historische Entwicklung des Konverterbaus werden in [38] beschrieben.

Der *ausgemauerte Kontaktkessel* hat einen zylindrischen Blechmantel aus C-Stahl, der innen in mehreren Lagen mit säurefesten, für die thermische Belastung geeigneten Steinen ausgemauert ist. Die Trennböden zwischen den einzelnen Horden sind gemauerte Gewölbe. Die perforierten Hordenbleche mit einer stabilen Tragkonstruktion zur Aufnahme der Kontaktmasseschicht werden außen auf einen Konsolring in der gemauerten Wand und innen auf eine auf das Gewölbe gesetzte »Säule« aufgelegt. Die Dicke und Anzahl der Ausmauerungslagen ist maßgebend für die Wärmekapazität des Kessels, die damit mögliche Stillstandszeit ohne Aufheizmaßnahmen sowie für den Wärmetransport an den Blechmantel und damit dessen Betriebstemperatur. Der gemauerte Kontaktkessel hat seine Be-

deutung verloren. Gründe sind die wegen der Gewölbe auf ca. 12 m begrenzten Durchmesser der Kessel, die hohen Kosten der Ausmauerung und ihre nachlassende Qualität, die nicht 100%ige Gasdichte und damit eventuell eine negative Beeinflussung des SO_2 -Umsatzes, das hohe Apparategewicht und entsprechend ausgebildete Fundamente, schwierige bis unmögliche Reparaturen, lange Stillstände und hohe Kosten bei Reparaturen und Ersatzmaßnahmen, lange Aufheizzeiten wegen der großen Steinmasse und Wärmekapazität und große Trägheit des Temperaturverhaltens bei Laständerungen und Lastschwankungen.

Der *Kontaktkessel aus C-Stahl* mit Abmauerung entspricht teilweise dem ausgemauerten Kontaktkessel. Anstelle der gemauerten Gewölbe werden hier Trennböden aus Stahlblech gasdicht mit dem Blechmantel und bei großen Apparaten mit einem zentralen Tragrohr verschweißt. Abhängig von den Betriebstemperaturen werden die Trennböden von Horde 1/Horde 2 und Horde 2/Horde 3 mit Isoliersteinen belegt und der Mantel sowie das Zentralrohr abgemauert. Die übrigen Horden werden nur im Bereich der Kontaktmasse abgemauert, weil die Komponenten des Katalysators auf C-Stahl korrosiv wirken. Diese Kontaktkesselausführung wird heute fast nur noch in Ländern gebaut, in denen Edelstahl eine teure Importware ist. Eine Anlage für $2 \cdot 3500$ t/a SO_2 , die Lurgi in Indien gebaut hat, erhielt jeweils geteilte Kontaktkessel mit Horden 1 und 2 im ersten und Horden 3 und 4 im zweiten Kessel. Während der erste Kessel für die 11,5%igen Schwefelverbrennungsgase aus Edelstahl gefertigt ist, wurde der Kessel für Horden 3 und 4 in der vorstehend beschriebenen Ausführung geliefert.

Der *Kontaktkessel aus Edelstahl* ist mittlerweile weltweit die Standardausführung. Es handelt sich, wie bei dem Apparat aus C-Stahl um eine komplett geschweißte und dementsprechend gasdichte Ausführung, jedoch ohne irgendwelche Aus- oder Abmauerung. Die eingesetzten Edelstahlqualitäten haben in den Temperaturbereichen bis 700°C ausreichende Festigkeiten und sind inert gegen die Katalysatorkomponenten und Verunreinigungen im Gas. Hochtemperaturkorrosion durch Chlor muss hier nicht befürchtet werden, weil der Cl-Gehalt auch in einem schlecht gereinigten metallurgischen Gas hierfür zu gering und die Temperatur nicht genügend hoch ist. Der Edelstahlkessel hat gegenüber dem ausgemauerten Apparat erhebliche Vorteile, wie:

- 60% geringeres Gewicht und damit leichtere Fundamente,
- einfache und schnelle Montage,
- hochwertige Fertigungsqualität durch weitgehende Vorfertigung in der Werkstatt (kleinere Kessel können sogar komplett werkstattgefertigt geliefert werden),
- praktisch keine Beschränkung des Durchmessers,
- einfache Wartung und Reparatur und entsprechend kurze Stillstandszeiten,
- leichte Austauschbarkeit auch von alten ausgemauerten Kesseln mit kurzen Stillständen durch komplette Vorfertigung neben der bestehenden Anlage,
- kurze Aufheizzeiten wegen der fehlenden Steinmasse,
- schnelles Erreichen der optimalen Betriebstemperaturen und damit der optimalen Umsetzung von SO_2 zu SO_3 ,
- keine Verzögerungen bei Lastwechsel und Lastschwankungen, wie sie in Hüttenanlagen häufig sind.

Die Investitionskosten für einen Kontaktkessel aus Edelstahl sind geringer als für einen ausgemauerten Kessel. Die Festigkeit des Werkstoffs bei hohen Temperaturen erlaubt eine ausreichende Dimensionierung der äußeren Isolierung, sodass die Stillstandszeiten von mehr als 8 h wie bei ausgemauerten Kontaktkesseln möglich sind.

Der Kontaktkessel aus Edelstahl besteht aus dem zylindrischen Mantel sowie einem Zentralrohr, das einerseits der Stabilität dient und andererseits zur Auflage der Boden- und Hordenbleche. Das teilweise recht große Zentralrohr wird zum Einbau von Wärmeaustauschern genutzt.

4.4.1.2 Gas/Gas-Wärmeaustauscher

Innerhalb der Kontaktgruppe einer Schwefelsäureanlage werden fast ausschließlich *Rohrbündelwärmeaustauscher* verwendet. Sie werden meist in vertikaler Ausführung eingebaut, damit eventuell anfallendes Schwefelsäurekondensat zum unteren Boden abfließen und zur Vermeidung von Korrosion dort abgezogen werden kann. Soweit möglich wird das SO_2 -Gas mantelseitig und das SO_2/SO_3 -Gas rohreseitig geführt (Abb. 4.25). Andere Wärmeaustauschertypen, wie z. B. Lamellenaustauscher, haben sich im Gasteil von Schwefelsäureanlagen nicht bewährt.

Der von Lurgi eingesetzte teilberohrte Wärmeaustauscher hat gegenüber der vollberohrten Ausführung, wie sie allgemein üblich ist, den Vorteil gleichmäßiger Rohrströmung und geringeren Widerstandes auf der Mantelseite. Für Großanlagen über 1500 t/a Mh werden Scheiben- und Kreisring-(»Disk and Doughnut«-) Wärmeaustauscher eingesetzt. Diese Konstruktion ergibt bei gleichen Leistungen und Flächen gegenüber dem teilberohrten Wärmeaustauscher geringere Rohrbodenstärken.

Sonderausführungen des Rohrbündelwärmeaustauschers sind die im Zentralrohr des Edelstahlkontaktkessels integrierten Wärmeaustauscher sowie die Ringwärmeaustauscher von Lurgi, die um den Kontaktkesselmantel angeordnet sind.

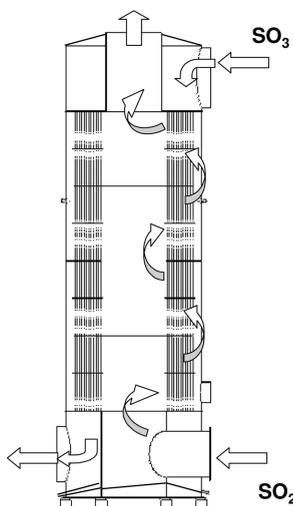


Abb. 4.25 Gas/Gas-Wärmeaustauscher

Die Drücke in den Wärmeaustauschern liegen bei Schwefelsäureanlagen noch in einem Bereich, der das Einwalzen der Rohre ohne zusätzliches Einschweißen erlaubt, und Gasdichte über die gesamte Betriebszeit gewährleistet. Verwendete Werkstoffe sind, abhängig von der Betriebstemperatur, handelsübliche C-Stahlqualitäten. Für höhere Temperaturen werden warmfeste Stähle und Edelstähle oder in einem Aluminiumbad behandelte Rohre sog. »allionized tubes« eingesetzt.

4.4.1.3 Luftvorwärmung

Luftvorwärmer gehören im Prinzip zu den Gas/Gas-Wärmeaustauschern, werden aber zu anderen Zwecken eingesetzt und haben in einigen Fällen eine andere Konstruktion. Luftvorwärmer dienen beispielsweise der Vorwärmung von atmosphärischer Luft für die Schwefelverbrennung. Hier wird zur Aufheizung der Luft auf ca. 300 °C die Reaktionswärme aus der Kontaktgruppe genutzt. In einigen von Lurgi gebauten Schwefelsäurespaltanlagen wird das Spaltgas nach dem Ofen in einem Luftvorwärmer abgekühlt. Diese Luft wird teilweise in den Brennern des Spaltofens genutzt und der Rest zur Erzeugung von Hochdruckdampf. Hier werden rohrrseitig von der Luft durchströmte, haarnadelförmige Rohrbündel in einen Gaskanal eingehängt.

4.4.1.4 Verdichter

Aufgabe des Verdichters ist die Förderung des üblicherweise trockenen SO₂-Gases und/oder der benötigten, ebenfalls trockenen Luft durch die gesamte Anlage und die Überwindung des Strömungswiderstandes in Apparaten und Rohrleitungen. Es werden fast ausschließlich fliegend gelagerte Radialverdichter eingesetzt. Die Leistungen betragen bis 300 000 Nm³ h⁻¹ Gas mit 50 °C und einer Förderhöhe bis 1 bar. Als Antrieb dienen Elektromotoren mit fester Drehzahl oder mit variabler Drehzahl mittels Frequenz- oder Kaskadenregelung sowie meist einstufige Gegendruckdampfturbinen mit Drehzahlregelung. Um den Energieverbrauch möglichst gering zu halten, müssen eine Reihe von Punkten beachtet werden, wie Optimierung des Strömungswiderstandes in den Apparaten und Rohrleitungen sowie Auswahl von Maschinen mit hohem Wirkungsgrad.

Verdichter mit fester Drehzahl lassen sich in einem Lastbereich zwischen 70 und 105 % betreiben, die einfachste Regulierung erfolgt mit einer Klappe. Die Klappe mindert den Wirkungsgrad im Lastbereich außerhalb der Auslegung erheblich. Günstiger ist der Drallregler vor dem Laufradeintritt, der eine Lastregelung zwischen 50 und 105 % bei nicht gravierenden Wirkungsgradverlusten erlaubt. Anlagen, die häufigen Lastwechseln in einem größeren Bereich unterliegen, z. B. in Kupferhütten, werden zweckmäßig mit einem Verdichter ausgerüstet, der von einer Turbine oder einem drehzahlgeregelten Motor angetrieben wird. Grenzen für die Leistung eines Verdichters sind in der Umfangsgeschwindigkeit und den Werkstoffen des Laufrades gegeben. Die kritischen Drehzahlen müssen beim Einschalten einer Maschine schnell durchfahren werden und keine der Betriebsfahrweisen darf im Bereich kritischer Drehzahlen liegen. Die Laufräder werden als Schweißkonstruktion gefertigt, während die Gehäuse Guss- oder Schweißkonstruktionen sein können. Für die Abdichtung der Welle im Gehäuse haben sich Labyrinthdichtungen bewährt und bei SO₂-Gas noch zusätzlich Sperrluft.

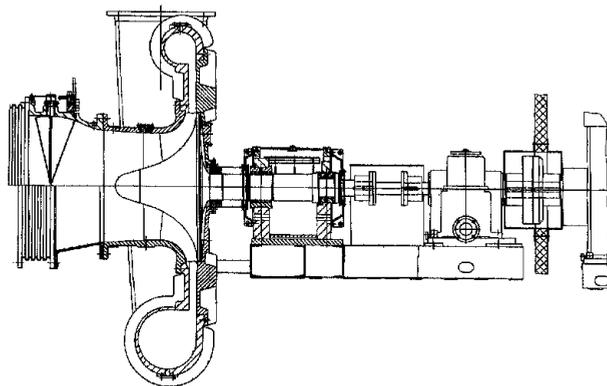


Abb. 4.26 Schnittbild Radialverdichter

Die Radialverdichter sind mit Ausnahme der kleineren Einheiten mit Gleitlagern ausgerüstet und bei Antrieb mit Elektromotoren ist wegen der Laufraddrehzahl zwischen 4000 und 9000 Upm ein Getriebe erforderlich.

Die Zahl der kompetenten Lieferanten für Radialverdichter zu Schwefelsäureanlagen beschränkt sich im Wesentlichen auf die Firmen KKK (Abb. 4.26) mit Schiele in Deutschland, Howden (ehemals Neu) in Frankreich, Eliot und Alis Chalmers in den USA. Andere Lieferanten haben meist nur regionale Bedeutung.

Die Verbindungen der Verdichter mit den anschließenden Rohrleitungen wie auch die Teilfugen der Verdichtergehäuse selbst sind aus Wartungsgründen Flanschverbindungen, für die es in dem Druck- und Temperaturbereich gegen SO_2 - und gering H_2SO_4 -haltiges Gas geeignetes Dichtungsmaterial gibt.

Wesentlich für den Anschluss der Verdichter an das System ist der Einbau von korrekt ausgelegten Kompensatoren, um Spannungen in den Verdichtern infolge Wärmedehnung zu verhindern.

4.4.1.5 Kamin

Das Abgas aus der Schwefelsäureanlage wird durch einen Kamin, der in Hüttenwerken auch die Bezeichnung Esse hat, in die Atmosphäre geleitet. Die maximal zulässigen Gehalte an SO_2 und SO_3 bzw. H_2SO_4 und eventuell NO_x sind durch die TA-Luft und behördliche Vorschriften gegeben. Die Höhe eines Kamins wird zunächst abhängig vom Massenstrom dieser Stoffe (Emission), der gewählten Austrittsgeschwindigkeit des Gases, der Bebauung in der Umgebung der Anlage (Mauern, Gebäude, andere Anlagen), der Gastemperatur und den klimatischen Bedingungen der Region (Temperaturen, Luftdruck, Windverhältnisse), sowie der Ausbreitung (Immission) nach TA-Luft bestimmt. Von den Behörden wird die ermittelte Höhe aufgrund der in der Region bereits vorhandenen Belastung überprüft und je nach Ergebnis erhöht oder belassen.

Die Gasgeschwindigkeiten in den Kaminröhren betragen im Eintritt ca. 6 m s^{-1} und im Austritt meist ca. 12 m s^{-1} , die abhängig von der Ausbreitungsrechnung auch höher sein können. Das Druck- und Temperaturgefälle zwischen Kaminfuß

und Austritt bewirkt einen Sog, der in der Größenordnung von 0,1 bis 0,2 kPa liegen kann. Kamine in kleinen Anlagen und mit sehr geringen Höhen können direkt auf dem Endabsorber installiert werden. Die meisten Kamine sind jedoch 90 bis 150 m hoch und müssen als separate Konstruktion errichtet werden.

Kamine stehen in diversen Ausführungen zur Verfügung. Kunststoffkamine, die überwiegend in Anlagen mit Endgaswäscher (feuchte Gase) zu finden sind, können je nach Kunststoff freitragend bis ca. 60 m Höhe gebaut werden. Darüber hinaus sind sie in ein Stahlgerüst zu hängen, wobei hier die maximale Höhe 90 m kaum überschreitet. Kamine aus C-Stahl erlauben als freitragende Ausführung Höhen von mindestens 90 m, auch in Regionen mit sehr hohen Windgeschwindigkeiten. Für Kaminhöhen zwischen 110 und 150 m werden vielfach Kamine mit gemauerter Röhre gewählt. Bei dieser sehr aufwändigen Ausführung wird zunächst eine Außenröhre aus Beton, seltener gemauert, bis zu einer um ca. 20 m geringeren Höhe als die Gesamthöhe hochgezogen. In diese der Statik dienenden Außenröhre wird die eigentliche Kaminröhre aus säurebeständigen Steinen bis zur vorgegebenen Höhe gemauert. Die gemauerten Kamine sind sowohl für die trockenen Abgase aus den Absorbern als auch für feuchte Gase aus Endgaswäschern geeignet.

4.4.2

Säureteil

Der Säureteil umfasst die Trocknung der SO_2 -Gase sowie der Luft und die Absorption des in der Kontaktanlage, im Gasteil, gebildeten SO_3 zur Bildung der Endprodukte Schwefelsäure und Oleum.

Die Abschnitte sind in einzelne Säurekreisläufe unterteilt, die säureseitig durch Querläufe (Austauschleitungen) miteinander verbunden sind. Jeder Kreislauf besteht aus dem *Trockner* bzw. *Absorber*, in dem der Wasserdampf oder das SO_3 im Gegenstrom oder Gleichstrom durch intensiven Kontakt der Säure mit dem Gas (Wasser oder SO_3) von der Schwefelsäure absorbiert werden. Der Kreislauf umfasst weiter einen Vorlagebehälter zur Aufnahme des Kreislaufvolumens und zur Aufnahme der Pumpen. Hierbei handelt es sich um horizontale oder vertikale getauchte Pumpen, welche die erwärmte Säure durch Kühler zum Berieselungssystem des Absorbers fördern.

Mit der *Absorption des Wasserdampfes* aus Gas oder Luft wird die Säure im Trockner bei gleichzeitigem Temperaturanstieg verdünnt. Um eine konstante Konzentration der Säure von ca. 96% H_2SO_4 zum Berieselungssystem einzuhalten, wird im Sumpf des Apparates oder in der Vorlage konzentriertere Absorbersäure von z. B. 98,5% H_2SO_4 zugeführt. Der dabei entstehende Säureüberschuss wird zur Aufrechterhaltung der Wasserbilanz im System in den Absorber zurückgeführt oder teilweise als Produktion ausgeschleust. In Anlagen mit Schwefelverbrennung wird die Produktion als SO_2 -freie Säure fast immer aus dem Lufttrockner entnommen, während in Anlagen basierend auf Röstgasen ein Stripper notwendig ist.

Die *Absorption des SO_3* aus dem Gas bewirkt, dass die Säure im Absorber bei gleichzeitigem Temperaturanstieg konzentriert wird. Um eine konstante Konzentration der Säure von ca. 98,5 bis 99,0% H_2SO_4 zur Berieselung einzuhalten, werden

im Sumpf des Apparates oder in der Vorlage dünnere Trocknersäure von z. B. 96 % H_2SO_4 und Wasser zugeführt. Der dadurch entstehende Säureüberschuss wird schließlich aus dem Trockner oder dem Endabsorber als Produktion ausgeschleust.

Die *Oleumabsorption* wird in Doppelkatalyseanlagen gasseitig vor dem Zwischenabsorber und in Einfachkatalyseanlagen vor dem Endabsorber angeordnet. Wegen des beachtlichen SO_3 -Dampfdruckes über Oleum enthält das aus dem Oleumabsorber austretende Gas noch einen erheblichen SO_3 -Anteil, der in einem mit Schwefelsäure beaufschlagten Absorber absorbiert werden muss.

4.4.2.1 Trockner und Absorber

Standardausführung für Trockner und Absorber ist der als Gegenstromapparat gebaute Füllkörperturm. Dieser stehende zylindrische Behälter ist in drei Zonen aufgeteilt. Den unteren Teil bildet der Sumpf mit dem direkt über dem Boden oder auch im Boden angeordneten Säureablauf und dem über dem Säureniveau im Blechmantel eingeschweißten Gaseintritt. Der mittlere Teil enthält auf einem Rost die Füllkörperschicht, durch welche die Säure, die von einem auf der Schicht liegenden Berieselungssystem gleichmäßig verteilt wird, nach unten rieselt. Oberhalb der Füllkörperschicht befinden sich der Säureeintritt zum Berieselungssystem und der Gasaustritt. Das Gas durchströmt vor dem Austritt zur Kontaktanlage oder zum Kamin noch ein Filter zur Abscheidung eventuell mitgerissener Säuretröpfchen oder Nebel.

Füllkörpertürme bestehen noch zum überwiegenden Teil aus einem mehrlagig säurefest ausgemauerten zylindrischen Blechmantel mit gewölbtem Boden und einem Rost aus säurefestem keramischem Material zur Aufnahme der Füllkörperschüttung (Abb. 4.27). Der Deckel und der Turmbereich für den Abscheider sind aus Edelstahl gefertigt und nicht ausgemauert. Als Rost wird heute ein Kuppelrost mit mindestens 60% freiem Strömungsquerschnitt eingebaut (Abb. 4.28), der für Turmdurchmesser bis 10 m geeignet ist, und die früher üblichen Balken- und Torbogenroste mit nur 35% freiem Querschnitt vollständig abgelöst hat. Für die Füllkörperschüttung werden überwiegend Satteltkörper wie Novalox und Intalox

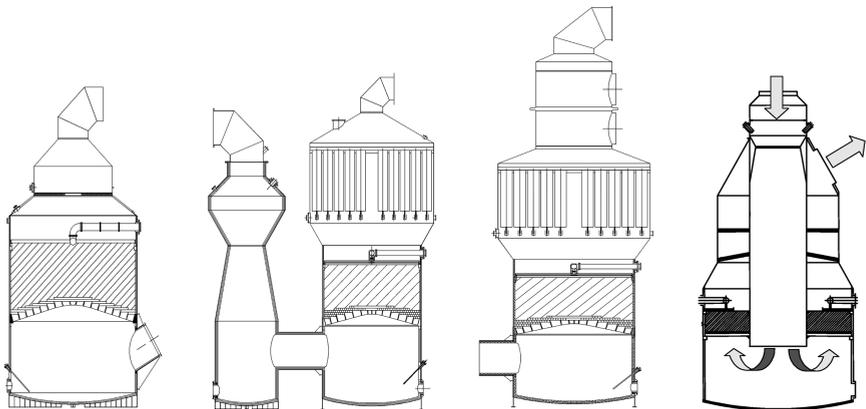


Abb. 4.27 Türme ausgemauert und aus Edelstahl

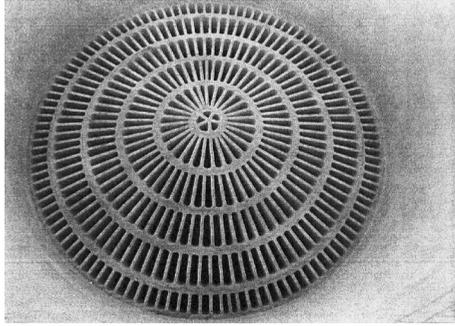


Abb. 4.28 Kuppelrost

aus keramischem Material gewählt (Abb. 4.29). Die Sattelkörper haben große spezifische Oberflächen, wodurch ein intensiver Stoffaustausch zwischen Säure und Gas gegeben ist. Der Widerstand einer Schüttung aus Sattelkörpern ist relativ gering. Eine noch höhere Effektivität bei geringerem Widerstand haben strukturierte Packungen, die jedoch wegen des noch hohen Preises selten angewendet werden. Während bis ca. 1967 die Gasgeschwindigkeit in den Türmen bezogen auf den freien Querschnitt oberhalb der Füllkörperschüttung ca. $0,35 \text{ m s}^{-1}$ und die Berieselungsdichte ca. $10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ betrug, liegen die Gasgeschwindigkeiten heute zwischen $1,2$ und $1,6 \text{ m s}^{-1}$ bei Berieselungsdichten von 20 bis $30 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Dies bewirkt einen wesentlich besseren Stoffaustausch und führt zu erheblich kleineren Apparaten. Die Widerstandszunahme in der Füllkörperschicht ist dabei nicht übermäßig hoch, zumal die Füllhöhe um bis zu 25% reduziert werden kann.

Wichtig ist die gleichmäßige Verteilung der Säure über den gesamten Turmquerschnitt mit einem möglichst einfachen *Berieselungssystem*. Die Erprobung verschiedener Systeme führte bei Lurgi schließlich zu einem Rohrberieselungssystem (Abb. 4.30), das sich bereits seit Jahren bewährt hat. Bei diesem System gehen von einem Hauptverteilerrohr mehrere Rohre mit vielen schräg nach oben gerichteten Bohrungen ab, durch die die Säure strahlenförmig austritt. Diese Strahlen werden durch darüber auf den Rohren befestigte Prallplatten nach unten in die Füllkörperschicht gelenkt. Die Berieselungssysteme werden aus diversen Werkstoff-

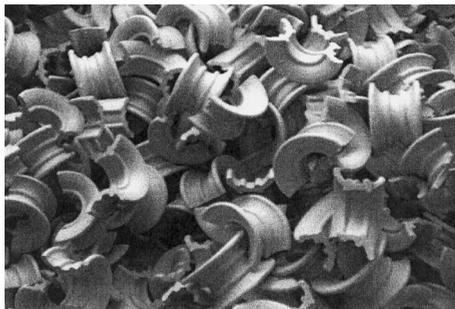


Abb. 4.29 Füllkörper (Sattelkörper)

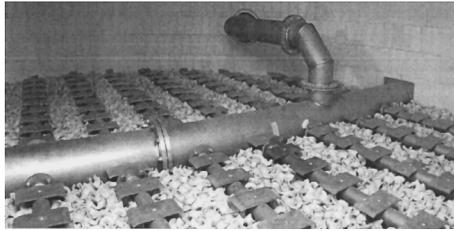


Abb. 4.30 Berieselungssystem (Lurgi)

fen gefertigt und zwar aus Gusseisen sowie aus den Edelstählen SX, 1.4575 und teilweise aus 1.4571 (s. Abschnitt 4.14). In ähnlichen Berieselungssystemen anderer Anlagenbauer wird die Säure aus den Verteilern nach unten abgeführt. Wieder andere Systeme besitzen statt der Rohre oben offene Tröge mit Überlaufrinnen.

Die höhere Belastung der Füllkörpertürme führte zu mehr Säuretröpfchen und Nebel im Gas und setzte das Vorhandensein geeigneter *Abscheider* voraus, wie wire-mesh- und Kerzenfilter, die im Gasaustritt der Türme installiert werden. Trockner werden standardmäßig mit einem wire-mesh-Filter aus PTFE ausgerüstet, während Zwischenabsorber und Endabsorber Kerzenfilter aus Glasfasermaterial erhalten. Die Ausrüstung des Trockners ist nötig, um die nachfolgenden Rohrleitungen und Apparate vor Korrosion infolge Kondensation zu schützen, die Absorber werden aus Gründen des Umweltschutzes mit Filtern versehen. Oleumabsorber werden ohne Filter gebaut, weil bei niedrigen Temperaturen kondensierendes Oleum und SO_3 das Filter blockieren können.

Wie bei den Kontaktkesseln werden auch Säuretürme aus Edelstahl ohne Ausmauerung eingesetzt (Abb. 4.27). Absorber aus Edelstahl für Schwefelsäure und Oleum sind mittlerweile Stand der Technik, während Trockner aus Edelstahl wegen der Materialauswahl noch relativ selten sind und dann zunächst nur für die Lufttrocknung gebaut werden. In der Trocknung bildet im Gaseintritt das in Luft und Gas enthaltene Wasser mit der Säure Mischungen in einem großen Konzentrationsbereich, der die Korrosionsbeständigkeit der meisten Werkstoffe überfordert. Ausnahmen sind hier PTFE und, eingeschränkt, Polyvinylidenfluorid (PVDF). Bezüglich Wartung, Reparatur, Gewicht, Fundamentausführung und Kosten bieten sich mit Edelstahl die gleichen Vorteile wie für den Kontaktkessel. Der Füllkörperrost wird auch im Edelstahlabsorber häufig als keramischer Kuppelrost eingefügt und die Füllkörper sind ebenfalls keramische Sattelkörper.

Neben den Füllkörpertürmen werden für einige Anwendungen auch *Leertürme*, vorzugsweise Venturi-Wäscher, als Gleichstromapparate oder in Gleich-Gegenstrom-Kombination mit einem nachgeschalteten, konventionell ausgeführten oder kleineren Füllkörperturm gebaut. Hier sind die Vortrockner als reine Gleichstromapparate, Heißzwischenabsorber mit einem nachgeschalteten konventionellen Füllkörperturm, Oleumabsorber und Endgaswäscher zu nennen.

Im *Venturi-Wäscher* (Abb. 4.31) treten Gas und Säure oberhalb des Halses ein. Die Säure wird dabei mittels Vollkegeldüsen sehr fein über den gesamten Halsquerschnitt verdüst, so dass ein intensiver Kontakt von Säure und Gas erreicht

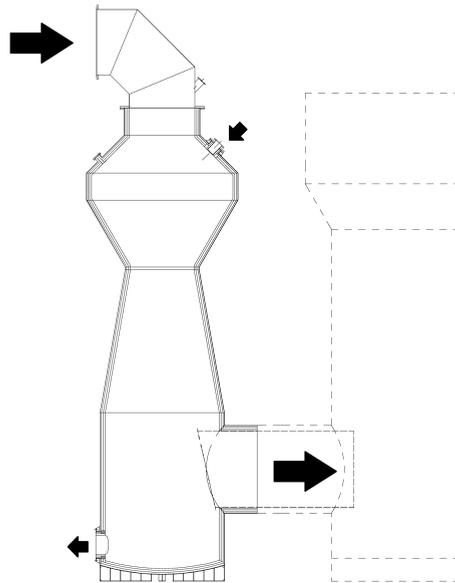


Abb. 4.31 Heißabsorber (Venturi)

wird. Die Gasgeschwindigkeit im Venturi-Hals beträgt 20 bis 25 m s^{-1} , was eine sehr kompakte Bauweise erkennen lässt. Um Anlagen für gering SO_2 -haltige Gase als Doppelkatalyseanlagen bauen zu können, wurde 1965 von Lurgi der Venturi-Wäscher als Zwischenabsorber entwickelt. Die Gase aus dem Venturi-Wäscher sind wegen des Gleichstrombetriebes heißer als nach einem Füllkörperturm und gestatten in der Größe als auch im Temperaturbereich den Einsatz akzeptabler Zwischenwärmeaustauscher. Vortrockner mit einem Säurekreislauf von ca. 78 % H_2SO_4 werden benötigt, wenn aufgrund gering SO_2 -haltigem Gas mit zu hohem Wassergehalt die gesamte Produktion als ca. 96%ige Schwefelsäure nicht möglich ist. Ebenso wird bei Sintergasen, die noch organische Verbindungen enthalten, ein großer Teil dieser Organika in der Vortrocknersäure zu Kohlenstoff und Wasser umgesetzt, und die schwarze Säure einer Entfärbung zugeführt oder auch zur Erzeugung von Düngemitteln verwendet. Als Werkstoff für die Vortrockner eignet sich Kunststoff, wie PVC.

Heißabsorber zur Erzeugung von Niederdruckdampf werden in der Zwischenabsorption eingefügt. Wegen des hohen Säuredampfdruckes bei 200 °C ist es ohnehin erforderlich einen konventionellen Absorber mit effektivem Abscheider nachzuschalten, weshalb Lurgi in der Heißabsorption Venturis einsetzt. Diese bieten erhebliche Vorteile im Platzbedarf und in der Leitungsführung. Die Heißabsorber werden aus hochwertigem Edelstahl ohne Ausmauerung oder als ausgemauerte C-Stahlapparate gebaut. Endgaswäscher sind wie die Vortrockner Kunststoffapparate.

4.4.2.2 Säurekühler

Bis ca. 1970 wurden Schwefelsäureanlagen in Deutschland vorwiegend mit *Riesekühlern* ausgerüstet. Diese bestehen aus Paketen von übereinander liegenden und

miteinander verbundenen Gussrohren, durch welche die Säure strömt, die indirekt von herabrieselndem Wasser gekühlt wird. Da Gusseisen für Oleum nicht geeignet ist, wurden diese Kühler aus C-Stahl gefertigt. Der trotz des Verdampfungseffektes beim Kühlwasser nicht allzu hohe Wärmedurchgang und die infolge der Wasserverdampfung unangenehmen Dampfschwaden führten zunächst zum Einsatz von Spiralwärmeaustauschern. Diese wurden aus Edelstahl gefertigt und waren gleichermaßen für Schwefelsäure und Oleum geeignet. Vorteile waren die geringere Austauscherfläche, der geringere Platzbedarf und der Wegfall der Dampfschwaden.

Nachdem in einigen Regionen Kühlwasser knapp wurde, und in Küstenregionen für Seewasser keine geeigneten Kühler verfügbar waren, wurden vielfach *Luftkühler* eingesetzt. Diese bestehen aus meist horizontal angeordneten Rohrbündeln mit Rippenrohren und oberhalb der Rohrbündel installierten Ventilatoren. Der Platzbedarf für Luftkühler ist relativ groß und bei hohen Lufttemperaturen wird ihr Einsatz problematisch. Die hohen Investitionen werden durch die Einsparung von Wasser, keine Entsorgung von Abwasser und eine Standzeit bei Edelstählen von mehr als 30 Jahren ausgeglichen.

Seit ca. 1970 befassen sich die Anlagenbauer auch mit der Anwendung von *Rohrbündelkühlern* (Abb. 4.32). Konstruktionen aus Edelstahl (z.B. 1.4571 oder 1.4541) mit anodischem Schutz auf der Kühlwasserseite wurden zunächst für mindere Wasserqualitäten erfolgreich eingesetzt. Weitere Untersuchungen ergaben, dass

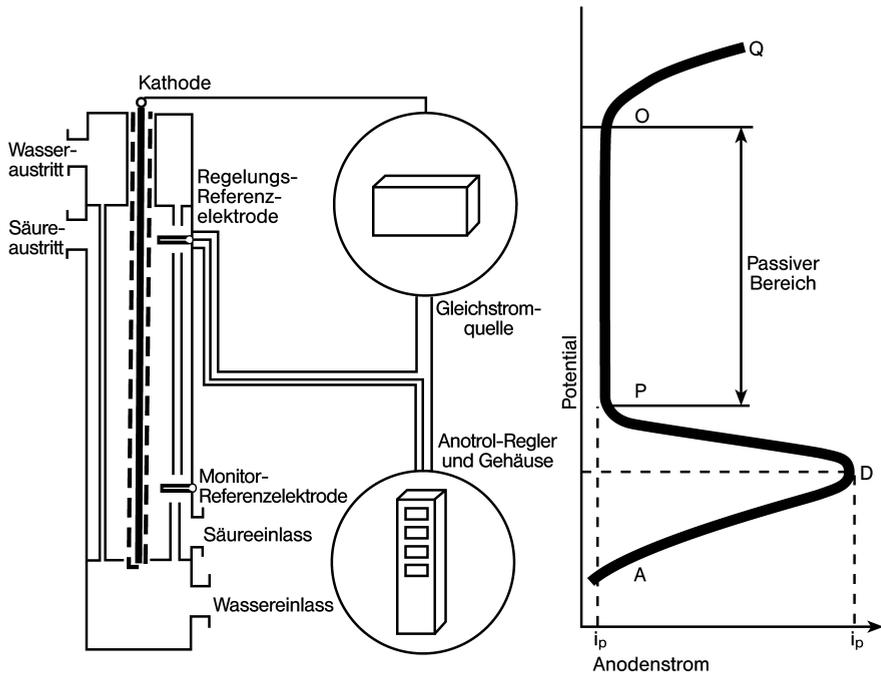


Abb. 4.32 Rohrbündelkühler mit Anodenschutz nach Chemetics

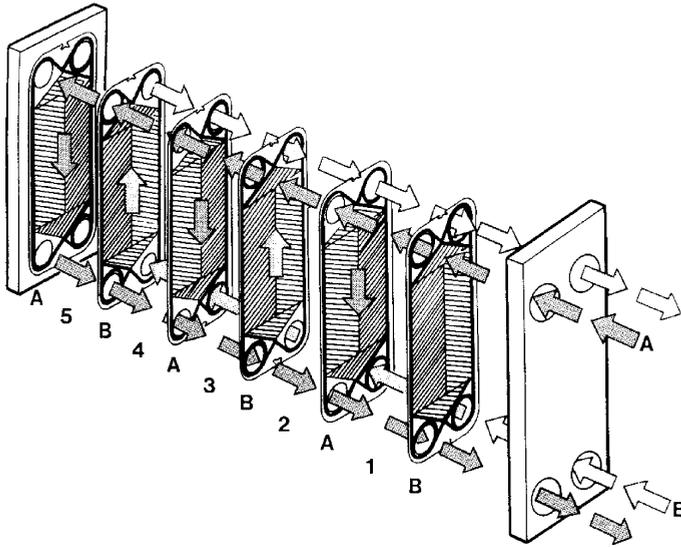


Abb. 4.33 Plattenwärmeaustauscher (Alfa Laval)

bei Anordnung des anodischen Schutzes auf der Säureseite und Kesselspeisewasser zur Wärmeabfuhr Säuretemperaturen bis 130 °C möglich sind und Wärme aus der Säure auf höherem Niveau genutzt werden kann, z. B. zur Phosphorsäureeindampfung. Die Entwicklung der Edelstähle SX, Saramet und anderer erlaubte auch die Anwendung von Rohrbündelkühlern ohne anodischen Schutz für Säuretemperaturen bis 120 °C und höher.

Mittlerweile gehört der *Plattenwärmeaustauscher* zur Standardausrüstung in der Schwefelsäurekühlung. Der Plattenwärmeaustauscher besteht aus einem Paket aufeinander gestapelter profilierter, rechteckiger Platten aus z. B. Hastelloy C 276 (Abb. 4.33). In den vier Ecken befinden sich die Durchtrittsöffnungen (Kanäle) für ein- und austretende Säure und Kühlwasser. Die Plattenpaare sind nach außen mit einer Profildichtung und säureseitig gegen die Wasserkanäle sowie wasserseitig gegen die Säurekanäle abgedichtet. Im Plattenwärmeaustauscher wird abwechselnd ein Plattenpaar von Säure und ein Plattenpaar von Kühlwasser durchströmt. Plattenwärmeaustauscher zeichnen sich durch hohen Wärmedurchgang, kompakte Aufstellung und lange Lebensdauer aus. Sie sind jedoch bezüglich des Plattenwerkstoffes auf eine Betriebstemperatur von 90 °C begrenzt. Tests mit temperaturbeständigeren Werkstoffen führten wegen der Sprödigkeit beim Prägen dieser Werkstoffe nicht zum gewünschten Erfolg. Die säureseitig verwendete Dichtung aus PTFE wurde wegen der großen Dichtlänge als kritisch angesehen. Nach der Einführung der gegen die Wasserseite verschweißten Plattenpakete stellt auch dies kein Problem mehr dar. Anodisch geschützte Plattenwärmeaustauscher zur Wärmenutzung für höhere Säuretemperaturen sind Einzelfälle.

Bedeutende Hersteller von Plattenwärmeaustauschern sind z. B. Alfa Laval, GEA, APV.

Zu den Plattenwärmeaustauschern ist auch der Compablock zu zählen. Er besteht aus einem Paket miteinander verschweißter Platten, sodass zwischen Säure- und Wasserseite keine Dichtung erforderlich wird.

Die Wärmedurchgangszahlen der einzelnen Wärmeaustauschertypen für Schwefelsäure betragen in steigender Reihenfolge für:

- Luftkühler ca. 30 bis $40 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$,
- Glas- und PTFE-Wärmeaustauscher ca. $200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$,
- Riesekühler ca. 290 bis $350 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$,
- Spiralwärmeaustauscher ca. 580 bis $800 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$,
- Rohrbündelwärmeaustauscher ca. 700 bis $900 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$,
- Niederdruckdampfzerzeuger (Rohrbündel) ca. $1600 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$,
- Plattenwärmeaustauscher ca. 1850 bis $2350 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

4.4.2.3 Pumpen

Standard in Schwefelsäureanlagen ist die von einem Elektromotor direkt angetriebene einstufige *Kreiselpumpe*. Während zunächst ausschließlich horizontale Pumpen an den Turmsumpf oder die Vorlage angeschlossen wurden, oft noch mit installierter Reserve, hat sich heute die vertikale Tauchpumpe durchgesetzt (Abb. 4.34). Diese wird in eine an den Absorber angeschlossene Vorlage eingebaut und erfordert keine Armaturen, wenn der Motor mit einem Sanftanlauf ausgerüstet ist. Wesentlicher Vorteil der Tauchpumpe gegenüber der Horizontalpumpe ist, neben der Einsparung von Armaturen und Leitungen, dass keine Leckströme auftreten. Auch das Wechseln von Pumpen gestaltet sich einfacher. Das Leckageproblem

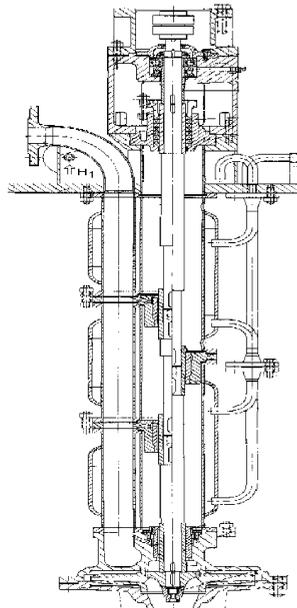


Abb. 4.34 Schnittbild Tauchpumpe

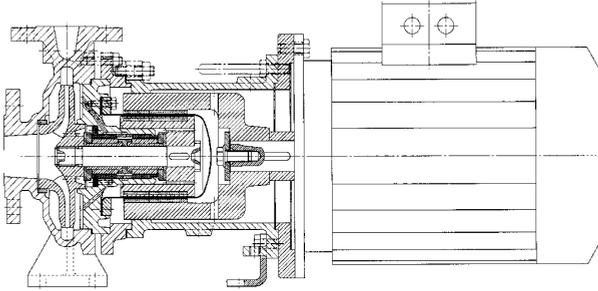


Abb. 4.35 Schnittbild Magnetpumpe

von Horizontalpumpen wurde zunächst durch Entlastungsräder und Gleitringdichtungen minimiert und ist inzwischen durch die Magnetpumpe (Abb. 4.35) beseitigt. Diese vollständig gekapselte Pumpe wird bereits vielfach eingesetzt und zwar als Verladepumpe in Tanklagern und als Kreislaufpumpe für Oleumabsorber. In der Oleumabsorption kann selbst die Stopfbuchse der Tauchpumpe ein kritischer Punkt sein. Auch für Trockner- und Schwefelsäureabsorberkreisläufe sind Magnetpumpen mit ausreichender Leistung (Fördermenge und Förderhöhe) verfügbar. Spaltröhrenmotorpumpen und Membranpumpen sind speziellen Anwendungen, wie flüssigem SO_2 und SO_3 , vorbehalten.

Kompetente Hersteller von Pumpen sind z. B. die Firmen Friatec-Rheinhütte, KSB, Bungartz.

4.4.2.4 Gasfilter

Das Gas aus den mit Schwefelsäure berieselten bzw. bedüsten Apparaten, Trockner und Absorber, nimmt, bedingt durch den intensiven Kontakt mit der Säure, die Gasgeschwindigkeit und die Berieselungsdichte, eine geringe Menge Säure in Form von feinen und feinsten Tröpfchen oder Nebel auf. Zum Schutz der dem Trockner und Zwischenabsorber folgenden Ausrüstungen gegen Korrosion und Kondensat sowie im Falle des Endabsorbers zur Vermeidung von H_2SO_4 -Emissionen müssen diese Tröpfchen und Nebel weitestgehend abgeschieden werden. Hierzu werden im Gasaustritt der Trockner und Absorber Filter verschiedener Konstruktionen installiert. Die einfachste Ausführung ist das mit einem Gestrick aus PTFE-ähnlichem Fasermaterial, seltener Edelstahlfasern, hergestellte *wire-mesh-Filter* (Abb. 4.36, oben). Die ca. 150 mm hohe, runde Platte wird in einen auf den Turmdeckel aufgesetzten Dom eingebaut. Die optimale Gasgeschwindigkeit beträgt ca. 3 m s^{-1} und bei einem Widerstand von 0,5 kPa werden Teilchen bis $5 \mu\text{m}$ zu 100% und bis $2 \mu\text{m}$ zu 95% abgeschieden. Für Trockner reicht diese Leistung meist aus, zumal das wire-mesh-Filter noch gereinigt werden kann, was in Schwefelsäureanlagen auf Basis metallurgischer Gase bei eventuellen Störungen in der Gasreinigung von Vorteil ist. Eine Verbesserung in der Abscheidung bringt das zweistufige wire-mesh-Filter. Dieses besteht in der ersten Stufe aus einem dichteren Coalescer, der eine Agglomeration der feineren Anteile bewirkt, und in der zweiten Stufe aus einem wire-mesh-Filter in Standardausführung. Der Widerstand dieser Filter liegt bei 1,2

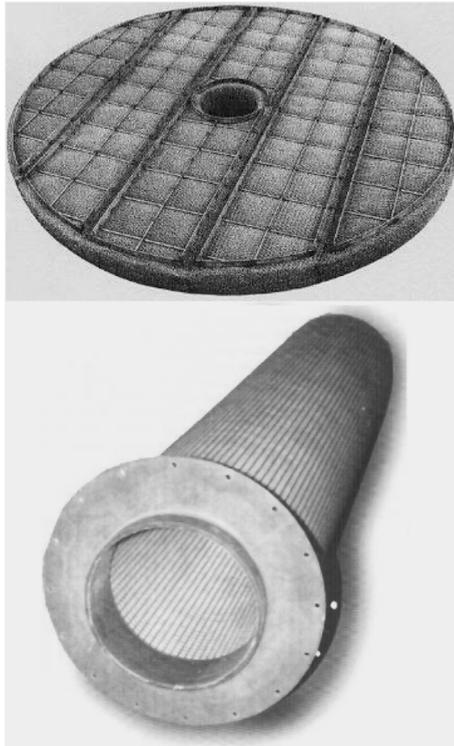


Abb. 4.36 wire-mesh-Filter (oben) und Kerzenfilter (unten)

bis 1,5 kPa, denn mit Verbesserung der Abscheidung steigt auch der Widerstand. Sehr gute Abscheidegrade bieten nur die *Kerzenfilter* (Abb. 4.36, unten). Diese bestehen aus Hohlzylindern, die aus Glasfasermaterial gefertigt sind, wobei Glasfaserstränge auf Drahtkörbe aus Edelstahl gewickelt werden. Die Kerzen mit einem äußeren Durchmesser von ca. 600 mm, inneren Durchmesser von ca. 500 mm und einer Länge von 3000 bis 4000 mm werden in einen Kerzenboden des auf dem Turm installierten Filtergehäuses eingesetzt. Die Gasbelastung von Kerzenfiltern liegt für HE-Kerzen in der Größenordnung von $0,15 \text{ m s}^{-1}$, weshalb je nach Anlagenleistung eine beträchtliche Anzahl Kerzen erforderlich werden. Die Abscheideleistung beträgt bis $1 \mu\text{m}$ 100% und bis $0,5 \mu\text{m}$ 98% bei einem Widerstand von durchschnittlich 2,5 kPa. Kritisch ist der Einsatz von Kerzenfiltern in Anlagen, die mit fluorhaltigen Gasen durchströmt werden, da Fluor die feinen Glasfasern innerhalb kurzer Zeit zerstört. Die Kerzen werden sowohl hängend als auch stehend angeordnet, wobei im ersten Fall das Gas von außen nach innen und im letzteren Fall von innen nach außen durch den Kerzenmantel strömt. Die abgeschiedene Säure, auch Kerzenfilterkondensat genannt, fließt an der inneren bzw. äußeren Kerzenwand nach unten ab. Sie gelangt in den Turm zurück oder kann separat ausgeschleust werden.

4.4.2.5 NO_x-Entfernung

Stickoxide sind sowohl in der produzierten Schwefelsäure als auch im Abgas aus der Schwefelsäureanlage unerwünscht. Sie können die Prozesse negativ beeinflussen, in denen die Schwefelsäure eingesetzt wird. Zur Entfernung der Stickoxide aus Schwefelsäure wurden zahllose Verfahrensweisen und Chemikalien getestet und patentiert. Häufiger angewendete Chemikalien sind Harnstoff, Amidosulfonsäure und Dihydraziniumsulfat. Für die Minderung der NO_x-Gehalte im Abgas steht kein Waschverfahren zur Verfügung, mit dem das Abgas direkt behandelt werden könnte. Eine Verringerung des NO_x ist nur mit entsprechender Steuerung der Röstung in metallurgischen Anlagen oder der Verbrennungs- und Spalttemperaturen in Spaltanlagen möglich.

Lurgi und Sachtleben haben jedoch ein Verfahren entwickelt (Abb. 4.37), mit dem die Konzentration des NO_x sowohl in der Säure als auch im Abgas gesenkt wird. NO_x gelangt in Form von NO in den Trockner der Schwefelsäureanlage. Am Katalysator werden ca. 50% davon zu NO₂ oxidiert. Das Gemisch NO + NO₂ reagiert als N₂O₃ mit Schwefelsäure zu HNO₃ (Nitrosylschwefelsäure), die als Aerosol von der Absorbersäure nur geringfügig aufgenommen wird, aber in einem Kerzenfilter mit den Säuresprühtröpfchen und –nebeln abgeschieden wird. Aus dem Kerzenfilter läuft Schwefelsäure mit bis 40% HNO₃ ab, die separat aus dem Absorber ausgeschleust wird. Dieser Ablauf wird mit 30%iger, SO₂-gesättigter Schwefelsäure vermischt, wobei im wesentlichen N₂ und in geringen Mengen N₂O und NO entstehen. Die Säure wird nach Kühlung in den SO₂-Sättiger zurückgeführt und mit SO₂-Gas gestrippt. Das Gas aus dem Sättiger wird zur Gasreinigung vor den Eintritt in den Gastrockner geleitet, während die 30% ige NO_x-freie Säure der Schwefelsäureanlage zugeführt wird.

Die Senkung der Konzentration von HNO₃ in Oleum erfolgt mit Dihydraziniumsulfatlösung.

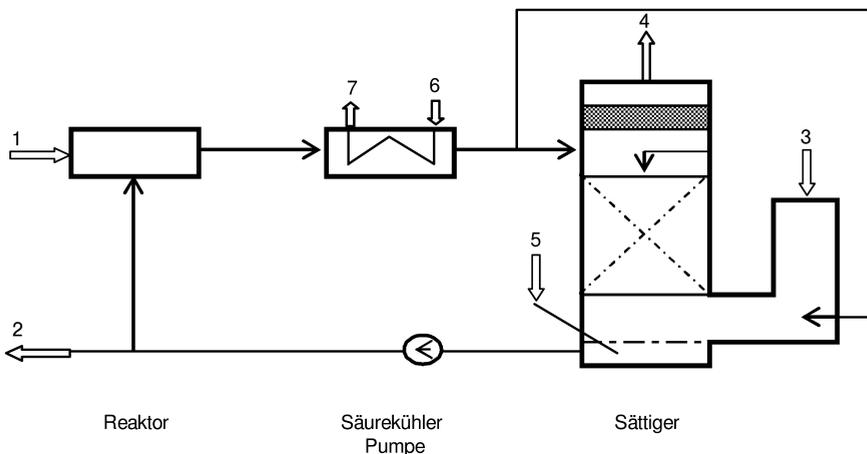


Abb. 4.37 NO_x-Entfernung nach Lurgi

1 Nitrosylschwefelsäure, 2 NO_x-freie Säure, 3 SO₂-Gas vom Trockner, 4 SO₂-Gas zum Trockner, 5 Prozesswasser, 6, 7 Kühlwasser

4.4.3

Dampfteil

Die Reaktionen in den einzelnen Prozessstufen einer Schwefelsäureanlage sind exotherm. Bis 60% der gesamten frei werdenden Wärme steht auf hohem Temperaturniveau zur Verfügung und wird deshalb weitestgehend zur Dampferzeugung genutzt. Je nach Werksnetz wird Heißdampf mit Drücken zwischen 40 und 80 bar sowie zwischen 360 und 450 °C erzeugt. Der Dampf wird zu Heizzwecken, überwiegend aber in Kondensations- oder Gegendruckturbinen zur Stromerzeugung sowie zum Antrieb von Verdichtern eingesetzt. Die Dampferzeugung einer Schwefelsäureanlage besteht hauptsächlich aus folgenden Ausrüstungen: der Speisewasseraufbereitung, der Speisewasservorwärmung mit Entgasung, dem Economiser, dem Dampfkessel, dem Überhitzer und der Turbine (s. Abb. 4.38).

In Schwefelsäureanlagen mit Schwefelverbrennung werden bis 1,3 t Dampf je Tonne 100% H_2SO_4 erzeugt und in metallurgischen Anlagen mit Röstung bis ca. 1,15 t Dampf je Tonne 100% H_2SO_4 , jeweils bei Einsatz von atmosphärischer Luft ohne O_2 -Anreicherung.

4.4.3.1 Speisewasservorwärmung

Das meist in einer zentralen Anlage eines Werkes aufbereitete Kesselspeisewasser gelangt zusammen mit dem aus den Turbinen zurückgeführten Kondensat in den Speisewasserbehälter. Vor Eintritt in den Speisewasserbehälter wird das im Kesselspeisewasser gelöste Gas in einem Entgaser desorbiert. Der Entgaser ist ein auf dem Speisewasserbehälter montierter, stehender Behälter mit Umlenklechen. Das Wasser wird im Kopf der Kolonne eingetraget und Niederdruckdampf wird von unten eingeblasen. Das herabrieselnde Wasser wird dabei auf ca. 105 °C aufgeheizt und entgast. Das Gas gelangt aus dem Kopf der praktisch drucklos arbeitenden Kolonne in die Atmosphäre. Das entgaste Speisewasser wird aus dem Speisewasserbehälter mittels mehrstufiger Hochdruckpumpen zur Kesselanlage gefördert.

4.4.3.2 Dampfkessel

Bei den Dampfkesseln (Abhitzekeesseln) wird grundsätzlich zwischen zwei Kesseltypen unterschieden, den *Wasserrohrkesseln*, bei denen das Gas um die Rohre oder Rohrbündel und das Wasser und der Dampf in den Rohren strömt, sowie den *Rauchrohrkesseln* (s. Abb. 4.39), bei denen das Gas durch die Rohre strömt. Metallurgische Anlagen und Spaltanlagen sind wegen der besseren Reinigungsmöglichkeit und einfacheren Reparatur ausschließlich mit Wasserrohrkesseln ausgerüstet, während Schwefelverbrennungsanlagen vorwiegend Rauchrohrkessel enthalten. Die Wasserrohrkessel werden mit Zwangsumlauf und mit Naturumlauf gebaut, während die Rauchgaskessel Naturumlaufkessel sind.

Das in einem Economiser auf annähernd Sattdampf Temperatur aufgeheizte Speisewasser gelangt in eine oberhalb des Kessels angeordnete Dampftrammel und strömt von dort zum Boden des Rauchrohrkessels bzw. zum unteren Sammler des Wasserrohrkessels. Im Rauchrohrkessel bzw. in den Rohren des Wasserrohrkessels steigt das Wasser-/Dampfgemisch nach oben und der Dampf, Sattdampf entspre-

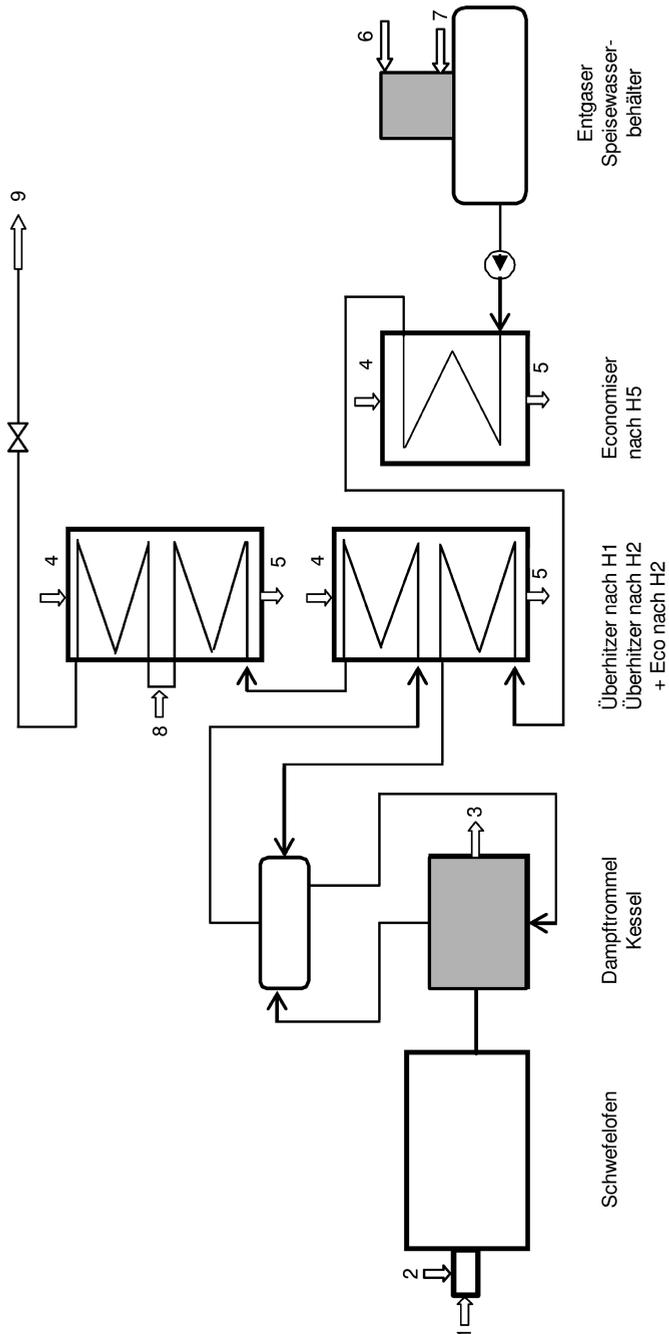


Abb. 4.38 Dampfkesselanlage einer S-Verbrennung

1 Schwefel, 2 Luft, 3 SO_2 -Gas, 4 SO_2/SO_2 -Gas ein, 5 SO_2/SO_2 -Gas aus, 6 Speisewasser, 7 Niederdruckdampf, 8 Einspritzkühlung, 9 Hochdruckdampf-Produktion

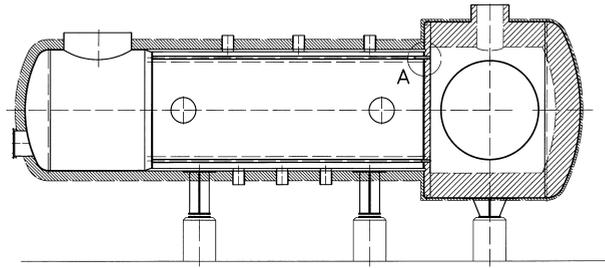


Abb. 4.39 Schnittbild Rauchrohrkessel (Bertsch)

chend dem Betriebsdruck, gelangt in die Dampftrammel. Der Satttdampf wird einem Überhitzer zugeführt.

Zur Wärmeabfuhr zwischen zwei Horden einer Schwefelsäureanlage werden je nach Kesselkonzept ebenfalls Verdampfer eingesetzt, die wasser- und dampfseitig parallel zum größeren Kessel der Schwefelverbrennung oder Röstanlage geschaltet sind. Diese Verdampfer sind ausschließlich Rauchrohrkessel.

Während metallurgische Anlagen und Spaltanlagen mit nahezu konstanter Leistung gefahren werden und die Kesselaustrittstemperatur zwischen z.B. 350 und 400 °C variieren darf, muss die Kesselaustrittstemperatur in Schwefelverbrennungsanlagen unabhängig von der Leistung konstant bei z.B. 420 °C gehalten werden. Damit die Temperatur bei Laständerung reguliert werden kann, erhalten die Kessel eine gasseitige Umgehung.

4.4.3.3 Economiser

Das zum Dampfkessel, bzw. zur Dampftrammel, geförderte Wasser wird in einem Economiser auf annähernd Satttdampftemperatur erwärmt, wobei schon eine geringe Verdampfung (Vorverdampfung) eintreten kann. Der Apparat dient der Energierückgewinnung auf das Dampf-Hochdruckniveau. Der Economiser wird in einer Schwefelsäureanlage möglichst innerhalb der Kontaktgruppe installiert. Bei der Schwefelverbrennung liegt er in einem Bereich, der eine niedrige Gasaustrittstemperatur erfordert, wie z.B. der Gasstrom nach der letzten Horde (ca. 390 °C) zum Endabsorber (ca. 170 °C). Economiser bestehen aus Rippenrohrbündeln (im kälteren Bereich oft aus Gussrippenrohren), die je nach Betriebsdruck in einem zylindrischen oder eckigen Behälter installiert sind.

4.4.3.4 Überhitzer

Der im Dampfkessel erzeugte Satttdampf muss vor Abgabe in das Werksnetz und vor Einsatz in einer Turbine überhitzt werden, weil andernfalls mit der Entspannung und Energieübertragung sofort das Nassdampfgebiet erreicht wird und die dabei entstehenden Tröpfchen die Turbinenschaufeln erodieren und zerstören. In der Schwefelsäureanlage auf Basis Schwefelverbrennung und bei Betrieb mit hochkonzentrierten metallurgischen Gasen werden Überhitzer zwischen den Horden 1 und 2 eingebaut. Der Überhitzer besteht aus einem zylindrischen Apparat mit dem vom

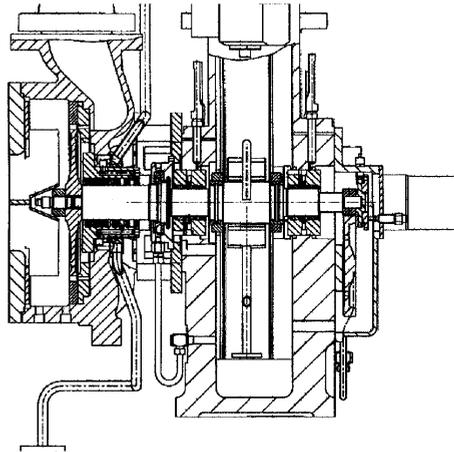


Abb. 4.40 Schnittbild Turbine für Verdichterantrieb

Dampf durchströmten Rohrpaket. Die Werkstoffauswahl erfolgt so, dass der Überhitzer auch bei maximaler Gastemperatur ohne Dampfdurchsatz keinen Schaden erleidet.

4.4.3.5 Dampfturbine

Dampfturbinen für den Antrieb eines Luft- oder Gasverdichters in Schwefelsäureanlagen sind vorwiegend einstufige Gegendruckmaschinen mit akzeptablem Wirkungsgrad (Abb. 4.40). Der austretende Niederdruckdampf ist leicht überhitzt. Der Dampfdruck wird nach den betrieblichen Gegebenheiten festgelegt.

Dampfturbinen für die Erzeugung von elektrischer Energie sind meist mehrstufige Kondensationsturbinen mit möglichst hohem Wirkungsgrad. Sofern Niederdruckdampf für Heizzwecke benötigt wird, kann die Dampfmenge vor der Turbine abgenommen und auf den gewünschten Druck entspannt werden, oder die Turbine wird mit einer Entnahmestufe im niederen Druckbereich ausgeführt.

4.5

Energiegewinnung im Schwefelsäureprozess

Die optimale Gewinnung und Nutzung der im Prozess freigesetzten und zugeführten Energie ist eine besonders wichtige Aufgabe für den Anlagenbauer und Betreiber einer Schwefelsäureanlage. Zur Lösung werden aufwändige Rechenmodelle auf thermodynamischer Basis angewendet. Die Aufgabe wird dadurch erschwert, dass es sich um dynamische Prozesse mit Verknüpfungen durch Apparate, z. B. Dampfüberhitzer und Prozessgaskühler, handelt. Zur Beurteilung des günstigsten Energiepfades dient die Pinch – Point Methode (siehe 3 Prozessanalyse, Bd. 2, Abschnitt 11.1).

4.5.1

Gesamtprozess

In Schwefelsäureanlagen werden in den einzelnen Reaktionsstufen erhebliche Energiemengen auf verschiedenen Temperaturniveaus frei. Dies lässt sich mit einem Sankey-Diagramm wie in Abbildung 4.41 sehr gut darstellen. Für eine Schwefelsäureanlage auf der Basis von Schwefelverbrennung gibt es folgende Stufen: Luft-trocknung, Schwefelverbrennung, Reaktion des SO_2 zu SO_3 im Kontaktkessel, Oleum- bzw. Säurebildung in der Oleumabsorption, Zwischenabsorption, Endabsorption. Auf der Basis von Erzröstung und Säurespaltung ergibt sich: Röst- bzw. Spaltanlage, Gastrocknung, Reaktion im Kontaktkessel, Oleumabsorption, Zwischenabsorption, Endabsorption.

Für eine 1000 tato H_2SO_4 -Anlage stehen pro Stunde bei der Schwefelverbrennung aus Ofen und Kontaktgruppe ca. 34 MW als verwertbare Energie auf hohem Temperaturniveau zur Verfügung und aus der Trocknung und Absorption bis zu 33 MW. Die Energie im Endgas und der Produktion können nicht sinnvoll genutzt werden. Ferner sind noch die Wärmeverluste abhängig von den abstrahlenden Oberflächen in der Anlage zu berücksichtigen. In einer Säurespaltanlage stehen nach dem Ofen ca. 22 MW zur Verfügung, während im Gastteil der Schwefelsäureanlage die Energie komplett zur Gasaufheizung eingesetzt wird. Im Schwefelsäureteil sind dies bis zu 28 MW. Bei metallurgischen Anlagen und hohen SO_2 -Konzentrationen ist auch überschüssige Energie innerhalb der Kontaktgruppe für Dampf verwertbar. Im Säurebereich liegt die Energie ebenfalls in der Größenordnung bis zu 34 MW.

Die Energie aus Röstung, Spaltung, Schwefelverbrennung und Kontaktgruppe wird zur Erzeugung von überhitzten Dampf mit Drücken zwischen 40 und 80 bar

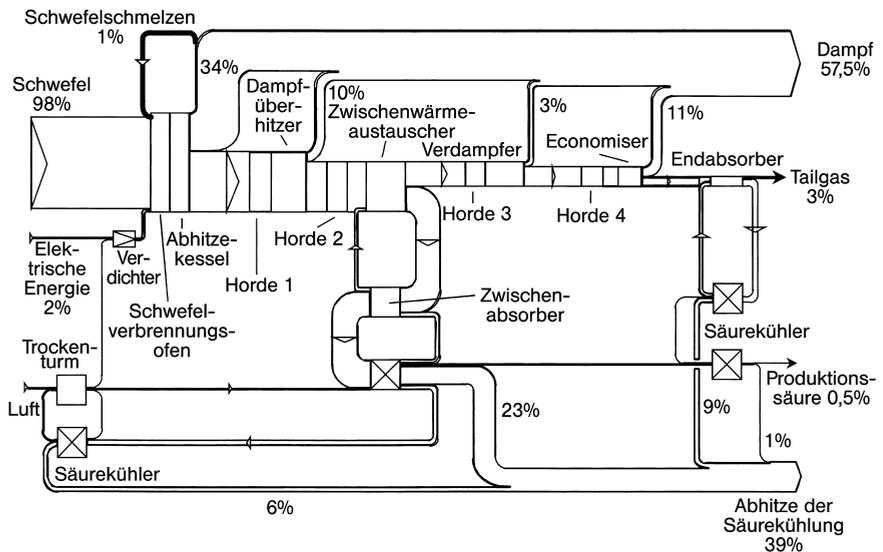


Abb. 4.41 Sankey-Diagramm für eine Schwefelverbrennungsanlage

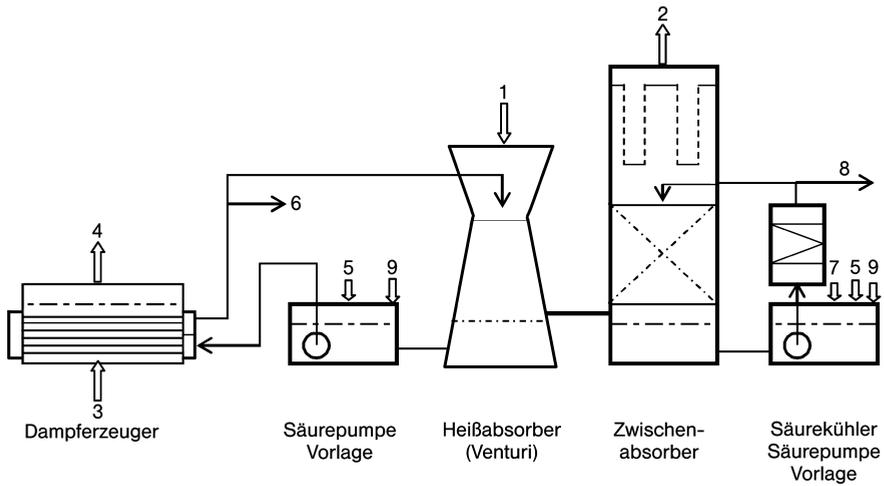


Abb. 4.42 Niederdruckdampferzeugung in der Zwischenabsorption nach Lurgi (Heros)

1 SO_2/SO_3 -Gas vom Kontakt, 2 SO_2 -Gas zum Kontakt, 3 Speisewasser, 4 Niederdruckdampf (7 bar),
5 Säure vom Trockner, 6 Säure zum Zwischenabsorber, 7 Säure vom Heißabsorber, 8 Säure zum
Trockner, Endabsorber, 9 Prozesswasser

genutzt, der zur Stromerzeugung Kondensations- oder Gegendruckturbinen antreibt. Im Säurebereich wird meist nur ein Teil der Wärme aus der Zwischenabsorption zur Produktion von Niederdruckdampf bis 10 bar genutzt (Abb. 4.42 und 4.43).

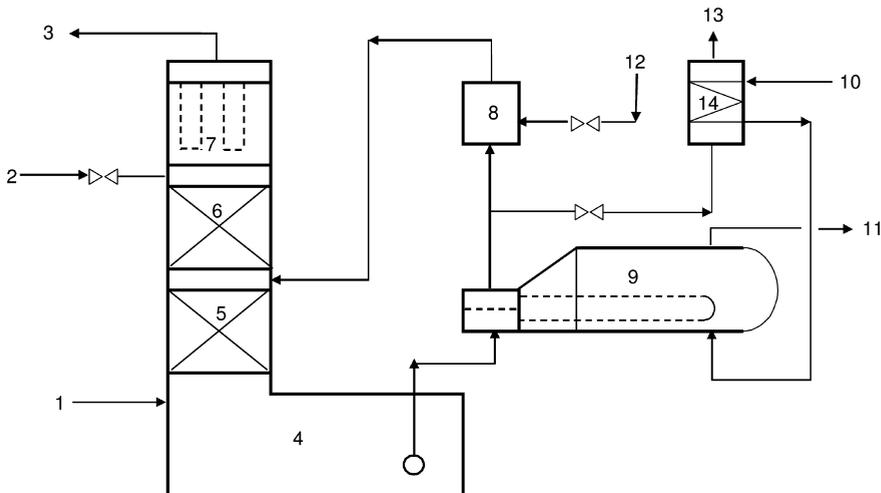


Abb. 4.43 Niederdruckdampferzeugung in der Zwischenabsorption nach Monsanto (HRS) [39]

1 SO_2/SO_3 -Gas vom Kontakt, 2 Säure vom Endabsorber, 3 SO_2 -Gas zum Kontakt, 4 Pumpvorlage mit Pumpe, 5 Heißabsorber, 6 Kaltabsorber, 7 Nebelabscheider, 8 Verdüner, HRS-Dampfkessel (204 °C),
10 Kesselspeisewasser, 11 Niederdruckdampf (10,3 bar), 12 Verdünnungswasser, 13 Säure zur End-
absorbervorlage, HRS-Wasser, Erhitzer

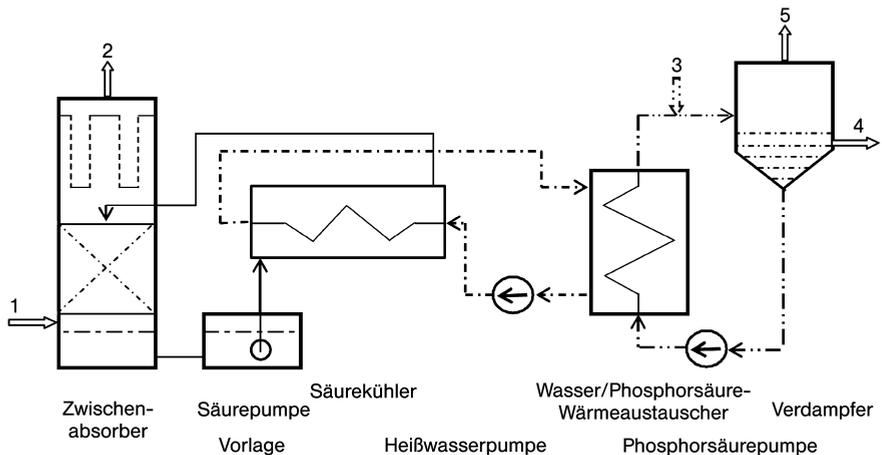


Abb. 4.44 Heißwassererzeugung für die Phosphorsäureeindampfung
 1 SO_2/SO_3 -Gas, 2 SO_2 -Gas, 3 Phosphorsäureeinspeisung, 4 Phosphorsäureproduktion, 5 Brüden

Lurgi baut die Verdampfer für die Säurekonzentrationen zwischen 98,5 und 99% H_2SO_4 aus entsprechend geeigneten Sonderwerkstoffen, während Monsanto in einem engen Konzentrationsbereich von 99,3 bis 99,7% H_2SO_4 bestimmte Edelstähle, z. B. AISI 310M, als Werkstoffe empfiehlt. Bayer hat 20 Jahre lang eine Anlage betrieben, deren Niederdruckdampf zur Eindampfung von Dünnsäuren verwendet wurde.

Weitere bekannte Nutzungsmöglichkeiten der gesamten Wärme aus dem Säureteil sind für die Heißwasserbereitung, zur Phosphorsäureeindampfung (Abb. 4.44), zu Trocknungszwecken, Beheizung von Werkstätten, Büros und Stadtgebieten sowie für die Gewächshausbeheizung.

Eine Weiterführung der Energiegewinnung stellt der Monarch-Prozess von Monsanto dar (Abb. 4.22), der das Heat-Recovery System (HRS) mit einem Nass-Kontaktprozess koppelt. Dabei wird noch zusätzlich neben der Absorptionswärme die Kondensationswärme genutzt. Die Anlage besitzt daher keinen Trockner.

4.5.2

Energiebetrachtung bei der Kontaktierung

In einer beispielhaften Energieberechnung je Prozessschritt wird für zwei unterschiedliche SO_2 -Konzentrationen von 5% für die Einfachabsorption bzw. 11% für die Doppelabsorption der technische Sachverhalt erläutert. Das eintretende trockene SO_2 -Gas ist ca. 20 °C kalt. Als Endprodukt ist Schwefelsäure von 98,0% und 25 °C definiert. Die Energiewerte (+ Einsatz, – Entnahme) werden in MJ pro Tonne 100%ige H_2SO_4 angegeben. Die Temperatur von ca. 180 °C ist der Kondensationspunkt des Gases. In neueren Technologien wird Energie bis 120 °C zurückgewonnen.

Drei Fälle sind berechnet (Tabelle 4.3):

- 11% SO₂ Doppelkontakt (2 + 2 Horden)
- 11% SO₂ Doppelkontakt (2 + 2 Horden + Wärmerückgewinnung in der Zwischenabsorption)
- 5% SO₂ Einfachkontakt (4 Horden)

4.6

Abgasreinigung

Nach der TA-Luft werden hohe Anforderungen bezüglich des SO₂-Umsatzes und des Restgehaltes an SO₃/H₂SO₄ an das aus der Schwefelsäureanlage in die Atmosphäre abgegebene Abgas oder Endgas gestellt. Der größte Teil der Gase aus Schwefelverbrennung, Erzröst- und Säurespaltanlagen enthält ausreichend hohe SO₂-Konzentrationen und kann in einer Doppelkatalyseanlage verarbeitet werden. Durch eine fünfte Kontakthorde (Schaltung 3 + 2 Horden), Verwendung von cäsiumhaltigen Katalysatoren, Kerzenfiltern im Gasaustritt der Absorber oder auch Wäscher können die Emissionswerte auch unter schwierigen Betriebsbedingungen sicher eingehalten werden. Der Standard für Doppelkontaktanlagen mit Schwefelverbrennung ist ein 2+2-Hordenkontakt.

Die Verarbeitung von sehr gering SO₂-haltigen Gasen aus Sinteranlagen ist vielfach nur mit einer Einfachkatalyse gefolgt von einer Endgaswäsche möglich. Hier bieten sich alkalische Wäschen mit z. B. NaOH, NH₃, Kalkmilch oder Magnesiumhydroxid an. In kleinen Düngemittelfabriken findet man eventuell noch alte Einfachkatalyseanlagen, sogar mit Schwefelverbrennung. Diese wurden gezielt mit Endgaswäschen ausgerüstet, weil die anfallende Sulfit-/Sulfatlösung in der Düngemittelproduktion eingesetzt werden kann.

Mit dem von Lurgi und Südchemie entwickelten *Peracidox-Verfahren* (Abb. 4.45) können SO₂-Gehalte im Endgas von weniger als 100 mg SO₂ pro Normkubikmeter erreicht werden. Der Peracidox-Wäscher wird mit ca. 50% H₂SO₄ berieselt. Das mit dem Endgas eingetragene SO₂ reagiert mit dem in 50%iger Lösung eingedüsten H₂O₂ in der Flüssigphase zu Schwefelsäure:



Das Peracidox-Verfahren bietet gegenüber den anderen Endgaswäschen den Vorteil, dass als Produkt eine reine, dünne Schwefelsäure anfällt, die im Absorber als Prozesswasser genutzt wird.

Eine erprobte Endgasreinigung zur SO₂-Minderung ist das *Sulfacid-Verfahren*, das mit Aktivkohle arbeitet [17]. Hierbei wird das Adsorbens kontinuierlich im Festbett regeneriert, indem die beladene Aktivkohle mit Wasser besprüht und die verdünnte Schwefelsäure (10–20%) dem Adsorber am Sumpf entnommen wird. Da die Qualität der Schwefelsäure stark von anderen Abgasinhaltsstoffen abhängt, die unter Umständen ebenfalls ad- oder absorbiert werden, wird das Verfahren meist für Abgase eingesetzt, die möglichst wenige NebenkompONENTEN enthalten. Die Fa. Kerr-McGee betreibt insgesamt sieben Aktivkohlereaktoren zur Abluftbehandlung, mit denen die Forderung der TA-Luft von < 0,5 g SO₂ pro Kubikmeter eingehalten werden.

Tab. 4.3 Energiebetrachtungen bei der Kontaktierung

	theoret. Umsatz %	MJ/t H ₂ SO ₄	Energiestatus	Energieniveau
A				
11 % SO₂ Doppelkontakt (2 + 2)				
Gaseintritt 80 °C → 430 °C		992	wiedergewinnbar	Wärmetauscher
Horde 1 430 °C → 582 °C → 430 °C	48,80	-471	wiedergewinnbar	HP Dampf
Horde 2 430 °C → 520 °C → 180 °C	77,60	-1018	wiedergewinnbar	HP Dampf
Zwischenabsorption 180 °C → 80 °C		-1190	verloren	Kühlung mit Wasser/Luft
Nach Zwischenabsorption 80 °C → 430 °C		847	wiedergewinnbar	Wärmetauscher
Horde 3 430 °C → 457 °C → 430 °C	99,61	-195	wiedergewinnbar	HP Dampf
Horde 4 430 °C → 436 °C → 180 °C	99,78	-629	wiedergewinnbar	HP Dampf
Endabsorption 180 °C → 80 °C		-635	verloren	Kühlung mit Wasser/Luft
Schwefelsäure 25 °C/98%		-96	verloren	Kühlung mit Wasser
Gesamtprozess:		-475	wiedergewinnbar	Wärmetauscher
		-1921	verloren	Kühlung
B				
11 % SO₂ Doppelkontakt (2 + 2 + Wärmerückgewinnung in der Zwischenabsorption)				
Gaseingang 80 °C → 430 °C		992	wiedergewinnbar	Wärmetauscher
Horde 1 430 °C → 582 °C → 430 °C	48,80	-471	wiedergewinnbar	HP Dampf
Horde 2 430 °C → 520 °C → 180 °C	77,60	-1018	wiedergewinnbar	HP Dampf
Zwischenabsorption 180 °C		-673	wiedergewinnbar	LP Dampf
nach Zwischenabsorption 180 °C → 430 °C		610	wiedergewinnbar	Wärmetauscher
Horde 3 430 °C → 457 °C → 430 °C	99,61	-195	wiedergewinnbar	HP Dampf
Horde 4 430 °C → 436 °C → 180 °C	99,78	-629	wiedergewinnbar	HP Dampf
Endabsorption 180 °C → 80 °C		-901	verloren	Kühlung mit Wasser/Luft
Schwefelsäure 25 °C/98%		-96	verloren	Kühlung mit Wasser
Gesamtprozess:		-1384	wiedergewinnbar	als HP-Dampf
		-997	verloren	durch Kühlung

Tab. 4.3 Fortsetzung

	theoret. Umsatz %	MJ/t H ₂ SO ₄	Energiestatus	Energieniveau
C				
5 % SO₂ Einfachkontakt (4 Horden)				
Gaseingang 80 °C → 430 °C		2119	wiedergewinnbar	Wärmetauscher
Horde 1 430 °C → 538 °C → 430 °C	72,91	-704	wiedergewinnbar	HP Dampf
Horde 2 430 °C → 461 °C → 430 °C	93,52	-199	wiedergewinnbar	HP Dampf
Horde 3 430 °C → 437 °C → 430 °C	98,24	-46	wiedergewinnbar	HP Dampf
Horde 4 430 °C → 431 °C → 180 °C	98,88	-1574	wiedergewinnbar	HP Dampf
Endabsorption 180 °C → 80 °C		-777	verloren	Kühlung mit Wasser/Luft
Schwefelsäure 25 °C/98 %		-96	verloren	Kühlung mit Wasser
Gesamtprozess:		-404	wiedergewinnbar	als HP Dampf
		-873	verloren	durch Kühlung

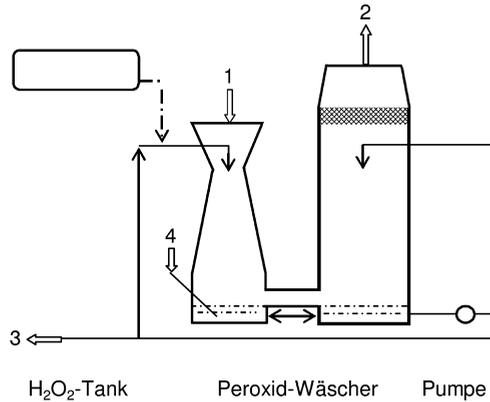


Abb. 4.45 Peracidox-Anlage nach Lurgi/Süd Chemie
1 Gas vom Absorber, 2 Abgas zum Kamin, 3 Säure zum Absorber, 4 Prozesswasser

Eine Verringerung des spezifischen Abgasvolumens aus der Glühung ist durch die Rückführung des Abgases als Sekundärluft möglich. Die Waschflüssigkeiten aus der Abgasbehandlung können wieder in den Prozess zurückgeführt werden. Alternativ werden die Waschflüssigkeiten nach Neutralisation dem Abwasser zugegeben.

4.7

Verfahrensdarstellung einer Anlage mit Schwefelverbrennung und Doppelkatalyse

Die Schwefelsäureanlage mit Schwefelverbrennung ist eine Heißgasanlage. Abbildung 4.46 zeigt eine Doppelkatalyseanlage mit Fünf-Horden-Kontakt. Der flüssige Schwefel wird aus einer Vorlage zum Brenner des Schwefelofens gepumpt. Die zur Verbrennung des Schwefels erforderliche trockene atmosphärische Luft wird von einem Verdichter durch einen mit Schwefelsäure berieselten Trockenturm gesaugt und zum Ofen gefördert. Die Schwefelmenge wird entsprechend der Anlagenleistung dosiert und die Luftmenge so geregelt, dass ein Gas mit 10 bis 12 % Volumenanteil SO_2 entsteht. Das 950 bis 1200 °C heiße SO_2 -Gas wird nach dem Schwefelofen in einem Abhitzekegel auf die erforderliche Temperatur vor Horde 1 des Kontaktkessels gekühlt. Am Katalysator werden ca. 65 % des SO_2 zu SO_3 umgesetzt. Die 600 bis 620 °C heißen SO_2/SO_3 -Gase durchströmen anschließend den Überhitzer, um für den Eintritt in Horde 2 auf z. B. 430 °C gekühlt zu werden. Nach Horde 2 ist ein weiterer Überhitzer oder auch ein Verdampfer zur erneuten Gaskühlung für den Eintritt in Horde 3 angeordnet. Das die Horde 3 des Kontaktkessels verlassende SO_2/SO_3 -Gas (SO_2 -Umsatz ca. 95 %) strömt zur Zwischenabsorption, wobei es zunächst im Gegenstrom zu SO_3 -freiem Gas aus der Zwischenabsorption gekühlt wird. Da für die Zwischenabsorption eine Eintrittstemperatur von 170 bis 190 °C angestrebt wird und bei höher konzentrierten SO_2 -Gasen nach dem Zwischenwärmeaustauscher die Temperatur noch mehr als 240 °C betragen kann, wird vor den

Umsatz von über 99,8% zunächst ein Kerzenfilter und gelangt durch den Kamin in die Atmosphäre.

Je Tonne produzierter Schwefelsäure, als 100% H_2SO_4 gerechnet, werden ca. 60 kW elektrische Leistung und ca. 50 m³ Kühlwasser verbraucht sowie ca. 1,3 t Dampf mit > 40 bar erzeugt. Bei Nutzung der Abwärme in der Zwischenabsorption können noch zusätzlich 0,5 t Dampf mit 7 bar gewonnen werden, bei gleichzeitiger Minderung des Kühlwasserbedarfs.

4.8

Verfahrensdarstellung einer Anlage mit Erzröstung und Doppelkatalyse

Der prinzipielle Aufbau von Schwefelsäureanlagen nach dem Verfahren der Doppelkatalyse für Gase aus metallurgischen Anlagen (Röstung von Zink-, Blei, Eisen- und Kupfererzen, sowie Schmelzöfen, Abb. 4.47) und aus Spaltanlagen (Schwefelsäure und Sulfate) ist ähnlich. Unterscheidungen ergeben sich im Wesentlichen durch die SO_2 -Konzentration im zugeführten gereinigten und gekühlten Gas. Diese kann zwischen 5,0 und 14,0% Volumenanteil SO_2 , aber auch weit darüber liegen. Für alle diese Gase handelt es sich bei der Schwefelsäureanlage um eine Kaltgasanlage. Abbildung 4.47 zeigt eine typische Doppelkatalyseanlage mit Fünf-Horden-Kontakt zur Verarbeitung von metallurgischen Gasen für SO_2 -Konzentrationen zwischen 5,5 und 11% Volumenanteil SO_2 . Das entstaubte, gewaschene und gekühlte SO_2 -Gas und die für das geforderte O_2/SO_2 -Verhältnis erforderliche Luft wird von einem SO_2 -Gasverdichter durch einen mit ca. 96%iger Schwefelsäure berieselten Trockner angesaugt und zur Kontaktanlage gefördert. Die Kühlung des SO_2 -Gases in der Gasreinigung muss der Wasserbilanz der Schwefelsäureanlage angepasst werden, wobei eine Kühlung unter 27 °C wegen der erforderlichen Gasfeuchte in den Nass-Elektrofiltern vermieden werden sollte, und eine Gastemperatur wesentlich über 50 °C weder in der Gasreinigung noch im Trockner erwünscht ist. Nach dem Verdichter wird das Gas zunächst in einem Gaswärmeaustauscher im Gegenstrom zu dem SO_3 -Gas, das auf dem Weg von Horde 5 zum Endabsorber gekühlt wird, aufgeheizt. Die weitere SO_2 -Gasaufheizung auf die vor Horde 1 erforderliche Temperatur erfolgt indirekt im Gegenstrom zu den SO_3 -Gasen von Horde 1 nach 2, von Horde 2 nach 3 und von Horde 4 nach 5. Je nach SO_2 -Konzentration im Eingangsgas, vor allem wenn die Konzentration mehr als 8,5% Volumenanteil beträgt, steht mehr Wärme zur Verfügung als für die Gasaufheizung erforderlich ist. Diese Wärme wird in Economisern oder auch Verdampfern oder Überhitzern für die Dampferzeugung der Gesamtanlage genutzt. Ebenso sind sog. SO_3 -Gaskühler zu finden. Dies sind stehende oder liegende Rohrbündelwärmeaustauscher, in denen die Wärme indirekt von atmosphärischer Luft abgeführt wird. Das SO_3 -Gas aus der Horde 3 gelangt durch den Zwischenwärmeaustauscher zur Zwischenabsorption, in der das gebildete SO_3 von mindestens 98,5%iger Schwefelsäure absorbiert wird. Danach durchströmt es zur Umsetzung des restlichen SO_2 zu SO_3 die Horden 4 und 5. Im Endabsorber wird dieses SO_3 absorbiert und das Abgas durch den Kamin in die Atmosphäre geleitet.

Je Tonne produzierter Schwefelsäure, als 100% H_2SO_4 gerechnet, werden bezogen auf Röstgase mit ca. 8,5% Volumenanteil SO_2 ca. 85 kW elektrische Leistung

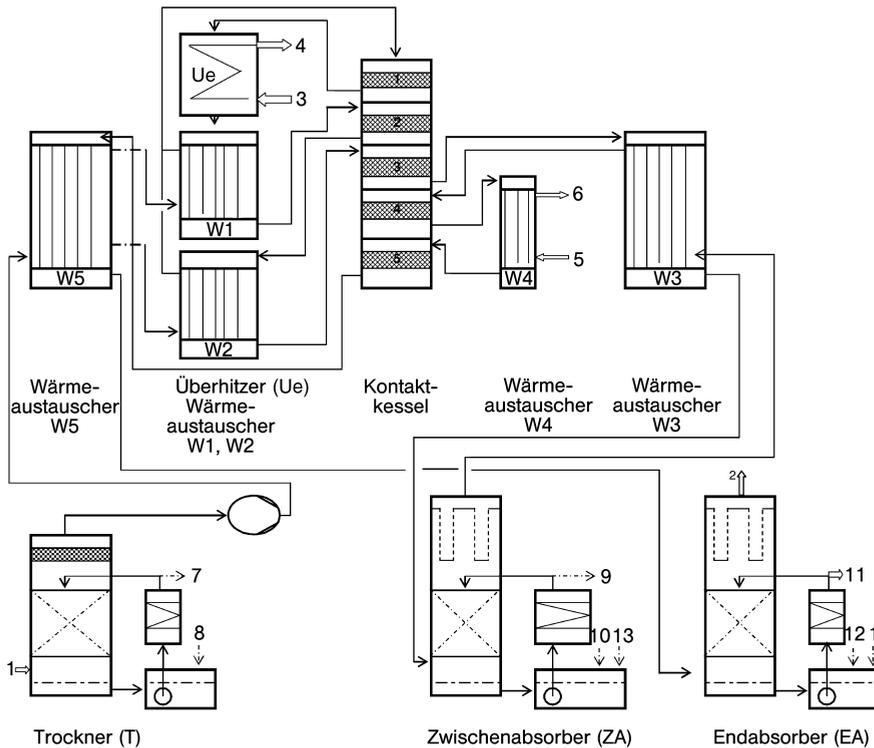


Abb. 4.47 Schema einer Schwefelsäure-Doppelkatalyseanlage für metallurgische Gase mit Fünf-Horden-Kontakt

1 SO₂-Gas aus Gasreinigung, 2 Abgas, 3 Sattedampf zum Überhitzer, 4 überhitzter Dampf, 5 Kühlluft ein, 6 Kühlluft aus, 7 Säure zu ZA, 8 Säure von ZA, 9 Säure zu T, EA, 10 Säure von T, 11 Säureproduktion, 12 Säure von ZA, 13 Prozesswasser

und ca. 60 m³ Kühlwasser verbraucht sowie ca. 1,1 t Dampf mit > 40 bar im Bereich der Röstung erzeugt. Bei Nutzung der Abwärme in der Zwischenabsorption können noch zusätzlich 0,5 t Dampf mit 7 bar gewonnen werden, bei gleichzeitiger Minderung des Kühlwasserbedarfs.

4.9

Verfahrensdarstellung einer Anlage für niedere SO₂-Gehalte mit Einfachkatalyse und Endgaswäsche

Bezüglich der Dimensionierung der Wärmeaustauscher und bei autothermem Betrieb liegt im Dauerbetrieb die Untergrenze für eine Doppelkatalyse bei ca. 5,0 bis 5,5% Volumenanteil SO₂ im Eingangsgas. Für SO₂-Gase mit Konzentrationen zwischen 2,5 und 5,0% Volumenanteil SO₂ ist eine Einfachkatalyseanlage die sinnvollste Lösung, wobei unter ca. 3,5% Volumenanteil SO₂ Fremdwärme zugeführt werden muss. Der SO₂-Umsatz im Kontaktkessel ist allerdings nicht genügend hoch,

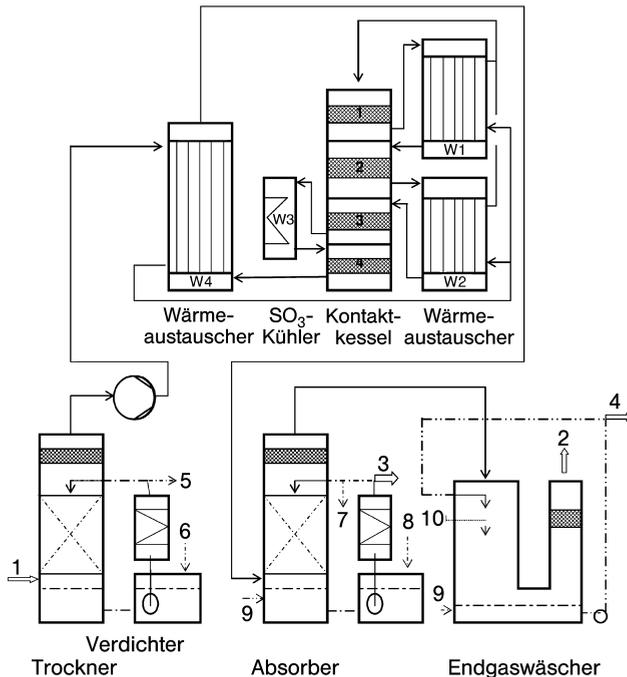


Abb. 4.48 Schema einer Einfachkatalyseanlage mit Endgaswäsche für metallurgische Gase
 1 SO₂-Gas von EGR, 2 Abgas zum Kamin, 3 Säureproduktion, 4 Sulfitlösung, 5 Säure zum Absorber, 6 Säure vom Absorber, 7 Säure zum Trockner, 8 Säure vom Trockner, 9 Prozesswasser, 10 Absorbenslösung

um das Gas aus dem Schwefelsäureabsorber ohne weitere Behandlung in die Atmosphäre leiten zu können. Deshalb wird nach dem Absorber eine Endgaswäsche mit NaOH oder NH₃ installiert. Falls ein großer Bedarf am Produkt des Endgaswäschers, z. B. für den Einsatz in Düngemitteln besteht, kann auch ein Drei-Horden-Kontakt ausreichend sein. Abbildung 4.48 zeigt eine Einfachkatalyse für dünne metallurgische Sintergase mit einem Vier-Horden-Kontakt und Endgaswäsche. Das gereinigte und getrocknete SO₂-Gas wird vom Verdichter durch die nachfolgende Anlage gefördert. Das Gas wird zunächst im Gegenstrom zu SO₃-Gas aus den Horden auf die Temperatur vor Horde 1 erwärmt und gelangt nach der letzten Horde schließlich in den Schwefelsäureabsorber und danach in die Endgaswäsche. Dort wird das im Gas noch enthaltene SO₂ absorbiert.

4.10

Herstellung von Oleum und Schwefeltrioxid

Oleum und besonders Schwefeltrioxid zählen zu den Spezialprodukten der Schwefelsäureerzeugung und sind für viele chemische Prozesse von großer Bedeutung. Während Oleum unter Beachtung aller Sicherheitsvorschriften noch relativ prob-

lemlos mit der Bahn und auf der Straße zum Verbraucher transportiert werden kann, gestaltet sich dies für 100%iges flüssiges SO_3 schwieriger, weshalb dieses direkt beim Verbraucher erzeugt wird.

Die Erzeugung von *Oleum* in den Konzentrationen zwischen 20 und 38% SO_3 erfolgt innerhalb der Absorptionsanlage einer Schwefelsäureanlage. Hierzu wird der Oleumabsorber gasseitig bei Doppelkatalyse dem Zwischenabsorber und bei Einfachkatalyse dem Endabsorber vorgeschaltet. Der Oleumabsorber wird mit Oleum der gegebenen Konzentration berieselt. Das Oleum absorbiert eine SO_3 -Menge entsprechend seinem SO_3 -Dampfdruck und dem SO_3 -Partialdruck im Gas. Zur Regelung der Kreislaufkonzentration wird dem aus dem Absorber ablaufenden Oleum Schwefelsäure aus dem Zwischen- bzw. Endabsorber zugeführt. Der produzierte Oleumanteil wird nach Kühlung zum Lagertank gefördert. Die im Absorber maximal erreichbare Oleum-Konzentration beträgt ca. 38% und ist letztlich abhängig von der SO_3 -Konzentration im Gas.

Um höhere Konzentrationen wie z. B. 65% zu erhalten, muss das im Absorber gewonnene Oleum in einem weiteren Absorber mit SO_3 -Gas aus einer Oleum-Desstillationsanlage konzentriert werden. Nach Abbildung 4.49 wird Oleum (> 32%, möglichst 37 bis 38%) durch einen Vorwärmer zum Verdampfer gepumpt. Im Verdampfer wird das Oleum durch indirekte Wärmezufuhr weiter aufgeheizt und ein Teil des SO_3 ausgedampft. Das aus dem Verdampfer abfließende Oleum mit 24 bis 27% SO_3 kühlt im Vorwärmer ab, indem es indirekt Wärme an das konzentrierte

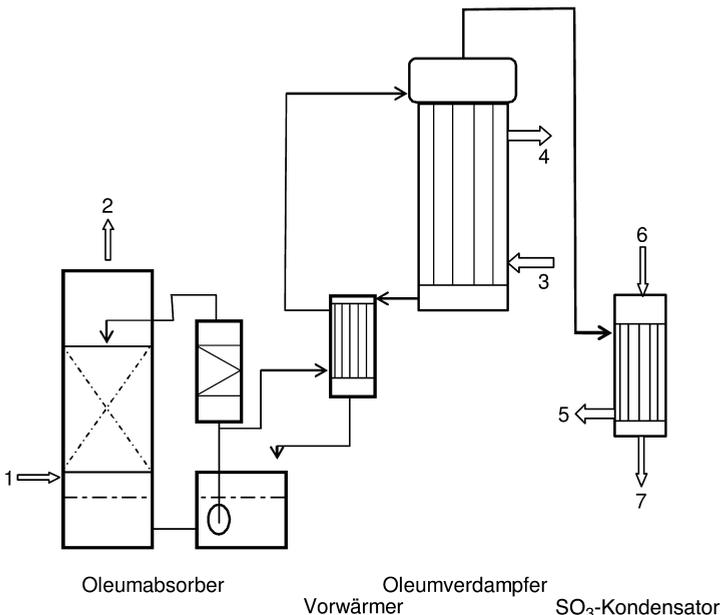


Abb. 4.49 Oleumabsorption und -destillation nach Lurgi

1 SO_3 -Gas ein, 2 SO_3 -Gas aus, 3 Heizgas ein, 4 Heizgas aus, 5 SO_3 flüssig, 6 Kühlmedium ein, 7 Kühlmedium aus

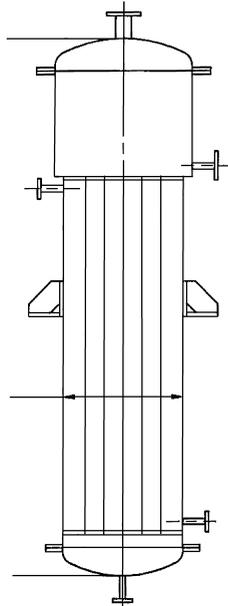


Abb. 4.50 Fallfilmverdampfer

Oleum abgibt, und gelangt in den Absorber zur Konzentrierung zurück. Der SO_3 -Dampf aus dem Verdampfer kann zur Herstellung von z. B. 65%igem Oleum in den Absorber geleitet werden oder wird indirekt mittels Kühlwasser kondensiert. Als Verdampfer haben sich Fallfilmverdampfer aus C-Stahl bewährt (Abb. 4.50), wie sie von Lurgi gebaut werden. Es handelt sich dabei um stehende Rohrstrahlapparate, bei denen das Oleum als Film an den inneren Rohrwänden nach unten in den Sumpf fließt. Die Verdampfer werden mit Reaktionsgas aus der Schwefelsäureanlage oder mit Rauchgas bei 260 bis maximal 300 °C beheizt. Es befinden sich auch andere Verdampfertypen mit Dampfheizung im Einsatz. Der Fallfilmverdampfer bietet eine hohe Sicherheit, da die im Verdampfer befindliche Oleummenge sehr gering ist, und durch die Gasbeheizung bei Leckagen keine unerwünschten Reaktionen auftreten können. Die Vorwärmer sind sowohl Rohrstrahlapparate aus C-Stahl und Edelstahl als auch Spiralwärmeaustauscher aus Edelstahl. Mit Rücksicht auf die Lebensdauer sind die Strömungsgeschwindigkeiten in den Vorwärmern sehr gering. Die Temperatur des verflüssigten SO_3 muss bei ca. 35 °C gehalten werden. Für Transport und längere Lagerung kann SO_3 mit Zusätzen verschiedener Art stabilisiert werden. Es ist zu berücksichtigen, dass bei Stabilisierung ein geringer Teil als Abfall zu entsorgen ist. Wenn nicht stabilisiertes SO_3 einfriert, kann dieses unter Beachtung aller Sicherheitsmaßnahmen durch Erwärmen auf über 70 °C wieder verflüssigt werden oder durch langsame Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure und Rühren mit z. B. trockener Luft aufgelöst und als Schwefelsäure der Schwefelsäureanlage zugeführt werden.

4.11

Schwefelsäurekonzentrierung

Verschiedene chemische Reaktionen, z. B. Nitrierung, Veresterung, Sulfonierung, und Trocknungsprozesse, z. B. von Chlor, Brom, Chlormethan oder Flusssäure, liefern wässrige Schwefelsäuren, die in einem Kreislaufprozess zurückgeführt werden können. Dabei wird Schwefelsäure konzentriert.

Bei Normaldruck bildet das System Schwefelsäure/Wasser bei 98,3% Massenanteil Schwefelsäure ein Maximum-Azeotrop, das bei 338 °C siedet. Die Dampfphase besteht bis 70% Massenanteil weitgehend aus Wasser, erst ab 85% Massenanteil steigt der Schwefelsäuregehalt stark an. Auf Grund der hohen Siedetemperaturen in Verbindung mit höchster Beanspruchung der Werkstoffe ist die Absenkung der Siedetemperaturen durch Anwendung von Unterdruck erforderlich.

Es ergibt sich somit grundsätzlich eine zweistufige Arbeitsweise.

Vorkonzentrierung bis 70% Massenanteil H_2SO_4 (Abb. 4.51)

Schwefelsäuren ab 20% Massenanteil werden in Umlaufverdampfern aus Graphit, meist mehrstufig unter Nutzung der bei der Brüdenkondensation freiwerdenden Energie, bis auf 70% Massenanteil eingedampft. Hierbei ist zu prüfen, ob der Werkstoff Graphit mit der verunreinigten Säure verträglich ist. Die zweite Stufe arbeitet dann bei Unterdruck.

Plinke verwendet mit Glas, Kunststoff oder speziellen Polyestern ausgekleideten Stahl für die Verdampfer und Rohrleitungen. Für kleinere Anlagen kann Glas benutzt werden. Die Wärmetauscher sind aus Tantal, Zirconium, Graphit oder speziellen Edelstählen gefertigt.

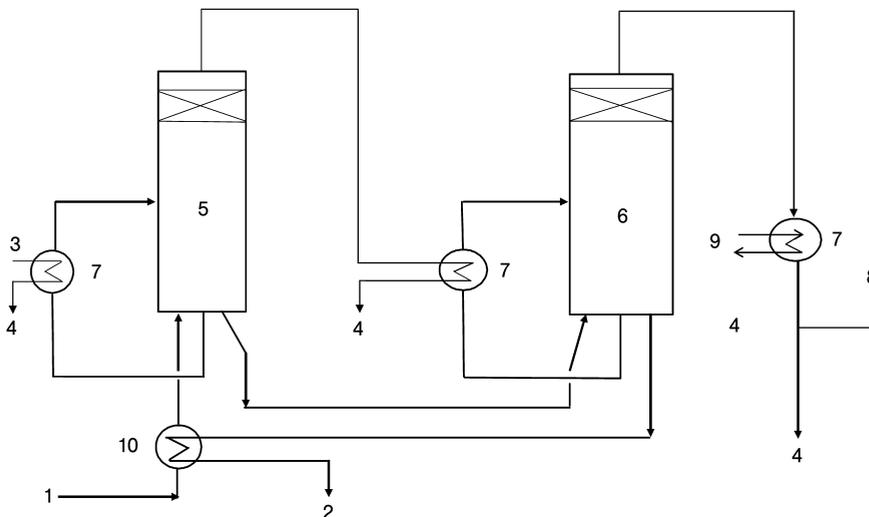


Abb. 4.51 zweistufige Vorkonzentrierung von Schwefelsäure auf 70% nach QVF

1 Schwefelsäure 20%, 2 Schwefelsäure 70%, 3 Hochdruckdampf, 4 Kondensat, 5 Stufe 1, 6 Stufe 2, 7 Umlaufverdampfer, 8 Vakuum, 9 Kühlwasser, 10 Vorwärmer

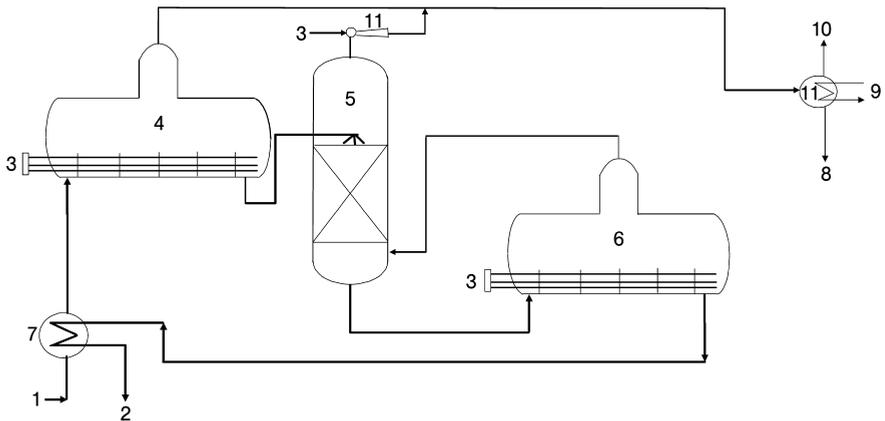


Abb. 4.52 zweistufige Hochkonzentrierung von Schwefelsäure mit Waschkolonne nach QVF
 1 Schwefelsäure > 70%, 2 Schwefelsäure 92%, 3 Hochdruckdampf, 4,6 Verdampfer mit Tantal-Heizer,
 5 Waschkolonne, 7 Wärmetauscher, 8 Kondensat, 9 Kühlwasser, 10 Vakuum, 11 Dampfstrahler

Hochkonzentrierung bis ca. 96% Massenanteil H_2SO_4

QVF Glastechnik liefert Apparate aus Borosilicatglas 3.3 oder Stahlmail mit einem Heizer aus Tantal für Hochdruckdampf als Energielieferant (Abb. 4.52). Der Verdampfer ist als liegendes Gefäß ausgebildet. Die zulaufende, vorgewärmte Säure tritt an einem Ende ein, durchläuft infolge von eingebauten Wehren in Längsrichtung eine Art Kammersystem und wird am anderen Ende mit höherer Konzentration entnommen. Durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit im Bereich der Dampfrohre entstehen keine Beläge. Bei Konzentrationen über 92% Massenanteil muss bei weiter vermindertem Anlagendruck zusätzlich eine Waschkolonne eingesetzt werden, um die Schwefelsäure-Konzentration in den Brüden zu senken. Der Unterdruck wird mit einer Dampfstrahlvakuumpumpe erreicht, um die Brüden auf einen höheren Druck zu verdichten. Der Einsatz eines Kaltwasseraggregates ist auch möglich. Im »heißen Teil« werden keine Pumpen eingesetzt. Als Material für Wärmetauscher ist z. B. Siliciumcarbid erprobt, als Packungsmaterial kommt Durapack aus Borosilicatglas zur Anwendung [40, 41].

Plinke unterteilt den Bereich in zwei Abschnitte: die Mittelkonzentrierung bis 85% bei 150 °C und 8 kPa (Heizmedien: Dampf, Thermoöl) und die Hochkonzentrierung bis 96–98% bei 250 °C (Heizmedium: Thermoöl) in Verbindung mit einer Waschkolonne.

Beim Erhitzen von Schwefelsäure werden organische und anorganische Verbindungen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration und Temperatur thermisch gespalten und oxidiert.

4.12

Einstellung verschiedener Schwefelsäure- und Oleum-Konzentrationen

Für den weitverzweigten Bedarf in der Industrie sind unterschiedliche Schwefelsäure- und Oleum-Konzentrationen erforderlich. Dies sind z. B. Batteriesäure (35 % H_2SO_4), Beizsäuren, 75 % H_2SO_4 für Düngemittelproduktion und Titanaufschluss, 96 % H_2SO_4 (handelsübliche Konzentration) für einen sehr großen Anwendungsbereich, 98,5 % H_2SO_4 , ca. 100 % H_2SO_4 für Acrylherstellung, 20 bis 25 %iges Oleum, 30 bis 38 %iges Oleum, 65 %iges Oleum und 100 % SO_3 . Während 96 % H_2SO_4 , 98,5 % H_2SO_4 und 20 bis 38 % Oleum in der Schwefelsäureanlage produziert, aus dieser direkt entnommen und in den Handel gebracht werden, müssen alle anderen Konzentrationen bei dem Betreiber der Schwefelsäureanlage oder beim Verbraucher durch Verdünnen mit Wasser, Mischen von Oleum und Schwefelsäure oder durch Destillation von Oleum gewonnen werden.

Zur Verdünnung von 96 %iger Schwefelsäure auf eine bestimmte darunter liegende Konzentration werden in einen Kreislauf dieser Konzentration die entsprechenden Säure und Prozesswassermengen zudosiert. Nach intensivem Mischen wird die gesamte Säuremenge gekühlt und läuft in einen Sammelbehälter, an den die Kreislaufpumpe angeschlossen ist. Auf der Druckseite der Pumpe wird der Produktionsanteil entnommen. Um 100 % H_2SO_4 zu erzeugen, werden 98,5 % Säure mit z. B. 25 % Oleum in gleicher Weise gemischt wie Säure und Wasser bei der Verdünnung. Wichtig bei den Systemen sind die Auswahl eines effektiven Mischers und der Einsatz geeigneter Werkstoffe, wie Graphit und PTFE für dünne Säuren, Edelstahl und PTFE für Monohydrat. Je nach Ausrüstung der Schwefelsäureanlage wird Batteriesäure in einer kleinen Einheit als 96 %ige, chemisch reine Säure produziert und diese, wie beschrieben, mit reinem Prozesswasser verdünnt.

Oleum mit 65 % SO_3 lässt sich nur auf dem Umweg über eine Oleumdestillation herstellen. Hierzu wird ein Absorber mit einem Oleumkreislauf von 65 % SO_3 beriebelt und 100 %iges SO_3 -Gas aus einer Oleumdestillation eingeleitet. Zur Regulierung der Kreislaufkonzentration wird Oleum aus der Absorption (möglichst > 32 % SO_3) zudosiert. Die Produktion wird nach dem Kreislaufkühler abgegeben.

4.13

Lagerung und Transport von Schwefelsäure und Oleum

Für den Bau von Lagertanks für Schwefelsäure und Oleum sind in Deutschland keine speziellen technischen Regeln festgelegt. Eine Orientierung geben die Vorschriften der NACE [42]. Die Eignungsfeststellung nach WHG für gefährliche Stoffe garantiert eine Überprüfung der baulichen Situation und die zu treffenden Maßnahmen. Schwefelsäure sollte in ausreichend dimensionierten Auffangwannen bzw. in Doppelwandtanks, Oleum in Doppelwandtanks gelagert werden. Ein Oleumtank muss über eine Belüftungseinrichtung mit SO_3 -Absorber verfügen. Abfülleinrichtungen werden nach WHG eignungsfestgestellt. Die Abfüllung sollte mengenüberwacht durchgeführt werden. Die verdrängte Atmosphäre wird bei

Oleum gependelt. Tankleckagen mit Schwefelsäure und Oleum sind in den USA bekannt geworden.

Für den Transport werden Fass, Kleinbehälter, Kanister, ISO-Container, LKW, Bahnkesselwagen oder Schiff benutzt. Für alle Behältnisse gibt es Technische Vorschriften bzw. Regelungen oder Eignungsnachweise für Schwefelsäure oder Oleum. Der wichtigste Gefahrenschwerpunkt ist der Transport der Produkte Oleum und Schwefelsäure. Grundsätzlich sollten beim Transport unter Einbeziehung des Verkehrs folgende Regeln beachtet werden:

- Wahl des sichersten Behältnisses,
- Ausführliche Kontrolle des Gefahrstofftransportes (z. B. Ladebeauftragter),
- Wahl des sichersten Transportweges.

Störfälle beim Transport von Schwefelsäure/Oleum sind in Deutschland bisher nicht bekannt geworden.

4.14

Werkstoffe

Der Einsatz geeigneter Werkstoffe spielt in der Schwefelsäuretechnologie für den sicheren und kontinuierlichen Betrieb eine wesentliche Rolle. Zu berücksichtigen sind für die Werkstoffauswahl: die Zusammensetzung und Verunreinigung der Rohstoffe, die Zusammensetzung und Temperatur der SO_2 - und SO_3 -Gase, die Temperatur und Konzentration von Schwefelsäure und Oleum, sowie die Hilfsmedien Prozesswasser, Kühlwasser und Dampf.

Anlagenbauer, Anlagenbetreiber und Werkstoffhersteller sind ständig bemüht, unabhängig voneinander oder in Kooperation geeignete Werkstoffe für die einzelnen Bereiche der Schwefelsäureanlagen zu finden oder zu entwickeln. Eine umfangreiche Zusammenfassung zum Fachgebiet Schwefelsäure bietet [43].

Zum Einsatz in Schwefelsäureanlagen kommen: Kunststoffe, metallische Werkstoffe (Gusseisen, C-Stähle und Edelmehle) und keramische Werkstoffe.

Kunststoffe werden vorwiegend im Bereich der feuchten SO_2 -Gase in der Gasreinigung und der niedrig konzentrierten Schwefelsäuren in Vortrocknung und Endgaswäsche für Apparate, Rohrleitungen und Armaturen verwendet. Wichtige Kunststoffe sind:

- PVC für Säurekonzentrationen bis 70 % H_2SO_4 und bis ca. 65 °C,
- PP für Säurekonzentrationen bis 80 % H_2SO_4 und bis max. 80 °C,
- PE für Säurekonzentrationen bis 75 % H_2SO_4 und bis ca. 60 °C

Der Werkstoff PVDF eignet sich für einen großen Einsatzbereich und Schwefelsäurekonzentrationen bis über 90 % H_2SO_4 sowie für Temperaturen bis 90 °C bei max. 75 % H_2SO_4 und bis 80 °C bei 90 % H_2SO_4 . PVDF wird auch für Lufttrockner angewendet.

PTFE wie z. B. Teflon® ist als Universalwerkstoff geeignet für alle Schwefelsäure- und Oleumkonzentrationen sowie, je nach Qualität, für Temperaturen von über

200 °C. Es findet auch Anwendung für Säureleitungen und Behälter in der Heißabsorption.

Alle Kunststoffe haben bei hoher Beständigkeit in den genannten Konzentrationsbereichen gegenüber Stahl wesentlich geringere Festigkeit, die mit steigender Temperatur erheblich abfällt. Der Behälter- und Rohrleitungsmantel wird deshalb in GFK gefertigt, bei PTFE aus C-Stahl.

Gusseisen (Grauguss mit 0,7% Cu) ist korrosionsbeständig gegenüber Schwefelsäure mit über 80% H₂SO₄ und eignet sich bei Konzentrationen über 95% H₂SO₄ für Temperaturen bis 115 °C. Anlagen zur Säureaufkonzentrierung bestehen aus sehr dickwandigen Gusskesseln, haben wegen der hohen Temperaturbelastung aber nur eine geringe Lebensdauer. Gusseisen wird nur noch in geringem Maße als Rohrleitungswerkstoff und für Rohrberieselungssysteme eingesetzt, zumal sich in Europa die Zahl der Gießereien auf einige wenige reduziert hat. Der Nachteil von Gusseisen liegt besonders in seiner Sprödigkeit und in der mangelnden Konsistenz der Werkstoffwand (Lunkerbildung durch Gießfehler). Ein großer Anwendungsbereich ist noch für die Gehäuse von Verdichtern und Pumpen gegeben. Gusseisen darf nicht in Oleum eingesetzt werden.

C-Stahl enthält 0,15 bis 0,3% C, ist auf dem Markt in großen Mengen in Form von Blechen, Rohren und Profilen in fast jedem Land der Erde verfügbar, preisgünstig und sehr einfach zu verarbeiten. C-Stähle haben je nach Qualität (Legierungsbestandteile) bis 450 °C hohe Festigkeit. Für höhere Temperaturen gibt es warmfeste Stähle. Die Korrosionsbeständigkeit der C-Stähle ist allerdings begrenzt. C-Stahl wird verwendet:

- als Mantelwerkstoff für die ausgemauerten Schwefelöfen,
- für ausgemauerte und abgemauerte Kontaktkessel,
- für die ausgemauerten oder mit PVDF- bzw. PTFE-Folie ausgekleideten Trockner und Absorber,
- für Gas/Gas-Wärmeaustauscher und Gasleitungen innerhalb der Schwefelsäureanlage (trockene Gase),
- für Oleumwärmeaustauscher und Oleumleitungen,
- für Schwefelsäurelagertanks (> 93% bis 100% H₂SO₄ und < 40 °C),
- für Oleumlagertanks (> 20% SO₃).

Der am häufigsten verwendete C-Stahl für Apparate und Rohrleitungen ist 1.0037, als St 37 bekannt. Große Bedeutung haben noch 1.0174 (St 37–2) ebenfalls für Apparate, 1.0345 und 1.0425 (HI und HII) für Apparate, Rohre und Verdichtergehäuse, 1.0044 für Überhitzer, Economiser und 1.0844 für Dampfkessel.

Edelstähle unterschiedlichster Zusammensetzung werden in der Schwefelsäureproduktion für die verschiedensten Anwendungen eingesetzt. Edelstähle sind abhängig von den Legierungsbestandteilen korrosionsbeständig für Schwefelsäure zwischen 90 und 100% H₂SO₄ und für Oleum ab 20% SO₃, sowie für Temperaturen bis über 200 °C.

Bewährte Edelstähle sind:

- 1.4404 (316 L) für Säure- und Oleumleitungen, Roste von wire-mesh- und Kerzenfiltern,

- 1.4541 (321) für Kontaktkessel (Horde 3 bis 5), Gasleitungen und Wärmeaustauscher, für Schwefelsäure- und Oleumabsorber, Heißabsorption und Dampfgewinnung in der Zwischenabsorption bis 130 °C,
- 1.4571 (316 Ti) für Schwefelsäure- und Oleumabsorber, Oleumdestillationen, Schwefelsäure-Rohrbündelkühler mit Anodenschutz, Spiralwärmeaustauscher, Gaswärmeaustauscher, Gasrohrleitungen,
- 1.4575 von Lurgi für die Heißabsorption und Dampfgewinnung in der Zwischenabsorption verwendet,
- 1.4878 (Temperaturen bis 680 °C) für Kontaktkessel, Gasrohrleitungen, Wärmeaustauscher,
- Sandvic-SX für Absorber besonders Trockner, SO₂-Wäscher, Rohrleitungen, Schwefelsäure-Rohrbündelkühler ohne Anodenschutz bis 130 °C,
- Hastelloy C276 für Plattenwärmeaustauscher in Schwefelsäure- und Oleumkreisläufen (> 94 % H₂SO₄, bis 90 °C),
- Hastelloy D205 in Schwefelsäurekreisläufen (> 96 % H₂SO₄, bis 200 °C),
- 1.7335 (13CrMo44) für Kesselanlagen im hohen Temperaturbereich,
- AISI 310 L/M für die Heißabsorption und Dampfgewinnung in der Zwischenabsorption (Monsanto).

Viele der hier nicht genannten metallischen Werkstoffe haben teilweise einen hohen Stellenwert für die Anwendung in Schwefelsäureanlagen, sind aber meist auf spezielle Bauteile beschränkt.

Keramische Werkstoffe sind die Steine für Ausmauerungen von Öfen, Kontaktkesseln, Trocknern, Absorbieren, Füllkörperrosten sowie die Füllkörper in den Säuretürmen.

Neben den vorgenannten Werkstoffen wird noch für spezielle Anwendungsfälle *Blei* – das mittlerweile fast vollständig von Kunststoff abgelöst ist – für Auskleidungen von Behältern und Rohrleitungen im Bereich dünner Säuren verwendet, sowie *Emaile* für die Auskleidung von Behältern und Rohrleitungen. Emaile ist gegen nahezu alle Schwefelsäure- und Oleumkonzentrationen beständig und eignet sich für Temperaturen bis 150 °C.

Die Verwendung von *Kunststoffen* ist durch die Temperatur und die Konzentration der Schwefelsäure/Oleum-Mischung festgelegt. Da die Kunststoffe nicht über die erforderliche Druckfestigkeit verfügen, werden sie meist als Inliner und als Stützmaterial in C-Stahl eingesetzt. Als universeller Werkstoff für Rohrleitungen und von kleineren Apparaten hat sich PTFE bis 200 °C bewährt. Dabei können alle Konzentrationen von 1–100 % H₂SO₄ bis ca. 30 % Oleum gehandhabt werden. Teilfluorierte Kunststoffe, wie PVDF oder Ethylen/Chlortrifluorethylen-Copolymer (ECTFE) können nur bei einer Temperatur < 100 °C eingesetzt werden. Für z. B. 48%ige Schwefelsäuren kann Glasfaser-verstärktes PP verwendet werden. Ebenso werden im Bereich von > 50 bis 80 % Schwefelsäure gummierte Rohrleitungen/Behälter bei Temperaturen < 50 °C benutzt.

Für die Auswahl der Werkstoffe gilt unbedingt, dass ausgewählte Materialien an dem zukünftigen Einsatzort (Flüssig- und Gasphase) zu testen sind (Teststreifen mit Schweißnaht), bevor ein neues Material eingesetzt wird. Die genaue Zusammensetzung von Schwefelsäure/Oleum/Wasser sollte bekannt sein.

Tabelle 4.4 zeigt beispielhaft verschiedene Werkstoffe und ihre Einsatzbereiche in Schwefelsäureanlagen.

Bei der Auswahl der Werkstoffe sind folgende korrosiven Einflüsse mit einzubeziehen:

- Konzentrations-/Temperaturbereich,
- ppm Schwefeldioxid/mit Sauerstoff belüftet,
- ppm Chloridgehalt Säure/Wasser,
- Strömungsgeschwindigkeit (üblich für Säure sind $1\text{--}1,5\text{ m s}^{-1}$),
- ppm-Gehalt an Eisen, Kupfer, Nitrat, Fluorid,
- Art des Apparats.

Durch den Einsatz des *Anodenschutzes* [44] kann das Korrosionsverhalten verbessert werden. Die Arbeitstemperatur kann um mehrere 10 Grad nach oben angehoben werden, z.B. lässt sich die Arbeitstemperatur von Hastelloy C 276 in Schwefelsäure von 85 °C auf 120 °C erhöhen. Die Methode wird besonders bei Röhrenkühlern in Form der shell-and-tube-Technik angewendet. Der Apparat wird speziell ausgelegt und mit einer Anode bzw. Kathode versehen, je nachdem welches Prinzip angewendet wird. Eine Spannung im Bereich von 1–2 V wird konstant gegen eine Referenzelektrode angelegt, der gemessene Strom geht nach erfolgter Passivierung auf einen geringen Reststrom zurück. Die Anlage muss beim Abfahren jeweils neu passiviert werden. Anbieter sind GEA, Chemetics, Lurgi und Alfa-Laval.

4.15

Prozessüberwachung, Qualität und Analytik

Prozessüberwachung [45]

Die Betriebsüberwachung sollte folgende Funktionen abdecken:

- Warnung bei Störungen der Absorber-Umpumpung, gegebenenfalls durch Verwendung eines Durchflussmessers,
- Warnung bei überhöhter Temperatur der Absorbersäure und Überwachung der Temperatur im Kontakturm,
- Anzeige der zugeführten Schwefelmenge und des Luftdurchsatzes bzw. des Hütengases,
- Erkennen von Lecks in Säurekühlern (pH-Wert) und Überwachung des Säurestandes im Säurebehälter,
- Säurekonzentration > 98,5 %, im Endabsorber > 94 %,
- Automatische Abschaltungssysteme bei Schwefelverbrennung,
- Überwachung der pH-Werte in den Kühlwassersystemen.

Zur Verbesserung des Anfahrbetriebs sind folgende Betriebsmittel erforderlich:

- Leistungsfähige Einrichtungen zur Vorwärmung des Katalysators mit Lüftung zum Schornstein. Mindestens eine Katalytestufe muss auf mehr als die Zündtemperatur gebracht werden, ehe Schwefeldioxid in den Kontaktkessel geleitet werden darf.

Tab. 4.4 Werkstoffübersicht für technisch reine Schwefelsäure bei einem Abtrag von ca. 0,1–0,2 mm a⁻¹

Werkstoffe	ca. Bereich % Massen- ant. H ₂ SO ₄	ca. Bereich °C	Cr	Ni	Si	Mo	C	andere	Cu	N	Firma	Literatur
AISI 304 (1.4301)	<99	<80	19	10,5	2	0,5	0,08					
AISI 316 (1.4401)	<99	<80	19	10,5	1,5	2–3	0,08					
1.4541 (304Ti)	96–99	<85	19	12			<0,08	0,8>Ti >5°C				
1.4571 (316Ti)	96–99	<85	18,5	13,5		2,5	<0,08	0,8>Ti >5°C				
RS-2	82–98	>80	17–22	24–28		2–3		W, Nb, V, Re, 2,5-3,5 Zr, N			Wujing	7
Sandvic SX®	95–99	110–160	16,5–19,5	19-22	4,8–6	0,3–1,5	<0,07		1,5-2,5		Edmeston	2,
Saramet	93,5–98,5	65–274	17,5	17,5	5,3		0,01				Chemetics	2,
Zecor™	90–99,5	105–150	14	15,2	6	1,5	<0,03	Ti 0,1	0,75-1,5		Enviro-Chem	8
310L (1.4335)	98–99,5	80–200	26	22		0,1	0,02					
Superferrit (1.4575)	96–98,5	80–210	29	3,7		2,3		0,35 Nb			Krupp-VDM	3,
Sanicro 28	93–99	<115	27	31		3,5	0,02		1		Edmeston	
Alloy 33 (1.4591)	96–99	<240	33	31		1,6	0,01		0,6	0,4	Krupp-VDM	1,3,4,5
Hastelloy C276 (2.4819)	96–99	<95	15,5	Rest	4–7	15–17	<0,01	W 4, Co 2,5, Fe 5				1,6
Hastelloy D205	>90 96–99	<90 <150	19,5–20,5	Rest	5,5–6,5	2–3	<0,03		1,7-2,3			6,
Für Pumpen												
Lewmet 55	80–98	<135	31	55	3	3			3		Chas S. Lewis	1,5
1.4136 S		<180	27–30	12	<2	2–2,5	0,5-0,9		0,8		Rheinhitte-Friatec	5,

(1) Sulphur, 1998, 254, 39–42, (2) Sulphur, 1989, 201, 23–32, (3) VDM Report Nr. 26, Firmenschrift Krupp-VDM, Januar 2002, 34 Seiten,

(4) VDM Report Nr. 24, Firmenschrift Krupp-VDM, Juni 1998, (5) Sulphur, 2001, 277, 39–47, (6) Sulphur, 1998, 259, 57–64,

(7) Sulphur, 1994, 230, 23–30, (8) European Sulfuric Acid Association Meeting, Brussels, 2001

- Optimierung von Konzentration und Temperatur der Absorbersäure vor dem Starten des Schwefelbrenners bzw. der Aufgabe des SO₂-Gases,
- zusätzliche Kontrollvorrichtungen zur Verhinderung eines Schwefeleintritts bei abgeschaltetem System,
- gründliche Ausblasung des Katalysatorbetts vor längerer Abschaltung.

Analytik

Die Überwachung des Abgases der Schwefelsäureherstellung bezieht sich auf folgende Schadstoffe:

- SO₂, verursacht durch unvollständige Oxidation; kontinuierliche, photometrische Online-Messung [46–50],
- SO₃, verursacht durch unvollständige SO₃-Absorption,
- Bei der Absorption entstehende H₂SO₄-Tröpfchen,
- H₂SO₄-Dampf aus der Absorption, wobei SO₃ und H₂SO₄ als Gesamtschwefelsäure [51] ermittelt werden .

Qualitätsmerkmale der technischen Schwefelsäure sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Die Schwefelsäureanalytik hat folgende Schwerpunkte:

- H₂SO₄-Konzentration acidimetrisch mit hoher Genauigkeit gegen Standard; im Prozess meist online mittels induktiver Leitfähigkeitsmessung (z. B. SIPAN),
- SO₂-Konzentration mit Permanganat oder iodometrisch (Genauigkeit ca. 1 ppm). Die Methode wird durch andere Stoffe (z. B. Nitrosylschwefelsäure, org. Verbindungen) verfälscht,
- Fe photometrisch (Überwachung der Korrosion),
- Schwermetalle, soweit erforderlich, mit Atomabsorption oder Nassanalyse.

Tab. 4.5 Qualitätsmerkmale der technischen Schwefelsäure 96% [45]

Merkmal	Herkunft					
	Schwefel- verbrennung	Kupfer- herstellung (technisch)	Kupfer- herstellung Premium*)	Zink-/Blei- Röstung	Abfallsäure- spaltung	Pyrit- Röstung
As (ppm)	< 0,01	< 1	< 0,2	max. 0,5	< 0,01	0,01
Hg (ppm)	< 0,01	< 1	< 0,1	max. 1	< 0,01	0,03
Cd (ppm)	< 0,01		< 0,02			
Se	< 0,01	< 0,5	< 0,1	mx. 0,2	< 0,01	0,05
NO _x (ppm)	< 30	< 40	< 5 (N)	5–30 (NO ₂)		–
SO ₂ (ppm)	< 30	< 30	< 30	< 50	< 30	13
F (ppm)	< 0,01	< 2	< 2		< 0,01	–
Cl (ppm)	< 1	< 5	< 2		< 1	–
Fe	< 10		< 25			

* Angaben Norddeutsche Affinerie

Schwefelsäure hat keinen Urtiter, daher weisen die Messungen entsprechend große Fehler auf. Bestenfalls werden $\pm 0,2\text{--}0,3\%$ Massenanteil Gesamtfehler erreicht. Für die Qualitätssicherung ist daher ein Standard erforderlich (z. B. Merck hochreine Schwefelsäure mit Analyse und Chargennummer). Alle physikalischen Verfahren werden acidimetrisch geeicht.

Die Oleumanalytik entspricht der von Schwefelsäure. Der Oleum-Gehalt wird als freies SO_3 angegeben, z. B. Oleum 20% bedeutet: 20% Massenanteil freies SO_3 und 80% Massenanteil H_2SO_4 .

5

Herstellung und Verwendung der anorganischen Schwefelverbindungen

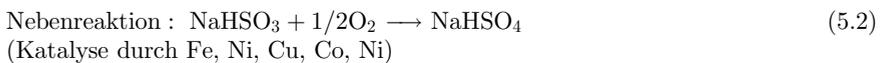
5.1

Bisulfite

5.1.1

Natriumbisulfit

Natriumbisulfit (NaHSO_3) wird durch Absorption von SO_2 in Natriumhydroxid oder natriumcarbonathaltiger Lösung bei bestimmten pH-Werten meist zweistufig im Gegenstrom in Waschtürmen oder Füllkörperkolonnen hergestellt. Das verwendete Gas, meist SO_2 -haltiges Abgas oder Gas aus einer Schwefelverbrennungsanlage, nimmt aus der sich erwärmenden Lösung Wasserdampf auf und konzentriert dabei die Bisulfit-Lösung auf:



Natriumbisulfit bzw. Natriumsulfit lässt sich in einem einfachen Gleichstromprozess in einer gepackten Kolonne herstellen [52]. Da sich gezeigt hat, dass bei dem Prozess ein stabiler Schaum entsteht, kann das Gegenstromprinzip nicht angewandt werden. Im Verfahren werden ein Abgaswäscher A und der Hauptabsorber B eingesetzt. Am Kopf des Wäschers A werden Sodalösung und Wasser aufgegeben und die Lösung umgepumpt. Das Abgas des Absorbers wird oben in den Wäscher eingeleitet und unten entnommen. 18% iges SO_2 Gas wird oben in den Absorber B zusammen mit der Sodalösung aus A und der umgepumpten Bisulfit-Lösung aus der Entgasungsvorlage eingeleitet. Anfallendes Abgas gelangt aus der Vorlage in den Wäscher. Als Füllkörper werden Keramiksättel und als Rohrleitungsmaterial PVC verwendet.

In [53] wird die Herstellung von Natriumbisulfit-Lösung in einer mehrstufigen Absorption bei 42°C aus SO_2 -haltigen Abgasen geringer Konzentration unter Be-

rücksichtigung eines hohen SO_2 -Absorptionsgrades und eines geringen Natriumsulfatanteils von $< 3\%$ beschrieben.

In der ersten Stufe wird ein Teil des SO_2 mit Natriumsulfit zu Natriumhydrogensulfit umgesetzt. Das verbliebene SO_2 wird zuerst mit einer natriumhydroxidhaltigen Natriumsulfitlösung bei pH 14 und dann mit 20%iger Natronlauge gewaschen, wobei die Waschflüssigkeit im Gegenstrom zum Gas geführt wird. Die Waschflüssigkeiten enthalten bis 0,1% Alkansulfonat zur Inhibierung der Oxidation und des Kristallwachstums. Der Absorptionsgrad beträgt $> 99,9\%$. Der Sumpf der ersten Stufe, aus dem die Natriumbisulfit-Lösung abgezogen wird, wies folgende Zusammensetzung auf: $495 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHSO}_3$, $11,8 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, $2,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ sowie einen pH Wert von 4,39.

Natriumbisulfit wird als klare, farblose bis gelbliche wässrige Lösung mit einem Gehalt von 37,5–40,6 % NaHSO_3 hergestellt. Die Kristallisationstemperatur liegt bei 0–5 °C, der pH-Wert bei 3,5–5 je nach Hersteller. Der Natriumsulfatgehalt liegt bei $< 1,5\%$, der Eisengehalt bei $< 20 \text{ ppm}$. Natriumbisulfit, das in Lebensmitteln verwendet wird, muss sehr niedrige Schwermetallwerte aufweisen.

Natriumbisulfit wird für die folgenden Anwendungen eingesetzt:

- Konservierung von Lebensmitteln (Natriumhydrogensulfit E 222), z. B. in der Zuckerindustrie, zur Entfärbung von Fruchtsäften, als Bakterizid bei der Stärkeherstellung.
- Brauchwasseraufbereitung: Entfernen überschüssigen Chlors; in Sonderfällen zur Sauerstoffentfernung im Kesselspeisewasser.
- Abwasseraufbereitung: Entgiften von Chromsäure; Entfernen überschüssigen Chlors bei der Cyanidentgiftung; Vernichten von Bromabfällen; bei der Zubereitung von Farbstoffen.
- Textilindustrie: Reinigen und Bleichen von Wolle und Jute und anderen pflanzlichen Fasern.
- Lederindustrie: Löslichmachen von Gerbstoffextrakten.
- Papier- und Zellstoffindustrie: Bleichen von Holzschliff.
- Futtermittelindustrie: Silieren von Grünfutter.

Natriumbisulfit-Lösung wird in LKW und Tankzügen geliefert.

Hersteller: Bayer, BASF, Grillo, Goldschmidt TIB, Rhodia Eco Services, Esseco, SF-CHEM.

5.1.2

Magnesiumbisulfit ($\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$)

Magnesiumbisulfit-Lösung ist eine zitronengelbe, klare Flüssigkeit mit einem Gehalt von 29% $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ und 20% SO_2 bei einem pH-Wert von 2–3. Die Lösung wird in der Zuckerindustrie zum Entfärben von Säften, als Filterhilfsmittel, bei der Isoglucoseherstellung, als Cofaktor für die Glucose-Isomerase und zur Verbesserung der Zuckerkristallisation verwendet.

Hersteller: Esseco.

5.1.3

Ammoniumbisulfit (NH_4HSO_3)

Ammoniumbisulfit-Lösung ist eine klare, zitronengelbe Flüssigkeit mit einem SO_2 Gehalt von 45 oder 65 % und einem pH Wert von 4,5–5,5.

Ammoniumbisulfit wird als Reduktionsmittel in der chemischen Industrie, als Sauerstofffänger in Meerwasserentsalzungsanlagen oder als Hilfsmittel bei der Ölbohrung verwendet.

Hersteller: Chemiewerke Bad Köstritz, Esseco.

5.2

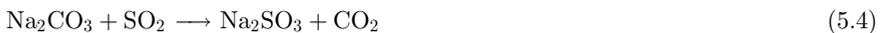
Natrium/Kalium-Sulfit/Disulfit

5.2.1

Natriumsulfit (Na_2SO_3)

Natriumsulfit ist ein weißes oder schwach gelbliches, geruchloses und feinkristallines Pulver mit einem Schwefeldioxidgehalt von mindestens 49,4–49,9 % Massenanteil.

Die Herstellung erfolgt nach:



oder



Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Natriumsulfit aus Natriumcarbonat und SO_2 -Gas ist in [54] beschrieben. In einem Rührkessel wird eine gesättigte Lösung von Natriumbisulfit bei 60 °C vorgelegt und unter Rühren werden gleichzeitig festes, wasserfreies Soda zugegeben und SO_2 -Gas eingeleitet. Die Temperatur wird bei 50–75 °C und der pH Wert bei 7,2–7,5 eingestellt. Entstehendes CO_2 -Gas wird abgeführt. Die anfallenden Kristalle mit einem Gehalt von 98,2 % Na_2SO_3 werden kontinuierlich abfiltriert, die Mutterlauge fließt zurück. Die wässrige Mutterlauge besteht aus 24 % Na_2SO_3 und 0,33–2,1 % NaHSO_3 neben Soda und Wasser. Wird die Reaktion mit gesättigter Sulfitlösung gestartet, werden Eisen und Calcium in den Kristallen eingebunden und die Mutterlauge wird reiner. Wird der pH Wert bei 5 gehalten, entsteht Natriumbisulfit.

Natriumsulfit findet folgende Anwendungen:

- Lebensmittelindustrie (Food Grade E 221): Als Konservierungs- und Bleichmittel (beschränkte Anwendung nach der Zusatzstoff-Zulassungsverordnung).
- Photoindustrie: als Oxidationsschutz von Entwicklerlösungen.
- Zum Herstellen von Natriumthiosulfat, als Reduktionsmittel, zum Sulfonieren und Sulfomethylieren.

- Chemiefaserindustrie: Zum Aufschließen der Rohstoffe, als Fällbäderzusatz, zum Bleichen, zum Entschwefeln der Spinnspulen.
 - Als Antichlor nach einer Behandlung mit Chlor bzw. mit Verbindungen, die Aktivchlor enthalten.
 - Zum Sulfitieren von Gerbstoffextrakten.
 - Bei der Herstellung von Trinitrotoluol.
 - Zum Stabilisieren von Latex.
 - Zellstoff- und Papierindustrie: Qualitätsverbessernde Wirkung beim Chemothermomechanical Pulp (CTMP)- und Thermomechanical Pulp (TMP)-Prozess bei der Herstellung von Halbzellstoff und Zellstoff. Beim Verarbeiten von Hadern sowie beim Aufschluss von Stroh.
 - Hilfsmittel bei der Wasseraufbereitung: Als Korrosionsschutz durch Sauerstoffentzug sowie zur Entfernung von Chlor aus Brauchwässern. Zur Abwasserreinigung in der Galvanoindustrie. Zur Sauerstoffentfernung aus Kesselspeisewasser.
- Hersteller: BASF, Esseco.

5.2.2

Kaliumsulfit (K_2SO_3)

Wässrige Kaliumsulfitlösung hat einem Gehalt von 44,5–45,5% Massenanteil (ca. 650 g L^{-1}) Kaliumsulfit. Kaliumsulfit wird in der Photoindustrie als Reduktionsmittel in Entwicklerlösungen angewendet.

Eine 45%ige Kaliumsulfitlösung wird nach [55] durch Zumischen von flüssigem SO_2 zu einer 45%igen Kalilauge unter gleichzeitiger Kühlung erzeugt. Es wird eine geringe Menge einer Lösung von unterphosphoriger Säure zugesetzt, um eine farblose Lösung zu erhalten.

Hersteller: Chemiewerk Bad Köstritz.

5.2.3

Natriumdisulfit ($Na_2S_2O_5$)

Natriumdisulfit ist ein weißes oder schwach gelbliches, feinkristallines Pulver das nach SO_2 riecht. Der SO_2 -Anteil beträgt mindestens 65,5% Massenanteil.

Natriumdisulfit wird wie folgt verwendet:

- Chemisch-pharmazeutische Industrie: z. B. als Reduktionsmittel, zum Reinigen und Isolieren von Aldehyden und Ketonen, zum Vernichten von Bromabfällen, bei der Zubereitung von Farbstoffen.
 - Trinkwasseraufbereitung/Wasseraufbereitung: Entfernen von überschüssigem Chlor, in Sonderfällen zur Sauerstoffentfernung aus Kesselspeisewasser.
 - Bei der Aufbereitung von Abwässern, z. B. in Galvanisierbetrieben zum Entgiften von Chromsäure. Zum Entfernen überschüssigen Chlors bei der Cyanidentgiftung.
 - Zum Reinigen und Bleichen von Wolle, Jute und anderen pflanzlichen Fasern.
- Textilfärberei und -druckerei: Zum Löslichmachen von Gerbstoffextrakten.

- Papier- und Zellstoffindustrie: Zum Bleichen von Holzschliff.
- Photo- und Filmindustrie: Herstellen von Entwicklerlösungen, Ansäuern von Fixierbädern, für Klärbäder bei der Umkehrentwicklung.
- Lebensmittelindustrie (Natriummetabisulfit E 223): Zum Silieren von Grünfutter, Konservieren von Lebensmitteln (beschränkte Anwendung nach der Zusatzstoff-Zulassungsverordnung) z. B. zur Vermeidung der Melanose bei Schalentieren.

Hersteller: BASF, Grillo, Esseco.

5.2.4

Kaliumdisulfit ($K_2S_2O_5$)

Kaliumdisulfit ist ein weißes bis schwach gelbliches, feinkristallines Pulver mit einem schwachen Geruch nach Schwefeldioxid. Es ist leicht löslich in Wasser unter Bildung von stark reduzierend wirkendem Kaliumbisulfit ($KHSO_3$). Die Lösungen werden durch Luftsauerstoff schnell oxidiert. Oberhalb von 150 °C beginnt die Zersetzung.

Kaliumdisulfit wird verwendet:

- Photoindustrie: Als reduzierende Komponente von Rezepturen, zum Ansäuern von Fixierbädern.
- Lebensmittelindustrie (Kaliummetabisulfit E 224): Als Konservierungsstoff (beschränkte Anwendung nach der Zusatzstoff-Zulassungsverordnung), Behandlung von Wein nach Ende der Gärung, Entfernung von Schimmel von frisch gelesenen Trauben vor dem Pressen.
- Reduktionsmittel in Platinbädern.
- Sauerstofffänger für Kesselspeisewasser.

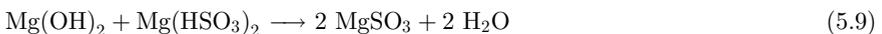
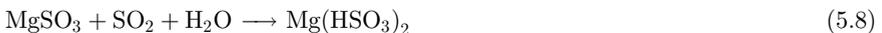
Hersteller: BASF, Esseco.

5.2.5

Magnesiumsulfit ($MgSO_3$)

Magnesiumsulfit entsteht beim Entschwefeln von Kraftwerksabgasen mit magnesiumhaltigen Waschlösungen als Magnesiumsulfit-Hexahydrat [56].

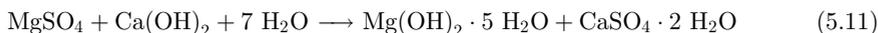
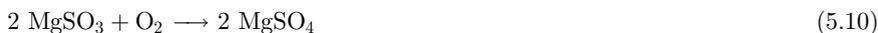
Der SO_2 -haltige Gasstrom wird im Gegenstrom mit einer Magnesiumhydroxid-Lösung gewaschen, wobei Magnesiumhydrogensulfit und Magnesiumsulfit gebildet werden:



Ein Teil der Lösung wird bis zur Sättigung in den Nasswäscher zurückgeführt. Zu einem weiteren Teil wird Magnesiumhydroxid-Lösung zugefügt, sodass aus der übersättigten Lösung mit einem pH von 5,5 bis 6 reines Magnesiumsulfit-Hexahy-

drat ausfällt. Das Hexahydrat wird abfiltriert und getrocknet. Die Fällung wird begünstigt durch Anhebung des pH Wertes auf 7 und durch Kühlung auf $< 30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Filtrat wird dem Wäscher wieder zugeführt.

Ein weiterer Teil wird einem Oxidationskessel zugeführt, in dem die Sulfit mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Eisen zu Sulfat oxidiert werden. Die Sulfat-Lösung wird mit Kalkmilch bei pH 10,5–11 umgesetzt.



Nach Abtrennung von Gips wird die Magnesiumhydroxid-Lösung wieder zurückgeführt.

Magnesiumsulfit wird zur Herstellung von reinem Magnesiumhydroxid und Magnesiumoxid-Produkten verwendet.

5.3

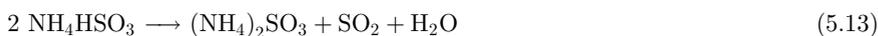
Thiosulfat

5.3.1

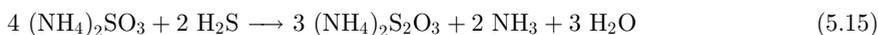
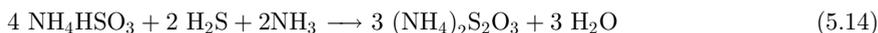
Ammoniumthiosulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$

Ammoniumthiosulfat wird aus H_2S , SO_2 und Ammoniak hergestellt. Die Verfahren haben Bedeutung für die Abgasreinigung von Sauerwasserstrippergas und bei der Herstellung von Schwefel.

In einem zweistufigen Absorptionsverfahren [57] (Abb. 5.1) werden im ersten Schritt aus SO_2 -haltigem Gas und einer wässrigen Ammoniak-Lösung bei einem pH-Wert von 4,5–6,5 und $40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ Ammoniumhydrogensulfit (AHS) und eine geringe Menge von Diammoniumsulfid (DAS) gebildet:



Im zweiten Schritt wird H_2S -haltiges Gas mit der nach (5.12) hergestellten AHS Lösung bei pH 6–8,5 umgesetzt, wobei sich Ammoniumthiosulfat bildet.



Das SO_2 -haltige Gas wird durch Verbrennen von NH_3 -freiem H_2S aus einem Teilstrom des zu reinigenden Gases hergestellt. In einer dritten Kolonne wird das Abgas aus der ersten Absorption mit Ammoniakwasser ausgewaschen. In der zweiten Kolonne wird Ammoniumthiosulfat-Lösung mit einem Gehalt von 60% abgezogen entsprechend einem Umsatz von 99,99%. Ein ähnlicher Prozess wird in [58] beschrieben.

Ammoniumthiosulfat-Lösung ist eine klare, wässrige Flüssigkeit mit einem Gehalt von 59% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$. Sie wird in schnellen Farbfixierbädern und in radiogra-

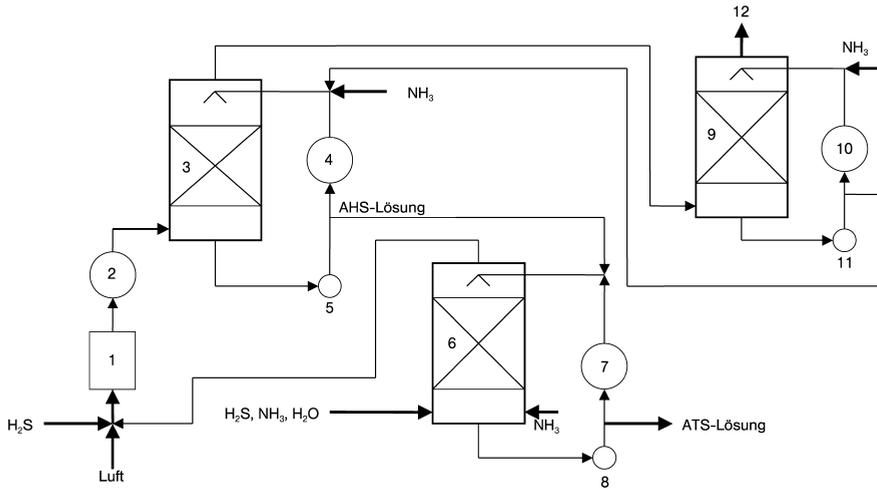


Abb. 5.1 Topsoe Prozess zur Herstellung von Ammoniumthiosulfat

1 Brenner, 2, 4, 7, 10 Kühler, 3 Absorber 1 für AHS, 5, 8, 11 Pumpen, 6 Absorber 2 für Ammoniumthiosulfat (ATS), 9 Abgaswäscher für SO₂, 12 Abgas

phischen Fixierbädern oder als S/N-Dünger auch in Mischung mit Harnstoff eingesetzt.

Hersteller: Chemiewerk Bad Köstritz, Goldschmidt TIB, Esseco.

5.3.2

Natriumthiosulfat (Na₂S₂O₃)

Natriumthiosulfat wird aus flüssigem Schwefel und Natriumsulfitlösung bei ca. 100 °C und einem geringen Überdruck hergestellt. Das Pentahydrat kristallisiert beim Erkalten aus, die Mutterlauge wird eingedampft und weiteres Produkt abfiltriert.



Natriumthiosulfat wasserfrei bildet sich durch Dehydratation von Na₂S₂O₃ · 5 H₂O bei < 60 °C in einem Strom trockener Luft. In saurer Lösung zerfallen die Thiosulfate nach:



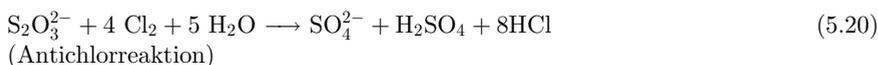
in alkalischer Lösung nach:



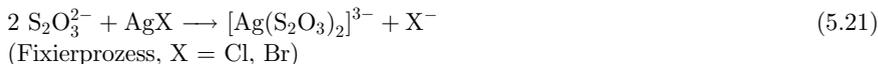
Schwache Oxidationsmittel (Iod, Fe³⁺, Cu²⁺) bilden Tetrathionat:



und starke Oxidationsmittel (Chlor, Brom) Sulfat:



Mit Silberhalogeniden bildet Thiosulfat lösliche Komplexe:



Bei 223 °C zersetzt sich Natriumthiosulfat zu Natriumsulfat und Natriumpentasulfid:



Natrium- und Ammoniumthiosulfat dienen:

- als Fixiersalze in der Photographie, wobei sich Ammoniumthiosulfat durch größere Fixiergeschwindigkeit, größere Ausgiebigkeit und bessere Auswaschbarkeit aus dem Filmmaterial beim Wässern auszeichnet [59],
- zur Entfernung von Chlor aus Papier und Gewebe bei der Chlorbleiche,
- als wässrige Lösung werden sie dem Wasserstrahl bei Chloremissionen zugesetzt (Antichlor),
- zur Extraktion von Silberchlorid aus Silbererzen,
- zur Herstellung von galvanischen Gold- und Silberbädern,
- als Gegenmittel bei Cyanidvergiftungen (Bildung von weniger gefährlichem Thiocyanat).

Hersteller: Chemiewerk Bad Köstritz, Goldschmidt TIB.

Kaliumthiosulfat-Lösung wird als flüssiges Düngemittel zur Verbesserung des K/S-Gehaltes eingesetzt.

Hersteller: Chemiewerk Bad Köstritz, Esseco.

5.4

Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)

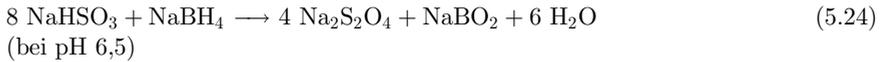
Zur Herstellung von Natriumdithionit sind folgende, neuere Methoden bekannt:

- Reduktion von SO_2 mit Natriumamalgam in Formamid [60].



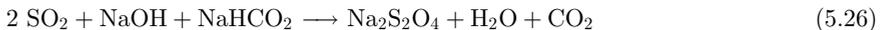
In Formamid gelöstes SO_2 und Natriumamalgam aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse werden bei 5–25 °C im Gegenstrom zueinander in einer Füllkörperkolonne umgesetzt. Zur Neutralisierung wird Kalilauge in Methanol zugegeben. Das in Formamid gelöste Dithionit wird durch ein Mikrofilter zur Abscheidung von Hg filtriert und mit Isopropanol als wasserfreies Salz gefällt. Das Quecksilber wird wieder der Chlor-Alkali-Elektrolyse zugeführt. Als Nebenprodukte entstehen Natriumthiosulfat und Natriumsulfit.

- Reduktion von Natriumbisulfit mit Natriumborhydrit (Borol-Prozess) [61]



In einen Umpumpstrom von 7 °C mit einem Gehalt von 4–5% bzw. 12% Dithionit werden zwei Reaktionsmischungen über eine Zweistoffdüse zugemischt. In der mittleren Öffnung wird die Borol-Mischung zugeführt, bestehend aus 12% NaBH₄, 40% NaOH und 48% Wasser. Über die äußere Ringöffnung wird ein Gemisch von SO₂-flüssig/Wasser und 50%iger Natronlauge zugespeist. Alle drei Ströme gelangen in einen wassergekühlten Intensivmischer, an dessen Ausgang 12 °C und ein pH Wert von 6,1 vorliegen. Die Reaktionsmischung gelangt zur Abscheidung von Wasserstoff in einen Entgasungstank und von dort nach Ausschleusung der Produktlösung wieder in den Umpump zurück. Die Steuerung des Verfahrens erfolgt durch den pH Wert des Umpumpstroms, der die Dosierung der zwei Reaktionsmischungen steuert. Wegen der geringen Lagerstabilität wird die niedrigere Konzentration bevorzugt. Die Ausbeute liegt bei > 94% bezogen auf den Borhydrid-Einsatz.

- Reduktion von SO₂ mit Natriumformiat in Natronlauge/Methanol [62]



In einen Rührkessel mit vorgelegtem Methanol von 50 °C wird eine 20%ige Lösung einer Thiosulfat-reaktiven Polymerverbindung (wasserlösliches Acrylpolymer) mit einem Molekulargewicht < 60 000 vor der Reaktion (ca. 50 ppm in der Lösung) zugegeben. Dann werden die Reaktanden a) und b) simultan und c) gering verzögert zugegeben: a) 60%ige Natriumformiat-Lösung in Wasser, b) 43%ige Lösung von SO₂ in Methanol und c) eine 73%ige Natronlauge in Wasser. Es wird Ethylenoxid zugeführt, um die Zersetzung zu kontrollieren. Die Reaktionsmischung erwärmt sich anfangs auf 84 °C bei einem Überdruck von 4 bar durch die CO₂-Bildung. Nach Kühlung auf 74 °C wird das Rohdithionit abfiltriert und der Filterkuchen mit Methanol gewaschen. Es entsteht staub- und wasserfreies Natriumdithionit. Die Aufarbeitung der methanolischen Lösung ist in [63] beschrieben.

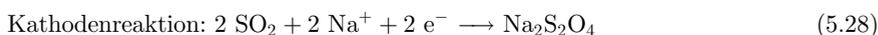
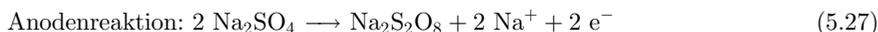
Anstelle von Natronlauge kann auch Natriumcarbonat verwendet werden. Die Reaktion wird bei 65–85 °C, pH = 4,2–5,3 und 0,1–0,25 MPa ausgeführt [64].

In [65] ist ein Verfahren beschrieben, wobei der Gehalt an Dithionit in der Mutterlauge durch bis zu 60% Wasserentzug, Abkühlung der Lösung auf < 10 °C und Abtrennung des ausfallenden Niederschlags reduziert wird.

- Elektrolytische Reduktion von SO₂ unter gleichzeitiger Bildung von Peroxodisulfat [66]

Die Elektrolyse wird in einer Zweikammerzelle mit Kationenaustauscher-Membran bei 20–50 °C und 1,5 bis 6 kA m⁻² an Platinelektroden durchgeführt. In den Katholytkreislauf, bestehend aus Dithionit-Lösung mit pH 4–6, wird SO₂-Gas eingespeist. Mit den aus dem Anolyten durch die Membran durchtretenden Natrium-Ionen wird das reduzierte SO₂ gebunden. Im Anolytkreislauf bildet sich aus der Natrium-

sulfat-Lösung Natriumperoxodisulfat. Der Zerfall des Dithionits wird bei den relativ hohen Temperaturen in der SO_2 -gesättigten Lösung unterdrückt.



Die Reaktionslösungen können direkt weiterverarbeitet werden.

Zur Verbesserung der Lagerstabilität des Natriumdithionits wurden pumpfähige, alkalisch eingestellte Pasten ($\text{pH} > 10$) durch Zusatz von Sulfaten und Stabilisatoren wie Zink, Zinkverbindungen, Butylenoxid oder Ascorbinsäure entwickelt. Der Wassergehalt kann bei 15 bis 30% Massenanteil liegen [67].

Natriumdithionit kommt in den folgenden Formen in den Handel:

- Natriumdithionit fest, mindestens 88% Massenanteil mit unterschiedlichen Schüttgewichten; bzw. flüssig mit einem Gehalt von $> 150 \text{g L}^{-1}$ (Handelsname Hydrosulfit).
- Natriumdithionit mit einem Gehalt von $> 58\%$ (Handelsname Blankit).

Verwendung:

- In der Papierindustrie zur Bleiche von Holzschliff, TMP, CTMP, Semichemical Pulp und DIP (Deinked Paper). Die reduzierende Bleiche mit Hydrosulfit P flüssig lässt sich bei jedem Holzstoff aus Laub- oder Nadelholz ohne Einschränkung anwenden. Die Festigkeit des Holzstoffes bleibt während der Bleiche erhalten. Im Vergleich zu einer oxidativen Bleiche fallen deutlich geringere Mengen gelöster organischer Stoffe im Abwasser bei geringeren spezifischen Kosten der Bleiche an.
- In der Mineralstoffindustrie zum Bleichen von Mineralstoffen, z. B. durch Entfernen von Eisenverbindungen,
- Reduktionsmittel für organische Synthesen und Pharmazeutika; das Redoxpotential beträgt $-1,1 \text{V}$ (50g L^{-1} , 20°C , $\text{pH} 14$),
- Herstellung von wasserlöslichem Leukoindigo bei der Küpenfärberei zum Färben von Wolle aus schwach alkalischer (Ammoniak) oder Cellulose aus stark alkalischer Lösung (Natronlauge) [68],
- Bleichen von Seide, Wolle, Polyamid- und anderen Fasern,
- Bleichen von Kaolin, Lebensmitteln wie Zucker, Honig, Gelatine.

Natriumdithionit soll in isolierten Tanks bei Temperaturen zwischen 0 und 10°C gelagert werden. Unnötige Einwirkung von Luftsauerstoff z. B. bei Probenahme und Entleerung ist zu vermeiden, die Lösung muss im Lagertank vor Luftfeinwirkung geschützt werden. Die Lagerstabilität bei einer maximalen Lagertemperatur von 10°C beträgt ca. 10 Tage. Die Pulver zersetzen sich exotherm nach längerem Erhitzen oberhalb ca. 80°C oder bei Einwirkung von kleinen Mengen Wasser unter Selbstentzündung und Abspaltung von Schwefeldioxid. Sulfinsäuresalze werden durch Zumischen von Magnesiumsulfat gegen Zersetzung stabilisiert [69].

Hersteller: BASF.

5.5

Natriumhydrogensulfid (NaHS) und Natriumsulfid (Na₂S)

Natriumhydrogensulfid wird als 35 %ige wässrige Lösung hergestellt und findet die folgenden Verwendungsmöglichkeiten:

- Hilfsmittel zum Beizen und Enthaaren,
- bei der Papierherstellung und zum Bleichen,
- zur Herstellung von Pharmazeutika,
- zur Mineralextraktion bei der Erzflotation,
- zur Herstellung von Polysulfiden,
- bei der Abwasserbehandlung in der Natronlaugeherstellung,
- beim Ammoniak-Soda-Prozess.

Natriumsulfid wird in Form von farblosen Schuppen mit einem Gehalt von ca. 60% Na₂S und 38% Kristallwasser produziert. Es wird verwendet:

- zum Enthaaren und Beseitigung der Epidermis von Häuten und Fellen zusammen mit Calciumhydroxid,
 - bei der Erzaufbereitung als Aktivator im Flotationsprozess,
 - zusammen mit Natronlauge zum Ligninaufschluss,
 - als Reduktionsmittel und Lösungsmittel bei der Herstellung von Schwefelfarben.
- Hersteller: Solvay, Carbosulf, Goldschmidt TIB.

5.6

Schwefelchloride

Technisches *Schwefeldichlorid* (S₂Cl₂) wird hergestellt durch Einleiten von Flüssigchlor in flüssiges Dischwefeldichlorid bei niedrigen Temperaturen unter guter Kühlung. Das Produkt wird durch Destillation gereinigt. S₂Cl₂ hat die Störfallstoff Nr. 10a, 6.



Dischwefeldichlorid (S₂Cl₂), Chlorschwefel, wird im Batchprozess hergestellt, indem die stöchiometrische Menge an Chlorgas in eine Lösung von Schwefel in S₂Cl₂ eingeleitet wird. Die Reaktionstemperatur ist auf 50–70 °C begrenzt. Im kontinuierlichen Prozess wird Chlorgas über geschmolzenen Schwefel bei 220–260 °C geleitet und das Chlorid auskondensiert. Die Reaktion muss wasserfrei ausgeführt werden.



Dischwefeldichlorid wird als Chlorierungs- und Sulfidierungsmittel für chemische Synthesen eingesetzt, industriell wird es verwendet zur Herstellung von:

- Additiven für Hochdruckschmiermittel und Schneidöle
- Faktis
- Kautschuk-Vulkanisationsmitteln
- Organischen Schwefelverbindungen

- Schwefeldichlorid und Thionylchlorid
- Zwischenprodukten für die Herstellung von Pharmawirkstoffen, Pflanzenschutzmitteln, Farbstoffen, etc.

Hersteller: Bayer Chemicals.

5.7

Thionylchlorid (SOCl_2)

Thionylchlorid wird durch Reaktion von Schwefelchloriden mit Schwefeldioxid und Chlor oder aus Schwefeldichlorid mit SO_3 -Gas oder Sulfurylchlorid hergestellt.

Mögliche Reaktionen sind:



Die technische Produktion erfolgt kontinuierlich durch Mischen von SO_2 oder SO_3 und SCl_2 oder S_2Cl_2 mit einem Überschuss an Chlor. Das Reaktionsgemisch wird bei erhöhter Temperatur über Aktivkohle geleitet. Unreagiertes SO_2 wird bei niedrigen Temperaturen mit Chlor über Aktivkohle zu Sulfurylchlorid umgesetzt und in die Reaktion zurückgeführt. Das Reaktionsgemisch wird destilliert. Überschüssiges Schwefeldichlorid kann mit Schwefel umgesetzt und abdestilliert werden.

In einem speziellen Reinigungsverfahren wird das Rohgemisch mehrfach über Schwefel destilliert und der Dampf mit Aktivkohle kontaktiert. Das Endprodukt hat eine Reinheit von 99,4% SOCl_2 [70]. Durch Zusatz von Schwefel und z. B. Aluminiumchlorid wird eine Reinheit von 99,7% erreicht [71].

Thionylchlorid hat bei 20 °C eine Dichte von 1,640 g cm^{-3} und bei Normaldruck einen Siedepunkt von 76 °C. Thionylchlorid ist nicht brennbar und bildet mit Luft keine explosiven Gemische. Beim Erhitzen oberhalb des Siedepunktes findet langsame Zersetzung statt nach:



Thionylchlorid ist mit fast allen organischen Lösemitteln mischbar und selbst ein gutes Solvens für die meisten organischen Verbindungen.

Für die Verwendung von Thionylchlorid ist ein hoher Reinheitsgrad besonders wichtig. Die technisch bedeutendste Reaktion von Thionylchlorid ist die Substitution von OH-Gruppen in Alkoholen, Carbon- und Sulfonsäuren durch Chlor. Andere funktionelle Gruppen sowie Doppelbindungen werden nicht angegriffen. Neben der Funktion als Chlorierungsmittel kann Thionylchlorid auch als Kondensations- bzw. als Sulfochlorierungsmittel (in Verbindung mit Chlorsulfonsäure) verwendet werden.

Thionylchlorid wird industriell verwendet zur Herstellung von:

- Carbonsäurechloriden aus Carbonsäuren
- Aromatischen Sulfonsäurechloriden
- Alkylchloriden aus aliphatischen Alkoholen

Diese Stoffklassen sind häufig Zwischenprodukte bei der Herstellung von Pharmawirkstoffen, Pflanzenschutzmitteln, Farbstoffen etc. Eine spezielle Anwendung ist der Einsatz als Elektrolyt in Lithiumbatterien.

Vorteile von SOCl_2 als Chlorierungsmittel:

- Als Koppelprodukte fallen nur gasförmige Verbindungen an (SO_2 , HCl), das Endprodukt ist daher leicht abzutrennen.
- Thionylchlorid ist vergleichsweise einfach zu handhaben.
- Die Ausbeuten sind in der Regel sehr hoch (auch bei optisch aktiven Ausgangsverbindungen).

Hersteller: Bayer Chemicals, SF-Chem.

5.8

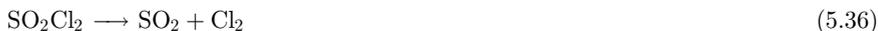
Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2)

Die Herstellung von Sulfurylchlorid erfolgt durch Einleiten von Schwefeldioxid und Chlorgas in eine mit Wasser gekühlte Glaskolonnen, die einen Katalysator enthält, z. B. Aktivkohle. Alternativ wird Flüssigchlor bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in flüssiges Schwefeldioxid in Gegenwart von gelösten Katalysatoren wie Campher, Terpenen, Ethern oder Estern eingeleitet. Die Reinigung erfolgt durch Destillation.

Durch Einleiten von Sauerstoff bei $30\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ in das Rohgemisch wird die Ausbeute verbessert [72]. Als Katalysator kann Silicagel mit einer Oberfläche von $100\text{--}700\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ eingesetzt werden. Die Herstellung aus gasförmigem SO_2 und Chlor (Volumenverhältnis 1 : 15) mit 0,5 Volumenteilen Stickstoff wird bei $15\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeführt [73]. Als Katalysator wird Siliciumcarbid mit einer Oberfläche von $> 10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ [74] bzw. mit $< 1000\text{ ppm}$ Schwermetall dotierte Aktivkohle [75] eingesetzt.

Die Dichte von Sulfurylchlorid beträgt bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ $1,640\text{ g cm}^{-3}$, der Siedepunkt $69\text{ }^\circ\text{C}$ bei $0,1\text{ MPa}$. Sulfurylchlorid ist u. a. löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Eisessig.

Sulfurylchlorid ist ein vielseitig einsetzbares, selektives Chlorierungsmittel. Chemisch verhält es sich vielfach ähnlich wie eine Mischung aus Schwefeldioxid und Chlor. In Umkehr der Bildungsreaktion zerfällt es oberhalb von etwa $200\text{ }^\circ\text{C}$ oder bei Anwesenheit von Katalysatoren gemäß:



Bei Umsetzung von Phenolen mit Sulfurylchlorid wird die Chlorierung in *p*-Stellung bevorzugt. Daneben dient Sulfurylchlorid zur Einführung der SO_2 -Gruppe in organische Verbindungen bzw. als Sulfochlorierungsmittel.

Sulfurylchlorid wird industriell verwendet zur Herstellung von:

- Chlorphenolderivaten, bevorzugt in *p*-Stellung
- Sulfonylchloriden
- Sulfonsäuren bzw. Sulfonaten.

Diese Stoffklassen sind häufig Zwischenprodukte bei der Herstellung von Pharmawirkstoffen, Pflanzenschutz- und Desinfektionsmitteln, Farbstoffen etc.

Die Vorteile von Sulfurylchlorid als Chlorierungsmittel sind:

- Als Koppelprodukte fallen nur gasförmige Verbindungen an (SO_2 , HCl), das Endprodukt ist daher leicht abzutrennen.
- Die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen mit Sulfurylchlorid verläuft selektiver als mit elementarem Chlor, sodass Nebenreaktionen vermieden werden können.

Hersteller: Bayer Chemicals, SF-Chem.

5.9

Anorganische Sulfonsäuren

Wichtige physikalische Daten der anorganischen Sulfonsäuren Chlorsulfonsäure (Chloroschwefelsäure) und Fluorsulfonsäure (Fluorschwefelsäure) sind im folgenden aufgeführt

Fluorsulfonsäure (FSO_3H)	Molekularmasse 100,05 Dichte $1,725 \text{ g cm}^{-3}$ Siedepunkt $163 \text{ }^\circ\text{C}$
Chlorsulfonsäure (ClSO_3H)	Molekularmasse 116,52 Dichte $1,77 \text{ g cm}^{-3}$ Siedepunkt $152 \text{ }^\circ\text{C}$

Chlor- und Fluorsulfonsäure werden nach folgendem Schema dargestellt:



Die Ausbeuten liegen bei nahezu 100%. Das SO_3 -gasförmig wird aus Oleum durch Destillation gewonnen. HCl -gasförmig und HF -flüssig müssen jeweils wasserfrei sein. Die Reaktionswärme wird mit einem Kühlabsorber, in dem die Sulfonsäure umgepumpt und dabei gekühlt wird, abgeführt [76]. Bei Chlorsulfonsäure ist auch eine direkte Kühlung in Aluminium-Röhrenkühlern erprobt. Als Nebenprodukte entstehen unter anderem Disulfonsäuren.

Chlorsulfonsäure wird für die Herstellung folgender Produkttypen verwendet:

- α -Olefinulfonate (Sulfonierung von Olefinen)
- Alkylsulfate (Veresterung von Fettalkoholen)
- Alkylethersulfate (Sulfatierung von Oxethylaten)
- Sulfonierung von aromatische Verbindungen (bei der Herstellung von Ionenaustauschern)

- Toluolsulfonsäurechlorid durch Umsetzung mit Toluolsulfonsäure (Vorprodukt der Saccharinherstellung).

Hersteller: BASF, SF-Chem.

Fluorsulfonsäure wird nach Gillespie Ronald J. auch als Supersäure bezeichnet. Eine Mischung mit der Lewis-Säure SbF_5 stellt die stärkste bekannte Säure dar, und wurde von OLAH »magische Säure« genannt, da diese auch Methan und Edelgase protonieren kann.



Fluorsulfonsäure wird technisch eingesetzt:

- als Katalysator bei der Polymerisation von fluorhaltigen Monomeren,
- im Bleikristallpoliturverfahren zur schonenden und umweltschonenden Glasätzung,
- zur Herstellung von BF_3 .



Das mit SO_2 verunreinigte BF_3 -Gas wird in eine Mischung von H_3BO_3 und Schwefelsäure eingeleitet. Dabei wird BF_3 absorbiert und SO_2 gasförmig entfernt [77].

Hersteller: Bayer Chemicals.

5.10

Schwefelsäure electronic grade (H_2SO_4)

Sehr reine Schwefelsäure, früher als chemisch rein bezeichnet, trägt heute Bezeichnungen wie ultrapure, electronic grade oder hochrein. Der weltweite Bedarf an hochreiner Schwefelsäure wurde 1997 auf 32 800 t geschätzt.

Ein Verfahren zur Herstellung von hochreiner Schwefelsäure wird in [77] beschrieben. Beim Prozess wird besonders auf die Abwesenheit von Metall-Ionen, Schwefeldioxid und Partikeln geachtet. Das wird folgendermaßen erreicht:

- a) das als SO_3 -Quelle eingesetzte 10–70% ige Oleum wird mit so viel Wasserstoffperoxid versetzt, dass der SO_2 Gehalt im Oleum < 10 ppm beträgt,
- b) das im Oleum enthaltende SO_3 wird in einem Fallfilmverdampfer bei 90 bis 130 °C verdampft,
- c) die im SO_3 -Gas enthaltenden Spuren an Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure werden in einem Kerzenfilter abgeschieden,
- d) das hochreine SO_3 -Gas wird mit einem Inertgasanteil (Luft oder Stickstoff) von bis zu 50% Volumenanteil angereichert, und
- e) das SO_3 -Gas wird in hochreine Schwefelsäure (90–99%) eingeleitet. Durch Zugabe von hochreinem Wasser wird die Schwefelsäurekonzentration eingestellt.

Die hochreine Schwefelsäure wird ein- bis dreistufig mit Filtergewebe aus Polyfluoralkoxy-Copolymer (PFA) oder PTFE mit einer Porenweite von 0,1–1 μm filtriert. Als

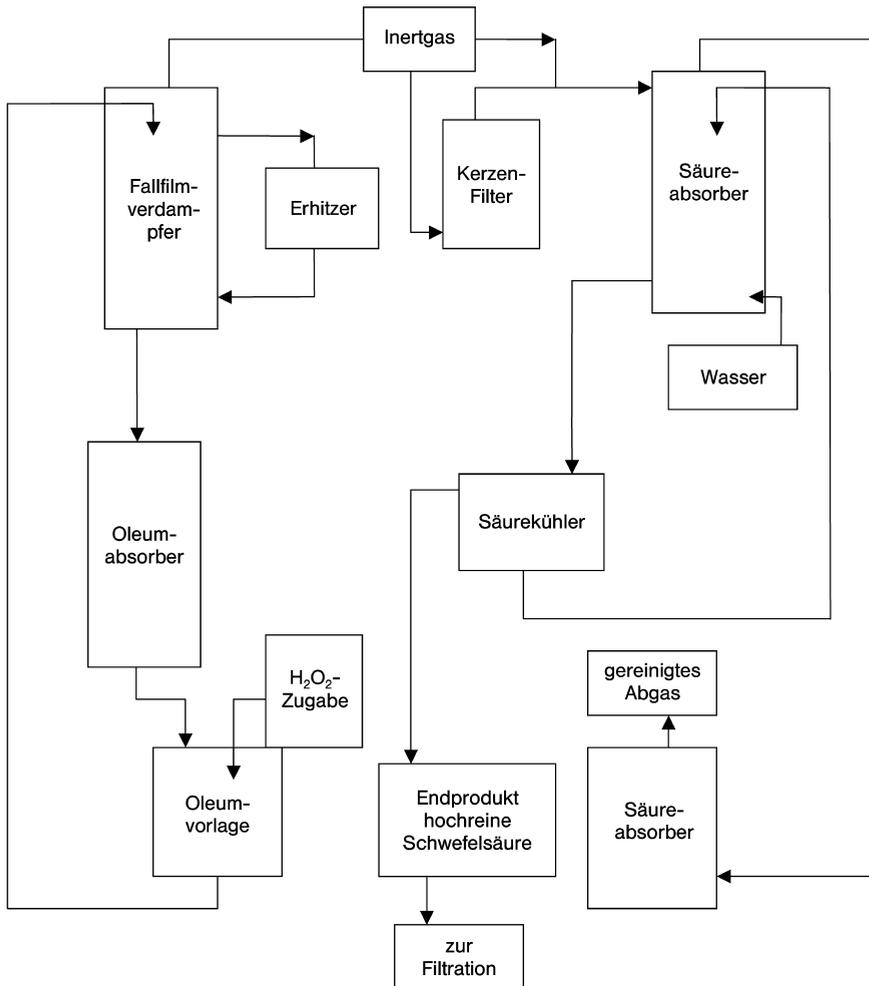


Abb. 5.2 Verfahrensschema der Herstellung hochreiner Schwefelsäure

Reaktormaterial wird ein mit PTFE ausgekleideter Apparat verwendet. Das Verfahrensschema ist in Abbildung 5.2 gezeigt.

Die erreichte Säurequalität wird wie folgt charakterisiert:

- < 100 ppt kationische Verunreinigungen,
- 10–50 ppt anionische Verunreinigungen und
- < 10 bis < 1000 Partikeln in der Probe.

Eine ähnliche Anlage wurde erstmals 1997 in Taiwan von Merck KGA, Darmstadt, und Lurgi gebaut [78].

Hersteller: Merck, BASF, Rhodia.

Hochreine Schwefelsäure wird seit 1970 zusammen mit Wasserstoffperoxid als »piranha bath« zur Reinigung von Wafern verwendet. Bei 90–120 °C werden alle organischen und anorganischen Verunreinigungen aufgelöst. Außerdem werden mit hochreiner Schwefelsäure andere hochreine Chemikalien erzeugt, z. B. Flusssäure. Man unterscheidet verschiedene Qualitätsklassen beginnend bei dem Leitmetall < 0,1 ppm Eisen. Die gesamte Handhabung muss unter Reinraumbedingungen erfolgen.

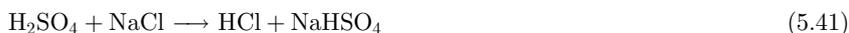
Wegen der immer kleiner werdenden Bauteile in der Halbleiterindustrie werden immer reinere Elektronikchemikalien erforderlich. Ein wesentlicher Teil der Aufwendungen bei der Herstellung hochreiner Schwefelsäure wird für die Analytik benötigt.

5.11

Natriumhydrogensulfat (NaHSO₄)

Natriumhydrogensulfat (Natriumbisulfat) wird u. a. nach folgenden Methoden hergestellt:

- bei der Erzeugung wasserfreier, reiner HCl nach Gleichung (5.41) in einer NaHSO₄-Schmelze bei 300 °C [79]



- aus Schwefelsäure und Natriumsulfat in wässriger Lösung bei 80 °C [80]



Das farblose Salz mit > 93 % Gehalt an NaHSO₄ ist mit 286 g L⁻¹ vollständig in Wasser löslich. Der pH-Wert einer Lösung mit 20 %-Massenanteil NaHSO₄ beträgt 1–1,2 (Datenblatt Grillo-Werke 2003).

Der größte europäische Hersteller sind die Grillo-Werke.

Das Produkt wird verwendet als saure Komponente in Reinigern für Haushalt, Industrie und Molkerei. Es war früher als »feste Säure« bekannt. In den Formulierungen für Reiniger wurde es teilweise durch Citronensäure ersetzt.

5.12

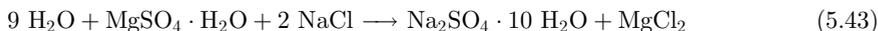
Natriumsulfat/Kaliumsulfat

Natriumsulfat kommt in Form der natürlichen Mineralien Glauberit, Thenardit, Mirabelit u. a. vor. Die technischen Salze sind: Na₂SO₄ · 10 H₂O (Glaubersalz) und Na₂SO₄ (wasserfrei). Oberhalb von 32,2384 °C schmilzt das Dekahydrat. Natriumsulfat bildet eine Reihe von Doppelsalzen mit K, Na, Mg, Ca.

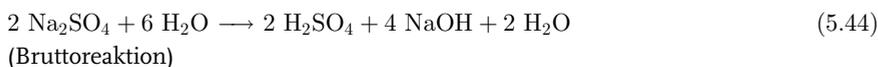
Natriumsulfat wird aus natürlichen, gesättigten Salzlösungen oder kristallinen Rückständen aus Eindampfungen hergestellt. Als Koppelprodukt fällt es bei verschiedenen chemischen Prozessen nach Kristallisation und Calcinierung an, wie z. B.:

- Herstellung von Ascorbinsäure, Ameisensäure und Weinsäure
- Batteriesäure-Recycling [81]
- Borsäureherstellung aus Borax
- Celluloseherstellung
- Herstellung von Chromchemikalien wie Chromsäure

- Herstellung von SiO₂-Pigmenten
- Herstellung von Chlordioxid
- Herstellung von Methionin
- Herstellung von Magnesiumhydroxid aus Magnesiumsulfat
- bei der Kalisalzauflösung



Einen umfassenden Überblick über das Gebiet der Herstellung und Verwertung von Natriumsulfat liefert [82]. Die Verwertung mit Hilfe elektrochemischer und Konvertierungsverfahren wird 1989 als wirtschaftlich aussichtsreiche Entsorgung angesehen. Reduktionsprozesse werden wegen des damit verbundenen hohen Energieaufwands weniger günstig beurteilt. Aussichtsreich ist die Elektrodialyse mit bipolaren Membranen:



mit einem Konvertierungsverfahren kann Kaliumsulfat hergestellt werden:



Im Jahr 2000 hat sich die Natriumsulfatproduktion in Deutschland im Vergleich zu 1998 um 28 % reduziert [83].

Annähernd 67 % der Welt-Natriumsulfatproduktion im Jahre 1997 stammte aus natürlichen Quellen (siehe Tabelle 5.1). Diese Menge wurde durch synthetisches Natriumsulfat aus verschiedenen chemischen und anderen Prozessen ergänzt.

Tab. 5.1 Weltproduktion Natriumsulfat 1997 nach Ländern in 10³ t [84]

Ausgewählte Länder	
Naturnatriumsulfat	
Kanada	305
China	1450
Iran	280
Mexiko (bloedite)	525
Südafrika	55
Spanien	600
Türkei	300
Turkmenistan	100
USA	318
Gesamt Naturnatriumsulfat	3990
Synthetisches Natriumsulfat	
Österreich	100
Belgien	250
Frankreich	120
Deutschland	120
Italien	125
Japan	195
Spanien	100
USA	262
Gesamt synthetisches Natriumsulfat	1520
Weltproduktion	5520

Mit 50% Anteil zählt die Seifen- und Waschmittelindustrie zu den größten Verbrauchern. Zusatz von Natriumsulfat fördert den freien Fluss des Waschmittels in die Waschtrommel und verhindert das Zusammenbacken beim Lagern. Weitere Verwendungen sind:

- bei der Glasherstellung zum Klären und Entschäumen der Glasschmelze (Bildung von Schwefeldioxid),
- beim Färben als Fixativ zum Standardisieren der Farbstoff-Konzentration,
- bei der Papierherstellung,
- Herstellung des Lichtechtpigments Ultramarinblau.

Die Hersteller von Natriumsulfat sind Mitglieder in der Sodium Sulphate Producers Association (SSPA).

Kaliumsulfat hat als Düngemittel Bedeutung (siehe 2 Düngemittel, Bd. 8, Abschnitt 2.2.3). Der Verbrauch von Kaliumsulfat in Westeuropa als Düngemittel in 1000 t [85] betrug:

Jahr	1962/63	1973/74	1982/83	1992/93	2001/02
Kaliumsulfat	174	156	124	117	102

5.13

Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄)

Ammoniumsulfat fällt bei folgenden Prozessen an [86]:

- direkte Neutralisation/Reinigung von Kokereiabgas

$$2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \quad \Delta H = -283,5 \text{ kJ} \quad (5.46)$$

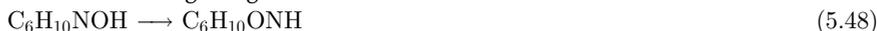
- bei der Herstellung von Caprolactam

Oximierung von Cyclohexanon:



Neutralisation nach (5.46)

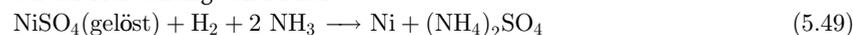
Beckmann-Umlagerung mit Oleum:



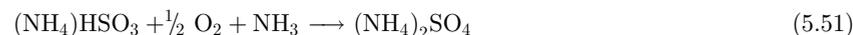
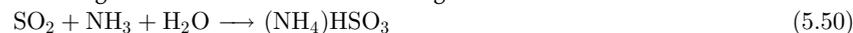
Neutralisation nach (5.46)

- bei der schwefelsauren Hydrolyse von Acrylnitril unter Bildung von Acrylamidsulfat und bei der Hydrolyse von Methacrylnitril zum Sulfat des Methacrylamids.

- bei der Herstellung von Nickel



- bei der Entfernung von SO₂ aus Abgasen von Kraftwerken oder von Einfachkontaktanlagen der Schwefelsäureherstellung.



Zur Reduzierung der Ammoniumsulfatmenge wurden Alternativrouten für die verschiedenen Prozesse entwickelt. Degussa arbeitet z. B. den Sulfatabfall durch Verbrennung und Rückgewinnung von SO_2 für die Herstellung von Schwefelsäure auf.

Ammoniumsulfat wird vor allem in den tropischen Ländern pulverförmig als Düngemittel eingesetzt (siehe Düngemittel, Bd. 8, Abschnitt 2.2.1.1). Sein Schwefel-/Stickstoffgehalt liegt bei 24/21%. Verglichen mit anderen Düngemitteln hat Ammoniumsulfat die Vorteile, dass es nicht explosiv und nicht entflammbar ist. Im Boden muss Ammonium erst zu Nitrat umgewandelt werden, bevor der Stickstoff diffusionskontrolliert und damit dosiert durch die Pflanze aufgenommen werden kann. Dieser Vorgang wird durch Wärme und Feuchtigkeit beschleunigt. Eingesetzt wird Ammoniumsulfat besonders bei Tee-, Zitrusfrucht-, Wein-, Ananas-, Soja- und Kautschuk-Kulturen. Außerdem wird es zur Korrektur des Boden-pH-Wertes basischer Böden verwendet.

Weitere Einsatzgebiete sind:

- als Nahrungsmittelzusatzstoff für Tiere (USA),
- Reinigung von Abwässern in Kombination mit Chlor,
- Zusatzstoff bei Formulierungen zur Brandbekämpfung,
- Flammenschutzmittel für Cellulose,
- bei Fermentationsprozessen.

Der Weltverbrauch an Ammoniumsulfat lag 2001/02 bei ca. $2,6 \cdot 10^6$ t. In Europa ist der Bedarf stark rückläufig und betrug 2001/02 nur noch $209 \cdot 10^3$ t.

Verbrauch in Westeuropa als Düngemittel in 10^3 t [85]

Jahr	1962/63	1973/74	1982/83	1992/93	2001/02
Ammoniumsulfat	837	554	450	280	209

5.14

Calciumsulfate ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

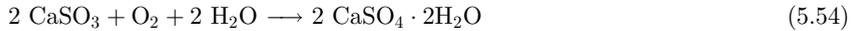
Der Rohstoff Calciumsulfat wird als Anhydrit oder als Gipsvorkommen in Meeres-Sedimenten gefördert (z. B. im Pariser Becken, Jahresproduktion $5 \cdot 10^6$ t a^{-1}). Nach dem Mahlen ist der Anhydrit direkt verwendbar. Die Produktion von Naturgips betrug 2002 weltweit $103 \cdot 10^6$ t, davon entfielen u. a. $16,1 \cdot 10^6$ t auf die USA, $11,0 \cdot 10^6$ t auf den Iran, $8,6 \cdot 10^6$ t auf Kanada, $4,5 \cdot 10^6$ t auf Frankreich [87] und $2,5 \cdot 10^6$ t auf Deutschland. Ca. 50% der Gesamtproduktion der USA besteht aus Naturgips.

Technisch erzeugte Calciumsulfate entstehen bei speziellen Verfahren [88, 89]:

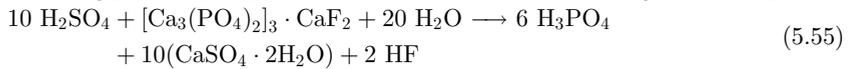
- synthetischer Anhydrit als Koppelprodukt der Herstellung von Flusssäure aus Flussspat



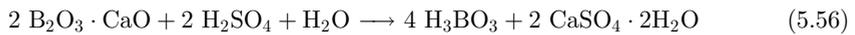
- α -Halbhydrat und thermischer Anhydrit aus Gips der Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA-Gipse) – geschätzte Menge in Deutschland 2000 ca. $6,3 \cdot 10^6$ t



- Phosphogips als Koppelprodukt der Phosphorsäureherstellung aus Fluorapatit



- Borgips als Koppelprodukt der Borsäureherstellung aus Borocalcit oder Colemanit



- Gipse aus der Neutralisation von Schwefelsäurelösung aus der Hydrolyse des Titanerzaufschlusses (Sulfatverfahren mit FeTiO_3 (Ilmenit)), Anfall ca. $600\,000 \text{ t a}^{-1}$ in Frankreich.

Die Weltproduktion von synthetischem Gips wird 2001 auf $110 \cdot 10^6$ t geschätzt. Die deutsche Gesamtproduktion an Gips und Anhydrit betrug 1998 $10 \cdot 10^6$ t (siehe Tabelle 5.3).

Unter Einwirkung von Wärme verliert Gips Wasser (s. Abb. 5.3). Die durch Calciniertung oder Autoklavenbehandlung/Trocknung hergestellten technischen Calciumsulfate werden gebrochen, mit Zusatzstoffen gemischt, zu Pulver fein gemahlen und mit einem Anreger/Abbindeverzögerer versetzt. Bei Zugabe von Wasser (Anmachewasser) bildet sich das Dihydrat zurück.

Calciumsulfate finden Verwendung in der Bauindustrie als Fließestriche, zur Herstellung von Gipsplatten, Baugipsen und Gips-Wandplatten (siehe Bauchemie, Bd. 7, Abschnitt 2.3).

Hersteller: IGE, Gebr. Knauf Westdeutsche Gipswerke, Bayer Chemicals, Fluor Chemie Stulln.

Tab. 5.3 Gips- und Anhydritproduktion in Deutschland 1998 in 10^6 t [90]

Rohstoff	1998
Gips- und Anhydritgestein	4,6
REA-Gips aus Braunkohlekraftwerken	3,0
REA-Gips aus Steinkohlekraftwerken	2,1
Sonstige synthetische Calciumsulfate	0,3
Gesamtverbrauch	9,7

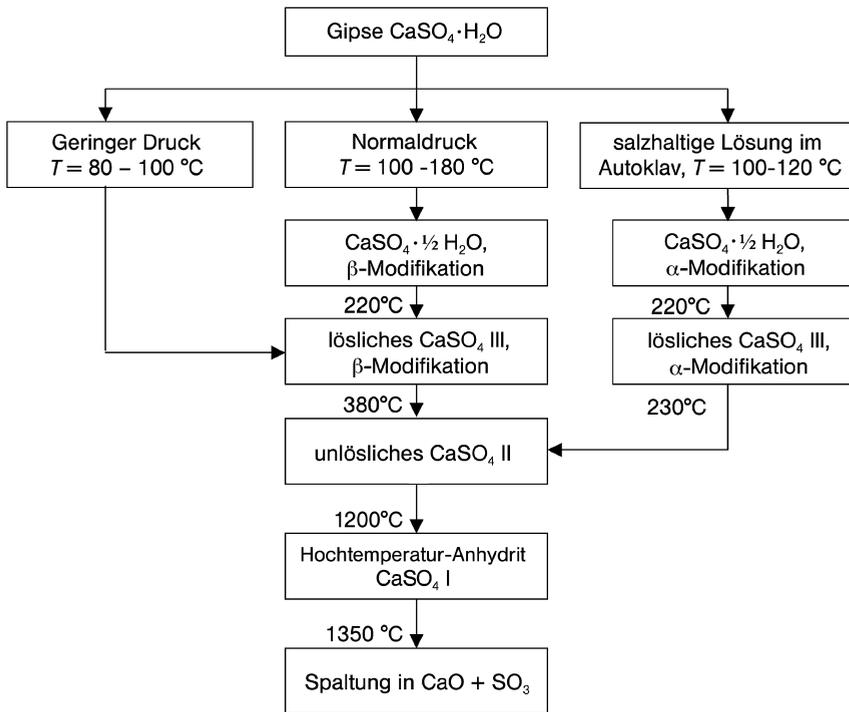


Abb. 5.3 Wärmebehandlung von Calciumsulfaten nach [89]

5.15

Zinksulfat (ZnSO_4)

Zinksulfat-Lösung entsteht bei folgenden Prozessen:

- beim Auflösen von Zinkoxid aus dem Röstprozess mit Schwefelsäure,
- bei der Absorption von SO_2 -haltigen Gasen mit einer Zinkoxid-Suspension unter Bildung von Zinksulfit, das mit Schwefelsäure in Sulfat überführt wird [91],
- im Leaching-Prozess von Zinksulfid-Konzentrat mit 20–40%iger Schwefelsäure bei 120–140 °C unter Lufteinwirkung [92].

Die Reinigung von Zinksulfat-Lösung von mitgeführten Schwermetallen oder organischen Begleitstoffen ist Gegenstand vieler Publikationen.

Reines Zinksulfat wird durch Auflösen von Zink-Granalien in einem mit Platin/Titan ausgekleideten Apparat in Schwefelsäure hergestellt [93].

Zinksulfat wird verwendet zur Herstellung von Zinkoxid, in der Pharmaindustrie und der Futtermittelherstellung (Zink ist ein wichtiges Spurenelement) und in der Düngemittelindustrie. Zinksulfat wirkt in geringen Konzentrationen stimulierend auf das Wachstum von Pflanzen und steigert die Ernteerträge. Aber auch die technischen Anwendungen bei der Chemiefaserherstellung, in der Galvanoindustrie und

bei der Farbenproduktion zeigen das vielseitige Anwendungsspektrum von Zinksulfat.

Hersteller: Grillo.

5.16

Bariumsulfat (BaSO_4)

Bariumsulfat wird durch Aufschluss von Schwerspat und durch kontrollierte Fällung von Bariumsalzen mit Schwefelsäure hergestellt.

Eine Methode zur Herstellung von Bariumsulfat mit Partikelgrößen von 0,1–2 μm ist in [94], von Partikelgrößen im Bereich 0,1–10 μm in [95] beschrieben.

Bariumsulfat wird verwendet:

- als Füllstoff und Additiv für Beschichtungen
- im medizinischen Bereich als Kontrastmittel nicht nur für die röntgenologische Untersuchung des Magen-Darm-Traktes. In röntgenopaken Kunststoffen wie Kathetern, Drainage-Röhrchen und Kanülen kann Röntgenbaryt, als Additiv in die Kunststoffrohmasse eingearbeitet, diese Implantate auf dem Röntgenshirm sichtbar machen.

Bariumsulfat-Nanopartikeln werden nach einem speziellen Verfahren hergestellt. Die sphärischen Teilchen weisen eine Größe von < 100 nm aus und sind damit transparent. Sie werden angewendet für:

- Stabilisierung organischer und anorganischer Pigmente gegen Flokkulation
- Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften eines Lackes, insbesondere für Leiterplattenbeschichtungen (PCB-Coatings).

Die Weißpigmente *Lithopone* sind eine Mischung aus 30% ZnS und 70% BaSO_4 . Die Mischung ist chemisch gegen Säuren und Basen beständig (siehe Anorganische Pigmente, Bd. 7, Abschnitt 3.2). Lithopone werden aus einer Zink-Bariumsalz-Lösung gemeinsam gefällt und calciniert.



Lithopone finden in Kittten, Fugen- und Dichtungsmassen, Primern und Grundierungen sowie Straßenmarkierungsfarben Verwendung, sowie in UV-härtenden Holzgrundierungen.

Hersteller: Sachtleben.

5.17

Eisensulfate (Fe(II) , Fe(III)SO_4)

Eisen(II)-sulfat wird in folgenden Prozessen hergestellt:

- im Sulfatverfahren bei der Herstellung von Titandioxid aus Ilmenit [17, 96],

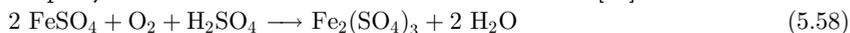
Nach der Hydrolyse der Schwarzlösung fallen nach Abtrennung von TiO_2 Waschlösungen an, die stufenweise aufkonzentriert werden. Dabei anfallendes Eisensulfat-Heptahydrat (Grünsalz) wird abgetrennt. Die bis auf $< 3,5\%$ Fe konzentrierte schwefelsäurehaltige Waschlösung wird in den Aufschlussprozess zurückgeführt (siehe Anorganische Pigmente, Bd. 7, Abschnitt 3.1.2.2).

- beim Konzentrieren von Metallsalz-Lösungen aus Ätzprozessen von Metallen z. B. Beizsäure,

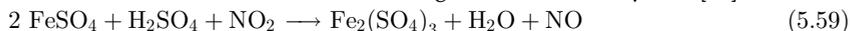
Zur Herstellung von fließ- und lagerfähigem Grünsalz wird feuchtes und getrocknetes Grünsalz in bestimmten Verhältnissen vermischt [97].

Die Herstellung von Eisen(III)-sulfat aus Eisen(II)-sulfat erfolgt nach folgenden Methoden:

- Oxidation eines schwefelsauren Slurries aus Eisen(II)-sulfat-Monohydrat oder -Heptahydrat mit molekularem Sauerstoff bei $60\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$ [98].

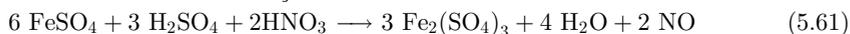


- durch Oxidation in schwefelsaurer Lösung mit NO_x als Katalysator [99]:



In einem zum einem Drittel gefüllten geschlossenen Kessel bei $90\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ unter einem Druck von $2,8\text{--}4,1$ bar werden in der Gasphase NO , NO_2 und O_2 mit eingedüster $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{FeSO}_4$ -Lösung umgesetzt. Aus der flüssigen Phase wird die Eisen(III)-salz-Lösung abgezogen. Durch Änderung der Anteile an Schwefelsäure werden mehrkernige Eisen(III)-sulfate erhalten, z. B. $\text{Fe}_7(\text{SO}_4)_{10}\text{OH}$. Die Denitrierung der Lösungen erfolgt mit Sauerstoff.

- durch Oxidation mit HNO_3



Das dabei anfallende NO muss in einen Salpetersäureprozess zurückgeführt werden.

- durch Oxidation mit Luftsauerstoff bei $\text{pH} > 5$

Die Reaktion verläuft sehr schnell, aber es bilden sich Eisenhydroxid oder Eisenoxid-Verbindungen, die neutralisiert werden müssen.

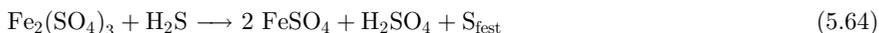
- durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid [100]



- durch Oxidation mit Chlor entsteht Eisenchlorosulfat



Eisen(II/III)-sulfate werden auch bei der Absorption von H_2S unter Bildung von Schwefel eingesetzt:



Die Reoxidation erfolgt zum einen durch Sauerstoff in Gegenwart von NO [101] oder mit Luftsauerstoff unter Beteiligung des Bakteriums *Thiobacillus Ferroxidans*

[102]. Das letztere Verfahren wird auch bei der Entschwefelung von Biogas angewendet [103].

Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (Grünsalz) wird verwendet:

- als Fällungs-Flockungsmittel in Kläranlagen zur Phosphatelimination, Blähschlammbekämpfung, Schwefelwasserstoffbekämpfung,
- zur Industrieabwasserreinigung, Trinkwasserreinigung,
- als Rohstoff für die Produktion von gelben und roten Eisenoxid-Pigmenten,
- zur Herstellung von SO_2 und Eisenoxid in der thermischen Spaltung [17],
- zur Verwertung in der Zementklinkerproduktion zur Chromatreduktion bei gleichzeitiger effektiver NO_x -Emissionsminderung (vorgeschlagen) [104],
- zur Abwendung der Chlorose im Weinbau.

Nach Erhitzen mit trockener Luft wird das *Eisensulfat-Monohydrat* erhalten, das verwendet wird für die Chromatreduktion, Futtermittelherstellung, Düngemittelherstellung, sowie als Fällungs- und Flockungsmittel in der Abwasserbehandlung.

Eisen(III)-sulfat wird bevorzugt als Fällungs-Flockungsmittel in Kläranlagen für Schwermetalle verwendet.

Handelsnamen: Quickflock, Ferrogranul

Hersteller: Kronos, Ecochem.

5.18

Schwefelkohlenstoff (CS_2)

Für die Herstellung von Schwefelkohlenstoff sind bisher zwei unterschiedliche Verfahren bekannt:

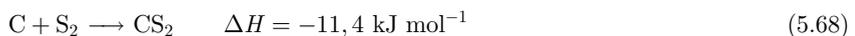
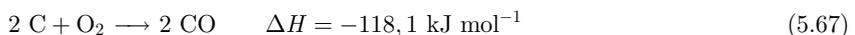
- Reaktion eines Kohlenwasserstoffes (Methan, Ethan, Propan) mit Schwefeldampf bei 600–750 °C



- festes kohlenstoffhaltiges Material (Retortenkohle, Aktivkohle, getrocknete Braunkohle, Petroleumkoks) wird durch Überleiten von Schwefeldampf zur Reaktion gebracht.



In [105] wird Schwefelkohlenstoff aus einem festen kohlenstoffhaltigen Material mit Schwefel hergestellt, indem unter Zugabe von Sauerstoff eine autotherme Reaktion in einem Fließbett unterhalten wird (Abb. 5.4). Der Vorteil liegt darin, dass eine breite Palette an kohlenstoffhaltigem Material eingesetzt werden kann. Die Umsetzung von Kohlenstoff mit Sauerstoff zu Kohlenmonoxid ist die Schlüsselreaktion, mit der die Temperatur des Wirbelbettes gesteuert wird.



Der Arbeitsbereich mit den optimalen Reaktionsbedingungen liegt bei:

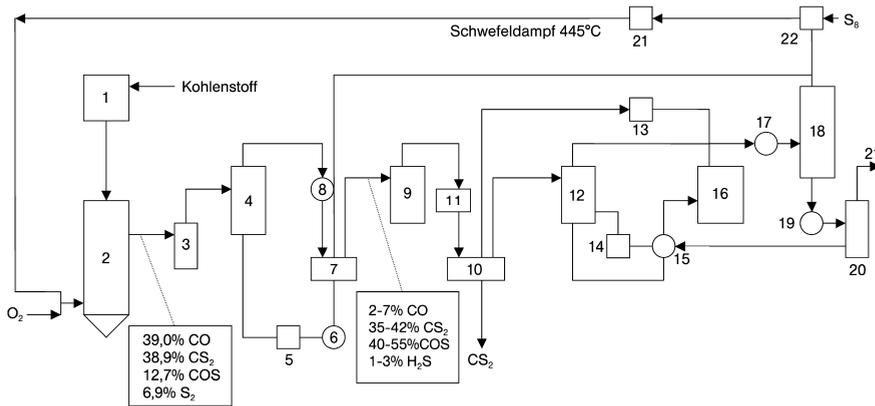


Abb. 5.4 autotherme Herstellung von CS₂

1 Mahlanlage (60–200 mesh), 2 Wirbelreaktor, 3 Zyklon, 4 Schwefel-Quenche, 5 Schwefelfilter, 6 Schwefelpumpe, 7 Schwefelvorlage, 8, 11, 13 Kondensator, 9 CS₂-Wäscher, 10 CS₂-Vorlage, 12 CS₂-Absorber, 14 Ölvorlage, 15 Wärmetauscher, 16 CS₂-Stripper, 17 gasbeheizter Erhitzer (37–450 °C) 18 katalyt. Disproportionierungsreaktor (2COS → CS₂ + CO₂), 19 Kühler, 20 CS₂-Abscheider, 21 Abgas zur Claus-Anlage

$T = 995\text{--}1064\text{ °C}$, einem S/O-Verhältnis von 1–2, einer Oberflächengeschwindigkeit von $0,05\text{--}0,4\text{ m s}^{-1}$ und einer Kontaktzeit von 4–15 s. Anstelle von Sauerstoff kann auch COS und Schwefeldampf eingesetzt werden.

Schwefelkohlenstoff ist giftig, leicht entzündlich und reproduktionstoxisch (Kategorie 3). Der Siedepunkt liegt bei $46,5\text{ °C}$ (untere Explosionsgrenze: 1% Volumenanteil, obere 60% Volumenanteil).

Schwefelkohlenstoff wird verwendet:

- für die Umsetzung der Alkalicellulose bei 30 °C unter Bildung von Cellulosexanthogenat (Viskose)
- als Rohstoff für die Herstellung von CCl₄
- als Lösemittel
- als Rohstoff für organische Schwefelverbindungen.

Hersteller: Carbosulf Chemische Werke.

6

Vorschriften in Deutschland/EU

6.1

Bestimmungen der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft in Deutschland

Die Prozesse zur Herstellung von Schwefel, SO_2 und H_2SO_4 sind in Deutschland nach TA-Luft hinsichtlich ihrer Emissionen im Jahre 2002 neu festgelegt worden [106]. In der VDI-Richtlinie [107] für Schwefelsäureanlagen wurde die TA-Luft 1982 allgemeinverständlich erläutert. Sie ist entsprechend anzupassen. Der erforderliche Umsatz von Schwefelsäureanlagen, d. h. der Umsatz von SO_2 zu SO_3 , wurde für Neuanlagen mit Doppelkontakt von 99,6 % auf 99,8 % heraufgesetzt. Den Zusammenhang zwischen dem Umsatz und der eingesetzten Gaskonzentration sowie der daraus resultierenden Emission zeigt Abbildung 6.1.

Die speziellen Regelungen für die genannten Stoffe können dem folgenden Auszug der TA-Luft 2002 entnommen werden:

Anlagen zur Herstellung von Schwefel (5.4.4.1 p.1):

Schwefelemissionsgrad:

- a) Bei Clausanlagen mit einer Kapazität bis einschließlich 20 Mg Schwefel je Tag darf ein Schwefelemissionsgrad von 3 vom Hundert nicht überschritten werden.
- b) Bei Clausanlagen mit einer Kapazität von mehr als 20 Mg Schwefel je Tag bis einschließlich 50 Mg Schwefel je Tag darf ein Schwefelemissionsgrad von 2 vom Hundert nicht überschritten werden.
- c) Bei Clausanlagen mit einer Kapazität von mehr als 50 Mg Schwefel je Tag darf ein Schwefelemissionsgrad von 0,2 vom Hundert nicht überschritten werden.

SO_x : Die Anforderungen der Nummer 5.2.4 für die Emissionen an Schwefeloxiden finden keine Anwendung.

COS und CS_2 : Die Abgase sind einer Nachverbrennung zuzuführen; die Emissionen an Kohlenoxidsulfid (COS) und Kohlenstoffdisulfid (CS_2) im Abgas dürfen insgesamt die Massenkonzentration 3 mg/m^3 , angegeben als Schwefel, nicht überschreiten. Bei Clausanlagen der Erdgasaufbereitung findet Satz 1 keine Anwendung.

H_2S : Bei Clausanlagen der Erdgasaufbereitung gilt abweichend von Nummer 5.2.4, dass die Emissionen an Schwefelwasserstoff die Massenkonzentration 10 mg/m^3 nicht überschreiten dürfen.

Altanlagen*Schwefelemissionsgrad*

Bei Altanlagen dürfen folgende Schwefelemissionsgrade nicht überschritten werden:

- a) bei Clausanlagen mit einer Kapazität bis einschließlich 20 Mg Schwefel je Tag 3 vom Hundert,
- b) bei Clausanlagen mit einer Kapazität von mehr als 20 Mg Schwefel je Tag bis einschließlich 50 Mg Schwefel je Tag 2 vom Hundert,

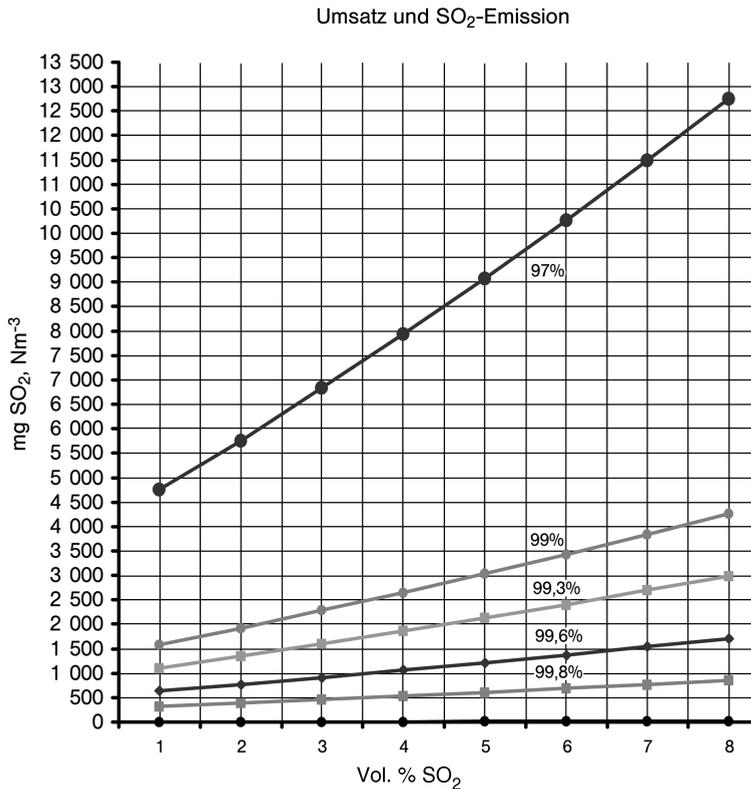


Abb. 6.1 Umsatz von Schwefelsäureanlagen und SO₂-Emission

- c) bei Clausanlagen mit einer Kapazität von mehr als 50 Mg Schwefel je Tag
- aa) bei Clausanlagen, die mit integriertem MODOP-Verfahren betrieben werden, 0,6 vom Hundert,
 - bb) bei Clausanlagen, die mit integriertem Sulfreeen-Verfahren betrieben werden, 0,5 vom Hundert,
 - cc) bei Clausanlagen, die mit integriertem Scott-Verfahren betrieben werden, 0,2 vom Hundert.

Anlagen zur Herstellung von Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid, Schwefelsäure und Oleum (5.4.4.1 m. 2):

H₂SO₄: Die Bildung von *Schwefelsäureaerosolen* ist insbesondere bei der Handhabung von Schwefelsäure oder Oleum so weit wie möglich zu begrenzen.

SO₂:

- a) Abgasführung

Bei Anlagen zur Herstellung von reinem Schwefeldioxid durch Verflüssigung ist das Abgas einer Schwefelsäureanlage oder einer anderen Aufarbeitungsanlage zuzuführen.

b) Umsatzgrade

aa) Bei Anwendung des *Doppelkontaktverfahrens* ist ein Umsatzgrad von mindestens 99,8 vom Hundert einzuhalten oder, soweit nur ein Umsatzgrad von mindestens 99,6 vom Hundert eingehalten wird, sind die Emissionen an Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid durch Einsatz einer nachgeschalteten Minderungstechnik, einer fünften Horde oder gleichwertiger Maßnahmen weiter zu vermindern.

Abweichend von diesen Anforderungen gilt bei einem mittleren SO_2 -Volumengehalt von weniger als 8 vom Hundert, bei schwankenden SO_2 -Eingangskonzentrationen und schwankenden Volumenströmen des Einsatzgases, dass ein Umsatzgrad von mindestens 99,5 vom Hundert einzuhalten ist.

bb) Bei Anwendung des *Kontaktverfahrens* ohne Zwischenabsorption und

(i) bei einem Volumengehalt an Schwefeldioxid im Einsatzgas von 6 vom Hundert oder mehr ist ein Umsatzgrad von mindestens 98,5 vom Hundert oder

(ii) bei einem Volumengehalt an Schwefeldioxid von weniger als 6 vom Hundert im Einsatzgas ist ein Umsatzgrad von mindestens 97,5 vom Hundert einzuhalten. Die Emissionen an Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid im Abgas sind bei diesen Verfahrenstypen durch Einsatz nachgeschalteter Minderungsmaßnahmen weiter zu vermindern.

cc) Bei Anwendung der *Nasskatalyse* ist ein Umsatzgrad von mindestens 98 vom Hundert einzuhalten.

SO_3 : Die Emissionen an Schwefeltrioxid im Abgas dürfen die Massenkonzentration 60 mg/m^3 nicht überschreiten.

6.2

Best available techniques (BAT) für Schwefel- und Schwefelsäureproduktion

BAT-Referenzen (deutsch BVT = Beste verfügbare Technik) sind bereits für Schwefel – enthalten in dem BREF »Mineral Oil and Refineries« [108] – und für Schwefelsäure aus metallurgischen Prozessen – enthalten in dem BREF »Non Ferrous Metals Industries« [109] – als finale Versionen genehmigt und veröffentlicht.

Hierbei wurden folgende Grenzwerte für Schwefelsäure aus metallurgischen Prozessen festgelegt (Tabelle 6.1).

Schwefelsäure, SO_2 , Oleum wurden in die Gruppe »Large Volume Chemicals-AAF« (LVIC-AAF) eingeteilt. Hier liegt bisher der Draft 2 [110] vor. Vorschläge zum BREF Schwefelsäure sind von der europäischen Schwefelsäureindustrie [111, 112] und dem Umweltbundesamt Österreich [113] herausgegeben worden.

Tab. 6.1 Grenzwerte für Schwefelsäure aus metallurgischen Prozessen

Tabelle 3.38: Kupferproduktion [110, S. 267]:

Schadstoff	Soll Umsatz mit BAT	Techniken, mit denen BAT erreicht wird:	Kommentar
SO ₂ -Reichgas (> 5 %)	> 99,7 %	Doppelkontakt Schwefelsäureanlage (der Endgas-SO ₂ -Gehalt hängt von der Eintrittskonzentration an SO ₂ ab). Ein Nebelfilter sollte für die Abscheidung von H ₂ SO ₄ -Nebel vorgesehen werden.	Sehr niedrige Schadstoffwerte werden durch eine intensive Gasreinigung vor der Kontaktanlage erreicht (Nass-Wäsche, Nass-EGR, Hg-Entfernung) um die Qualität der Schwefelsäure zu verbessern

Tabelle 5.45: Blei- und Zink-Produktion [110, S. 399]:

SO ₂ Abgas (~ 1–4 %)	>99,1 %	Einfachkontaktanlage oder Nass-Schwefelsäureanlage (der Endgas-SO ₂ -Gehalt hängt von der Eintrittskonzentration an SO ₂ ab)	Für niedrige SO ₂ Gehalte in Verbindung mit Trocken und Halbtrocken Wäschern zur Reduzierung der SO-Emission und zur Herstellung von Gipsen, wenn ein Markt vorhanden ist.
SO ₂ -Reich-Gas (> 5 %)	>99,7 %	Double contact sulphuric acid plant (der Endgas-SO ₂ -Gehalt hängt von der Eintrittskonzentration an SO ₂ ab). Ein Nebelfilter sollte für die Abscheidung von H ₂ SO ₄ -Nebel vorgesehen werden.	Sehr niedrige Schadstoffwerte werden durch eine intensive Gasreinigung vor der Kontaktanlage erreicht (Nass-Wäsche, Nass-EGR, Hg-Entfernung) um die Qualität der Schwefelsäure zu verbessern

Tabelle 6.14: Komplexe metallurgische Prozesse [110, S. 437]:

SO ₂ Abgas (~ 1–4 %)	>99,1 %	Einfachkontakt Schwefelsäureanlage oder Nass-Schwefelsäureanlage (der Endgas-SO ₂ -Gehalt hängt von der Eintrittskonzentration an SO ₂ ab)	Für niedrige SO ₂ -Gehalte in Verbindung mit Trocken und Halbtrocken Wäschern zur Reduzierung der SO-Emission und zur Herstellung von Gipsen, wenn ein Markt vorhanden ist.
SO ₂ -Reich-Gas (> 5 %)	> 99,7 %	Doppelkontakt-Schwefelsäureanlage (der Endgas-SO ₂ -Gehalt hängt von der Eintrittskonzentration an SO ₂ ab); Ein Nebelfilter sollte für die Abscheidung von H ₂ SO ₄ -Nebel vorgesehen werden.	Sehr niedrige Schadstoffwerte werden durch eine intensive Gasreinigung vor der Kontaktanlage erreicht (Nass-Wäsche, Nass-EGR, Hg-Entfernung) um die Qualität der Schwefelsäure zu verbessern
Säurenebel	< 50 mg Nm ⁻³	Nebelabscheider	

6.3

Verordnungen

6.3.1

Störfallstoffe SO₂, SO₃

SO₂-Gas ist ein Reizgas mit Wirkung auf die oberen Atemwege. Die Folgen einer akuten Vergiftung äußern sich in der Zunahme der Schleimhautsekretion, in der Verlangsamung des Schleimtransports und in einem Zusammenziehen der Bronchien. Die Lungenfunktion wird so verändert, dass der Atemwiderstand erhöht

wird. Das Auge wird verätzt. Die Wahrnehmungsgrenze beim Menschen liegt bei 0,3–1,5 ppm, die Geruchsschwelle bei 1,4–2,3 ppm und bei 2,0–2,5 ppm die Reizung von Auge/Atemwegen.

SO₂: Störfallstoff Nr. 2 (giftig)

SO₃: Störfallstoff Nr. 36

Oleum (20–65 %): Störfallstoff Nr. 10a (Gefahrenhinweis R14 oder R14/15)

6.3.2

Luftgrenzwerte für SO₂, SO₃, H₂SO₄

Deutschland hatte sich im Helsinki-Protokoll (1. Schwefel-Protokoll) verpflichtet, seine jährliche Schwefelemission bis 1993 um mindestens 30 % gegenüber dem Niveau von 1980 zu reduzieren. 1993 betragen die Emissionen von Schwefeldioxid $2945 \cdot 10^3$ t gegenüber $7514 \cdot 10^3$ t in 1980. Dies bedeutet einen Rückgang um 61 %. Die Zielstellung des 2. Schwefel-Protokolls (Minderung auf $990 \cdot 10^3$ t bis 2005) wurde ebenfalls schon erfüllt. Im Rahmen der EU-Richtlinie zu nationalen Emissionsobergrenzen besteht nunmehr die Verpflichtung, die SO₂-Emissionen bis 2010 auf $520 \cdot 10^3$ t zu verringern. In 2000 wurde in Deutschland eine Menge von $795 \cdot 10^3$ t SO₂ emittiert [114].

Die Emissionen von Schwefeldioxid in 10^3 t nach Verursachern sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

In Deutschland wurden die Luftgrenzwerte für SO₂ und Schwefelsäure entsprechend den Grenzwerten der EU (SCOEL) geändert [115].

Tab. 6.2 Emissionen von Schwefeldioxid in 10^3 t nach Verursachern

Jahr Verursacher der SO ₂ -Emission	1990	1992	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Kraft- und Fernheizwerke	2778	2110	1652	1266	769	576	415	396	434
Industriefeuerungen/Industrieprozesse	1516	714	570	427	346	332	305	277	243
Haushalt/Kleinverbraucher	910	407	290	219	266	179	154	131	97
Straßenverkehr/Übrige	117	76	75	82	41				21
Summe	5321	3307	2587	1994	1340	1087	874	804	795

Schwefeldioxid

- Betriebe der Zellstoffproduktion nach dem Bisulfitverfahren, chemische und pharmazeutische Industrie, Anlagen zur Nichteisenmetall-Gewinnung: Überprüfung zum 28. 02. 2006

Grenzwert (Luft) $2,5 \text{ mg m}^{-3} = 1 \text{ mL m}^{-3}$ (AGS)

- im Übrigen :

Grenzwert (Luft) $1,3 \text{ mg m}^{-3} = 0,5 \text{ mL m}^{-3}$ (DFG)

(bis 28. 02. 2006 gilt für die Betriebe der Zellstoffindustrie der alte Luftgrenzwert von $5 \text{ mg m}^{-3} = 2 \text{ mL m}^{-3}$)

Schwefelsäure und Schwefeltrioxid (gemessen als Schwefelsäure)

- Batterieherstellung, Metallgewinnung, Gießereien und Beizen in der Metallverarbeitung (mit Beizbecken $\geq 1,2$ m, die prozessbedingt nicht abgedeckt werden können), zeitbefristet bis 28. 02. 2006
Grenzwert (Luft) $0,5 \text{ mg m}^{-3}$ (AGS)
- Herstellung von Schwefelsäure, Verwendung von Schwefelsäure für chemische Synthesen, Viskoseherstellung, Galvanische Industrie.
Überprüfung zum 28. 02. 2006
Grenzwert (Luft) $0,2 \text{ mg m}^{-3}$ (AGS)
- Im Übrigen:
Grenzwert (Luft) $0,1 \text{ mg m}^{-3}$ (DFG)

Die Spitzenwertbegrenzung ist 1. Bei Einhaltung der Grenzwerte braucht eine fruchtschädigende Wirkung nicht befürchtet zu werden.

6.3.3

Krebserzeugende Wirkung von schwefelsäurehaltigen Aerosolen

In einer Literaturstudie der WHO International Agency for Research on Cancer (IARC) [116] von 1992 wurde eine krebserzeugende Wirkung von Nebeln und Dämpfen starker anorganischer Säuren, unter anderem auch Schwefelsäure, abgeleitet. Die Zusammenfassung basierte auf verschiedenen Studien, die eine Häufung von Kehlkopfkrebs in verschiedenen Arbeitsgruppen, die solchen Nebeln beschränkt auf bestimmte Nutzerindustrien ausgesetzt waren, auswiesen.

Die US American Conference of Government Industrial Hygienists (ACGIH) klassifizierte »Schwefelsäure enthalten in starken anorganischen Säurenebeln« als »Suspected Human Carcinogen« (A2).

Eine unabhängige Sichtung der epidemiologischen Daten durch die University of Alabama-Birmingham im Auftrag der European Sulphuric Acid Association, ESA, und der US Chemical Manufacturers Association ergab ausreichende Beweise für eine Verbindung von Arbeitsplatzexposition mit Schwefelsäuren, die starke anorganischen Säurenebel enthalten, und Kehlkopfkrebs. Eine Überlagerung mit anderen Expositionen am Arbeitsplatz und den Lebensgewohnheiten war gegeben.

Die Hersteller von Schwefelsäure haben daher 1992 allen Verwendern die strikte Einhaltung einer Arbeitsplatzkonzentration von $< 1 \text{ mg H}_2\text{SO}_4$ pro Kubikmeter nahegelegt. Vorsorglich wurde dieses in die Sicherheitsdatenblätter übernommen.

»Erfahrungen beim Menschen: Bei bestimmten Prozessen mit Entstehung von Nebeln starker anorganischer Säuren, die auch Schwefelsäure enthalten, besteht nach Ansicht der International Agency of Cancer (IARC) ein Krebsrisiko für den Atemtrakt beim Menschen«.

Mit der MAK-Liste 1999 der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsgefährlicher Arbeitsstoffe [117] wurde die Schwefelsäure in die neue Kategorie 4 für krebserzeugende Arbeitsstoffe eingestuft. Da bei den Stoffen der Kategorie 4 aufgrund der nicht-linearen Dosis-Wirkungs-Beziehung von einer Wirkungsschwelle auszu-

gehen ist, wird bei Einhaltung des MAK- bzw. BAT-Wertes kein nennenswerter Beitrag zum Krebsrisiko für den Menschen geleistet.

Grundlage für die Einstufung von Schwefelsäure ist die Entstehung von Tumoren nach Exposition gegen hohe Säureaerosol-Konzentrationen. Gleichzeitig wurde der MAK-Wert von der DFG ab Juni 2000 auf $0,1 \text{ mg Nm}^{-3}$ gesenkt, weil es bei dieser Konzentration unter Arbeitsplatzbedingungen zu keinen Reizwirkungen am Atemtrakt kommt und auch nicht mit relevanten Änderungen bei der Selbstreinigung der Lunge (mukoziliäre Clearance) zu rechnen ist.

Bei der Überarbeitung der Messtechnik bis zu einer Nachweisgrenze von $< 0,1 \text{ mg m}^{-3}$ ergaben sich große Schwierigkeiten [118]. Die validierten Messverfahren sind unter BIA-Methoden (BIA-Arbeitsmappe Blatt 8580, Schwefelsäure 1,2) festgelegt. Zu den Luftgrenzwerten siehe Abschnitt 6.3.2.

Eine Festlegung eines Grenzwertes für Schwefelsäure-Aerosole für krebserzeugende Substanzen ist bisher nicht erfolgt.

Die Empfehlung des Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL) für Schwefelsäure vom November 2002 lautet:

8-h TWA (time weighted average):	0,05 mg m^{-3}
STEL (short term exposure limit) (15 min):	0,1 mg m^{-3}
Additional classification:	none

Dieses stützt sich insbesondere auf Humandaten und das Ergebnis des Tierversuches [119].

Die gesamten toxikologischen Erkenntnisse über Schwefelsäure wurden im Rahmen des OECD Programms »HPV Chemicals« als »IUCLID Data Set Existing Chemical ID: 7664-93-9« im Jahr 2000 zusammengefasst und publiziert [120].

7

Literatur

Allgemeine Literatur

- Winnacker-Küchler, 4. Aufl., Bd. 2, S. 1–91.
Sulphur, The Magazine for the World Sulphur and Sulphuric Acid Industries, 1980–2001, British Sulphur Publishing – a Division of CRU Publishing Ltd, www.britishsulfur.com.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., 1999, electronic release, a) *Sulfur*, b) *Sulfur Dioxide*, c) *Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide*.
- Kirk-Othmer, 4. Aufl. 1997, a) *Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide*, b) *Sulfonic Acids*.
- U. H. F. Sander, H. Fischer, U. Rother, R. Kola: *Sulphur, Sulphur Dioxide and Sulphuric Acid*, B. S. C. Ltd and Verlag Chemie International Inc., Weinheim, 1982.

Im Text zitierte Literatur

- 1 U. S. Geological Survey: *Mineral Commodity Summaries*, Januar 2002, 162–163; <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/sulfur/>.
- 2 U. S. Geological Survey: *Mineral Commodity Summaries*, Januar 2003, 164–165.
- 3 U. S. Geological Survey: *Minerals Yearbook 2001*, Sulfur, B. A. Ober, 75.1–75.21; <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/sulfur/>.
- 4 *Sulphur 2000*, 281, 18–23.
- 5 *Sulphur 1997*, 249, 20–29.
- 6 *Sulphur 2001*, 275, 21–23.
- 7 D A. Buckingham, J. A. Ober, *Sulfur Statistics*, August 30, 2002,

- <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/of01-006/sulfur.xls>.
- 8 J. A. Ober, V. A. Reston: *U. S. Geological Survey: Materials Flow of Sulfur*, Open-file Report 02-298, 2002; <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/sulfur/>.
 - 9 G. Fleischer, M. Bargfrede, U. Schiller: Untersuchung des Standes der Technik zur Vermeidung und Verwertung von Abfallsäuren und Gipsen mit produktionsspezifischen Beimengungen, *Forschungsbericht 103 01375/06 UBA-FB 94-136, Band I: Säuren aus der chemischen Industrie*, Technische Universität Berlin, 1994.
 - 10 *Sulphur* 2001, 273, centre pages.
 - 11 *Ullmann's Encyclopedia*, Bd. A25, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994, S. 507-567.
 - 12 *Sulphur* 2000, 266, 28-29.
 - 13 K.-W. Eichenhofer, K.-P. Grabowski, G. Dräger, M. Kürten, M. Schweitzer, EP Pat. 1295849 (2001), Bayer AG.
 - 14 Acid recycle on the Rhine. *Sulphur* 1994, 235, 35-37.
 - 15 G. Gross, G. E. Lailach, H. Grünig: Boosting Capacity of Sulphuric Acid-Recycling Plant with COAB Technology. British Sulphur conference, 2000, 339-348; *Sulphur* 2000, 270, 75-80.
 - 16 W. Röder, H. Wagner DE Pat. 10024457A1 (2000), Sachtleben Chemie GmbH.
 - 17 UBA, June 2001, German Notes on BAT for the Production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals, Titanium Dioxide, Institut für Umwelttechnik und Management an der Universität Witten/Herdecke GmbH, Witten.
 - 18 The Sulphate Process- here to stay. *Sulphur* 1996, 242, 15-16.
 - 19 S. Meininger, H. Reimann, G. Reimann, EP Pat. 00728713 (1996) WSZ.
 - 20 *Sulphur* 1998, 258, 58-64.
 - 21 T. Allgulin, US Pat. 3849537 (1972), Boliden AG.
 - 22 US Pat. 5744109 (1996), Asturiana de Zink SA.
 - 23 A. Hideki, M. Yamada, K. Yamaguchi, US Pat. 4206183 (1980), Dow Mining Comp.
 - 24 *Sulphur* 1990, 207, 37-42
 - 25 CEFIC, CESAS: *Recommendations for the safe handling of liquid sulphur dioxide*, 1990.
 - 26 Lurgi Expressinformation C 1244/12.82, SO₂ 100%.
 - 27 U. Neumann: The Wellmann Lord Process. *Chem Environ. Sci.* 1991, 3, 111-137.
 - 29 *Sulphur* 2000, 267, 32-39.
 - 29a Fraunhofer-Gesellschaft, Fraunhofer ICT, 2001, P. Eyerer, P. Elsner <http://www.ict.fhg.de/deutsch/scoep/ae/liso2sys.html>.
 - 28 *Sulphur* 1996, 243, 26-35.
 - 30 *Sulphur* 1996, 243, 53-60.
 - 31 *Sulphur* 1996, 245, 45-52.
 - 32 *Sulphur* 1997, 251, 47-53.
 - 33 Lurgi Firmenschrift, H₂SO₄ Atlas, Juli 1990, 1495 d, e/11.86.
 - 34 *Sulphur* 1992, 219, 38-39.
 - 35 *Sulphur* 1998, 259, 63-64.
 - 36 D. R. McAlister, D. R. Schneider, Monsanto Comp. US, WO 91/14651, 1991.
 - 37 C. Cutchey, *Sulphur* 2000, 270, 56-60.
 - 38 K. H. Daum, *Sulphur* 2001, 276, 49-66.
 - 39 D. R. McAlister, S. A. Ziebold, EP Pat. 0499290 (1984), US Pat. 4670242 (1984), Monsanto.
 - 40 Firmenschrift QVF Group: *Schwefelsäurekonzentrierung*, 4.94-2.2-78.0 DG/H+WK.
 - 41 Firmenschrift QVF Group: *Sulphuric Acid Concentration*, QVF-Standard-Process-Plants, P117E.0,5/00 OK.
 - 42 NACE RP-02-94, *Design, fabrication and inspection of tanks for the storage of concentrated sulphuric acid and oleum at ambient temperatures* - Item No. 21063.
 - 43 D. Behrens: *Dechema Corrosion Handbook*, Vol. 1, *Sulfuric acid*, Dechema, Frankfurt, 1999; *Dechema Corrosion Handbook*, Vol. 9, Dechema, Frankfurt, 1999.
 - 44 *Sulphur* 1989, 201, 23-32.
 - 45 European Sulphuric Acid Association (ESA/CEFIC): *Best Available Techniques Reference Document on the Production of Sulphuric acid*, 1999, bat-esa 990720.pdf.
 - 46 VDI-Richtlinien VDI: *Measurement of gaseous Emissions, Measurement of the Sulfur-Trioxid Concentration*, 2-Propanol Method, VDI 2462 Part 7 (März 1985).
 - 47 VDI-Richtlinien VDI: *Messen der Schwefeldioxid-Konzentration, Leitfähig-*

- keitsmeßgerät Mikrogas-MSK-SO₂-E1, VDI 2462 Blatt 5 (Juli 1979).
- 48 VDI-Richtlinien VDI: *Messen der Schwefeldioxid-Konzentration, Infrarot Absorptionsgeräte UNOR 6 und URAS 2*, VDI 2462 Blatt 4 (August 1975).
- 49 VDI-Richtlinien VDI: *Messen der Schwefeldioxid-Konzentration, Wasserstoffperoxid-Verfahren*, VDI 2462 Blatt 2/3 (Februar 1974).
- 50 VDI-Richtlinien VDI: *Messen der Schwefeldioxid-Konzentration, Jod-Thio-sulfat-Verfahren*, VDI 2462 Blatt 1 (Februar 1974).
- 51 VDI-Richtlinien VDI: *Measurement of gaseous Emissions, Measurement of the Sulfur-Dioxide Concentration, H₂O₂ Thorin method*, VDI 2462 Part 8 (März 1985).
- 52 W. H. Bortle, Jr., S. L. Bean, M. D. Dulik, US Pat. 052 66296 (1991), General Chemical Corp.
- 53 G. Lipfert, H. Berthold, B. Haase, M. Hessler, W. Mueller, N. Schulz, H. J. Reinhardt, DD Pat. 002 77172 (1988), VEB Leuna-Werke »Walter Ulbricht.
- 54 R. J. Hoffmann, S. L. Bean, P. Seeling, J. W. Swaine, DE Pat. 270 3480 (1976), Allied Chemical Corp.
- 55 R. L. Zeller, III, D. L. Johnson, US Pat. 556 7406 (1995).
- 56 J. W. College, EP Pat. 077 5515 (1995), Dravo Lime Company.
- 57 P. Schoubye, EP Pat. 009 28774 (1998), Haldor Topsoe A/S.
- 58 M. C. Anderson, S. P. White, R. E. Shafer, US Pat. 200 2131927; WO Pat. 200 2072243 (2001).
- 59 *Römpp Lexikon Chemie – Version 2.0*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart–New York, 1999.
- 60 W. B. Darlington, C. H. Hoelscher, US Pat. 046 05545 (1985), PPG Industries, Inc.
- 61 D. C. Munroe, EP 005 87429 (1992), Morton International, Inc. P. R. Sanglet, US Pat. 478 8041 (1986), Morton Thiokol, Inc.
- 62 J. L. Bush, C. E. Winslow, EP Pat. 004 10585 (1989), Hoechst Celanese Corp.
- 63 C. E. Winslow, Jr., J. L. Bush, L. C. Ellis, EP Pat. 003 99780 (1989), Hoechst Celanese Corp.
- 64 X. Zhang, J. Huang, J. Tao, CN Pat. 01273940 (1999), Yantai City Jinhe Vat Powder Factory; CA 134:328581.
- 65 S. Bitterlich, W. Hesse, B. Leutner, K.-H. Wostbrock, DE Pat. 044 37253 (1993), BASF AG.
- 66 W. Thiele, K. Wildner, H. Matschiner, M. Gnann, DE 19954299, 1999, Eilenberger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH.
- 67 B. Leutner, J. Ebenhoech, U. Meyer, S. Lukas, S. Schreiner, G. Treiber, M. Wolf, EP Pat. 048 1298 (1991), BASF AG.
- 68 www.bayer.de/de/bayer/schule/pdf/farbstoffe.pdf.
- 69 E. Beckmann, R. Krüger DE Pat. 199 05395 (1999), BASF AG.
- 70 G. M. Sellers, DE Pat. 037 35801 (1986), Occidental Chemical Corp.
- 71 G. Jonas, DE Pat. 030 22879 (1980), Bayer AG.
- 72 Rudolf, C. Kain, G. Juenemann, DD Pat. 002 32399 (1983), VEB Chemiekombinat Bitterfeld.
- 73 H. Matthews, F. Arnold, H.-J. Schoebel, O. Steiner, DD Pat. 002 53809 (1986), VEB Synthesewerk Schwarzheide.
- 74 W. M. Cicha, L. E. Manzer, US Pat. 057 59508 (1997), E. I. Du Pont de Nemours and Co.
- 75 W. M. Cicha, L. E. Manzer, US Pat. 058 79652 (1997), E. I. Du Pont De Nemours and Company.
- 76 F. E. Evans, K. H. Schroeder, W. J. Wagner, WO Pat. 090 06284 (1988), Allied-Signal, Inc.; CA 113:81609.
- 77 M. Hostalek, W. Büttner, R. Hafner, L. Chib Peng, C. Kan, E. Seitz, E. Friedel, EP Pat. 124 2306 (1999), Merck.
- 78 *Sulphur*, 2000, 271, 37–39.
- 79 K. H. Henke, M. Karg, EP Pat. 000 84337 (1982), Hoechst AG.
- 80 G. Hofmann, R. Schmitz, DE Pat. 037 23292 (1987).
- 81 B. Asano, M. Olper: Innovative process for treatment of sulfuric acid waste liquids with recovery of anhydrous sodium sulfate, in *Proceedings of the industrial waste conference*, 1989, 43rd, 45–50.
- 82 H. v. Plessen, H. Kau, G. Münster, W. Scheibitz: Verwertung von Natrium-

- sulfat. *Chem. Ing. Tech.* **1989**, 61 (12), 933–940.
- 83 *Chem. Eng. News* **2001**, June 25, 77.
- 84 D. S. Kostick, *Sodium Sulfate* **1997**, 72.1–8.
- 85 IFADATA Bank: *Fertilizer Consumption Statistics*.
- 86 A. Chauvel, Y. Barthel, C. Loussouarn: Sources of and market for ammonium-sulfat. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **1987**, 42 (2), 207–226.
- 87 U. S. Geological Survey: *Mineral Commodities Summaries*, January **2003**, Gypsum, 78–79; <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gypsum/>.
- 88 IGE Industrie-Gruppe Estrichstoffe im Bundesverband der Gips- und Gipsbauplattenindustrie: Die Rohstoffe für Calciumsulfat-Fließestriche, *Dokumentation Nr.2*, **1997**, 11 S.; <http://www.calciumbo.de>.
- 89 M. Rubaud, R. Cope: Du calciumsulfat au plâtre. *Pétrole et Techniques* **1999**, 419, 86–89.
- 90 *Rohstoffwirtschaftliche Länderstudien, XXXIII Bundesrepublik Deutschland – Rohstoffsituation 1999*, Tabellenanhang A-77; Hannover **2000**.
- 91 S. Monden, M. Sakata, Y. Yamamoto, in H. Henein, T. Oki, (Hrsg.): *Int. Conf. Process. Mater. Prop.*, 1st, Miner. Met. Mater. Soc, Warrendale, Pa, **1993**, 129–132; CA 120:195165.
- 92 J. Liu, P. Yi, D. Tang, *Huanjing Gongcheng* **1996**, 14(6), 23–27; – CA 127:20444.
- 93 R. Steffen, EP Pat. 00347603 (1988), Hoesch Stahl AG.
- 94 U. Selter, WO Pat. 03/011760 (2001), Sachtleben Chemie.
- 95 D. Amirzadesh-Asl, K.-H. Schwarz, DE Pat. 10005685 (2001), Sachtleben Chemie.
- 96 B. Kroeckert, K. D. Velleman, W. Bockelmann, G. Wiederhoef, G. Lailach, EP Pat. 00659687 (1993), Bayer AG.
- 97 U. Holtmann, DE Pat. 4003608 (1990), Bayer AG.
- 98 H. Mattila, T. Kenakkala, O. Konstari, US Pat. 5766566 (1995), Kemira Pigments Oy.
- 99 R. Derka, B. P. M. Jaroslav Industries INC, USA, CA 1336856, **1988**.
- 100 G. Dorin, RO Pat. 00091874 (1987), Intreprinderea Chimica »Dudest«.
- 101 R. Miller, US Pat. 04693881 (1987), T-Thermal, Inc.
- 102 S. Hiromi, S. Toshikazu, EP Pat. 00280750 (1988), Dowa Mining Co. Ltd.
- 103 H. Oechsner, S. Havarda: Entschwefelung von Biogas durch Eisen-II-Sulfat., in Fachverband Biogas (Hrsg.): *Fachverband Biogas Tagung 2000* – mit Biogas ins nächste Jahrtausend, 10.–13. 01. 2000. S. 145–151.
- 104 W. Weisweiler, E. Herrmann, R. Schmitt, I. Zimmer: Entwicklung eines simultanen DeNOx/DeSOx-Verfahrens in der zirkulierenden Wirbelschicht. *Chem. Ing. Tech.* **1991**, 63, 258–259.
- 105 A. M. Leon, US Pat. 04695443 (1985), Stauffer Chemical Co.
- 106 Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz, Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft, Vom 24. Juli **2002**, 5.4.4.1.m.2 Anlagen zur Herstellung von Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid, Schwefelsäure und Oleum, 5.4.4.1.p.1 Anlagen zur Herstellung von Schwefel.
- 107 VDI-Richtlinien VDI, Emission control Sulphuric Acid Plants, VDI 2298 (September **1984**).
- 108 European IPPC Bureau: Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Refineries, December **2001**.
- 109 European IPPC Bureau, Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals industries, December **2001**.
- 110 European IPPC Bureau, Reference Document on Best Available Techniques for Large Volume Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilizers (LVIC-AAF), LVIC-AAF, BREF Draft 2, 08, **2004**.
- 111 CEFIC, European Sulphuric Association (ESA): Best Available Techniques Reference Document on the Production of Sulphuric acid, 20/07/1999; www.cefic.be/files/publications/bat-esa990720.pdf.
- 112 CEFIC, European Sulphuric Association (ESA): *Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the Euro-*

- pean Sulphuric Acid and Fertilizer Industries, Booklet No. 3: Production of Sulphuric Acid, 2000.
- 113 H. Wiesenberger, J. Kircher: Stand der Technik in der Schwefelsäureerzeugung, *Monographien Band 137*, Umweltbundesamt Österreich, Wien, 2001.
- 114 Umweltdaten Deutschland 2002, Umweltbundesamt.
- 115 Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz- BIA: *Zusammenstellung der Luftgrenzwerte*, 10.03. 2003.
- 116 IARC Monographs on Cancer Risks, Vol. 54, *Occupational Exposures to mists and vapours from strong inorganic acids, and other industrial chemicals*, 1992 (www.iarc.fr).
- 117 DFG: MAK- und BAT-Werte-Liste 1999, Nr. 34, 13. Juli 1999.
- 118 W. Krämer, H. F. Bender, G. Leuppert, P. Fischer, K. Fischer, K. Gusbeth, D. Breuer: Messung von Schwefelsäure in verschiedenen Arbeitsbereichen, *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 2002, 62 (1/2), 45–5.1
- 119 J. Kilgour: *Sulphuric acid aerosol: 28 day sub-acute inhalation study in the rat*. Report No. CTL/P/6278. Central Toxicology Laboratory, Alderley Park, Cheshire, UK, 2000.
- 120 <http://cs3-hq.oecd.org/scripts/hpv/sidsv-10-2-7664939.pdf>, April 2003.