

**STAND DER TECHNIK IN DER
SCHWEFELSÄUREERZEUGUNG
IM HINBLICK AUF DIE IPPC-RICHTLINIE**

Herbert WIESENBERGER
Joachim KIRCHER

MONOGRAPHIEN
Band 137
M-137

Wien, 2001

Projektleitung

Ilse Schindler

Autoren

Herbert Wiesenberger

Joachim Kircher

Übersetzung

Herbert Wiesenberger

Lektorat

Ilse Schindler

Brigitte Read (Übersetzung)

Titelbild

Schematische Darstellung einer Doppelkontakanlage auf Basis Schwefelverbrennung

Das Umweltbundesamt möchte sich bei der Donauchemie AG, bei der Glanzstoff Austria GmbH, bei der Lenzing AG und bei der VA Stahl Linz GmbH für die kooperative Zusammenarbeit sowie bei Herrn DI Josef Stubenvoll für die Bereitstellung von Daten zur Kostenabschätzung der Emissionsminderungstechnologien herzlich bedanken.

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH (Federal Environment Agency Ltd)
Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien (Vienna), Austria

Druck: Riegelnik, A-1080 Wien

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2001
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)
ISBN 3-85457-583-1

INHALT

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	7
Einsatzmaterialien	7
Herstellung von Schwefelsäure	8
Energie	10
Abfälle bzw. Reststoffe	11
Luftemissionen	11
Massnahmen zur SO ₂ -Emissionsminderung	14
Abwasser	21
Schwefelsäureanlagen in Österreich	22
Schlussfolgerungen	23
SUMMARY AND CONCLUSIONS	24
Starting Materials	24
Production of Sulphuric Acid	25
Energy	27
Wastes and Residues	28
Air Emissions	28
Measures for the Reduction of SO ₂ Emissions	30
Wastewater	37
Sulphuric Acid Plants in Austria	38
Conclusions	39
1 Einleitung	41
1.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung	41
1.2 Bezug zur IPPC-Richtlinie	41
1.3 Historische Entwicklung	42
1.4 Wirtschaftliche Bedeutung der Schwefelsäureproduktion	42
1.5 Schwefelsäureproduktion bzw. -verbrauch in Österreich	43
2 TECHNOLOGIE DER SCHWEFELSÄUREHERSTELLUNG	44
2.1 Roh- bzw. Einsatzstoffe	45
2.1.1 Elementarer Schwefel	45
2.1.2 Pyrit	45
2.1.3 Metallurgische Abgase aus der Abröstung schwefelhaltiger Erze	45
2.1.4 Abfallsäuren und Metallsulfate	46
2.1.5 H ₂ S-hältige Abgase	46
2.1.6 Abgase schwefelhaltiger fossiler Energieträger	46
2.2 Herstellung von Schwefeldioxid	47
2.2.1 Verbrennung von elementarem Schwefel mit Luft	47
2.2.2 Abröstung von Pyrit	47

2.2.3	Metallurgische Prozessgase.....	47
2.2.4	Spaltung von Metallsulfaten und Abfallsäuren	48
2.2.5	Verbrennung von H ₂ S-hältigen Abgasen.....	50
2.3	Reinigung der Rohgase	51
2.4	Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren	52
2.4.1	trockenes Kontaktverfahren ohne Zwischenabsorption „Einzelkontaktanlagen“	54
2.1.1	trockenes Kontaktverfahren mit Zwischenabsorption „Doppelkontaktverfahren“	54
2.4.2	Nasskatalyseverfahren.....	56
2.1.2	kombiniertes Nass-/Trockenkatalyseverfahren mit Zwischenabsorption.....	57
2.5	Herstellung von Schwefelsäure mit regenerativen Abgasreinigungsverfahren aus Abgasen schwefelhaltiger fossiler Energieträger	58
2.6	Einsatz der Schwefelsäureherstellungsverfahren in Abhängigkeit der Rohgaszusammensetzung	59
2.7	Energie	61
2.7.1	Energie beim Doppelkontaktverfahren auf Basis Verbrennung von Schwefel bzw. schwefelhaltigen Gasen.....	61
2.7.2	Energie beim Doppelkontaktverfahren bei Einsatz von Rohgasen aus metallurgischen Prozessen zur NE-Metallgewinnung oder aus der Pyritabröstung	63
2.7.3	Energieeinsatz bei der Aufarbeitung von Abfallsäuren und Metallsulfaten	64
2.7.4	Energieeinsatz bei Herstellung von Schwefelsäure mit regenerativen Abgasreinigungsverfahren aus Abgasen schwefelhaltiger fossiler Energieträger.....	64
2.8	Produkte	65
3	SPEZIFISCHE UMWELTAUSWIRKUNGEN	66
3.1	Abfälle und Reststoffe	66
3.1.1	Rückstände bei der Produktion eines SO ₂ -haltigen Rohgases	66
3.1.2	Filterstäube und Rückstände aus der Gasreinigung vor dem Kontaktturm.....	66
3.1.3	Rückstände beim Kontaktverfahren.....	67
3.1.4	Rückstände bei der Herstellung von SO ₂ bzw. Schwefelsäure mit regenerativen Abgasreinigungsverfahren aus Abgasen schwefelhaltiger fossiler Energieträger	67
3.2	Luftemissionen	67
3.2.1	Zusammensetzung der Abluft	68
3.2.1.1	SO ₂ -Emissionen.....	68
3.2.1.2	SO ₃ bzw. Schwefelsäurenebel	70
3.2.1.3	NO _x	71
3.2.1.4	VOC, CO und CO ₂	71
3.2.2	Maßnahmen zur SO ₂ -Emissionsminderung.....	72
3.2.2.1	primäre Maßnahmen zur SO ₂ -Emissionsminderung bei Schwefelsäureanlagen	72
3.2.2.1	Sekundärmaßnahmen zur Minderung von SO ₂ -Emissionen	81
3.2.3	Übersicht der SO ₂ -Emissionsminderungsverfahren	86
3.3	Abwasser	87
4	SCHWEFELSÄUREANLAGEN IN ÖSTERREICH	89

5	GESETZLICHE RAHMENBEDINGUNGEN FÜR DEN BETRIEB VON SCHWEFELSÄUREANLAGEN	91
5.1	Österreich	91
5.2	Deutschland	91
5.3	Vereinigte Staaten	92
6	MONITORING	93
7	LITERATURVERZEICHNIS	94

ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Ziel der Studie ist es, den Stand der Technik der Herstellung von Schwefelsäure im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie“ zu beschreiben. Die Studie behandelt dabei angewandte Technologien, Einsatzstoffe und produktspezifische Emissionen sowie Aufkommen, Behandlung und Verwertung von Abfällen bzw. Reststoffen bei der Schwefelsäureherstellung. Die spezifische Situation in Österreich wird dargestellt. Ein wichtiges Anliegen ist das Aufzeigen von Minderungspotentialen bei Luftschadstoffen. Primäre und sekundäre Maßnahmen zur Minderung von SO₂-Emissionen bei der Schwefelsäureherstellung werden bezüglich Effizienz und Kosten verglichen.

Schwefelsäure ist ein anorganischer Grundstoff, dem aufgrund der vielfältigen Verwendungen innerhalb der verschiedensten Industriezweigen eine besondere Bedeutung zukommt. Der größte Schwefelsäureverbraucher ist die Düngemittelindustrie. Andere wichtige Anwendungsbereiche liegen in der erdölverarbeitenden Industrie, in der Pigmentproduktion, Stahlindustrie, bei der Extraktion in der Nichteisenmetall-Industrie und bei der Produktion von Sprengstoffen, Kunststoffen, Viskose sowie Waschmitteln, sowie spezielle Anwendungen der chemischen Industrie.

Schwefelsäure wird in Westeuropa ausschließlich nach dem **Kontaktverfahren** hergestellt. Nach dem Kontaktverfahren werden SO₂ Rohgase katalytisch zu SO₃ oxidiert, welches im Anschluss mit Wasser zu Schwefelsäure reagiert. Die Herstellung nach dem Nitroseverfahren wird nicht mehr praktiziert.

Einsatzmaterialien

Die Herstellung von Schwefelsäure erfolgt einerseits aus den Rohstoffen Schwefel und Pyrit. Andererseits wird Schwefelsäure bei Verfahren zur Emissionsminderung von Abgasen, welche bei verschiedenen industriellen Prozessen anfallen oder bei Verfahren zur Verwertung von Abfall- bzw. Reststoffen, hergestellt. Folgende Prozesse sind für die Herstellung von Schwefelsäure von Bedeutung:

- Verbrennung von elementarem Schwefel mit Luft.
- Abröstung von Pyrit (FeS₂)
- Verarbeitung von sulfidischen Erzen von NE-Metallen (metallurgische Abgase)
- Spaltung von Gips, Metallsulfaten (FeSO₄) und Abfallschwefelsäuren z.B. aus der Pigmentproduktion, der Faserherstellung und der Erdölindustrie;
- Verbrennung oder katalytische Umsetzung von schwefelwasserstoffhaltigen Abgasen, welche z.B. bei der Viskoseherstellung (H₂S-reiche Abgase) oder bei der Reinigung von Kokereigasen anfallen.
- bei der Verbrennung von S-haltigen fossilen Energieträgern entstehende Rauchgase.

Die Rohgase weisen in der Regel SO₂-Gehalte von etwa 0,3-12 Vol. % auf. Höhere SO₂-Gehalte (bis 20 Vol. %) werden bei Verfahren zur Verarbeitung sulfidischer NE-Metallerze mit O₂-angereicherter Luft erreicht. Die heißen SO₂-Rohgase werden in der Regel in einem Abhitzekegel abgekühlt und zur Einstellung eines überstöchiometrischen O₂/SO₂-Verhältnisses gegebenenfalls mit Luft verdünnt.

Herstellung von Schwefelsäure

Rohgase aus der Pyritabröstung, aus der Verarbeitung von sulfidischen Erzen und aus der Abfallsäurespaltung enthalten Schadstoffe, welche bei der Schwefelsäureproduktion stören. Diese Rohgase werden vor der Kontaktanlage gereinigt, wobei für die **Gasreinigung der SO₂-haltigen Rohgase** folgende Verfahrensschritte durchgeführt werden:

- trockene Grob- und Feinstaubabscheidung
- nasse Gaswäsche (Abscheidung von flüchtigen und gasförmigen Stoffen wie AsO₃, Se, HCl)
- Gaskühlung bzw. -trocknung
- nasse Feinstaubabscheidung mit nasser E-Filtereinheit.

Kontaktverfahren: Die exotherme Reaktion von SO₂ zu SO₃ erfolgt an V₂O₅-Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 420-620°C. Die Umsetzung findet in Kontakttürmen statt, welche in der Regel 4 oder 5 Katalysatorhorden aufweisen. Zwischen den einzelnen Katalysatorhorden werden die Gase mit Wärmetauschern auf die Eintrittstemperatur der nächsten Horde gekühlt.

Trockene Kontaktverfahren werden zur Verarbeitung von SO₂-Rohgasen aus der Schwefelverbrennung, der Pyritabröstung, zur Verarbeitung von Abgasen aus der NE-Metallproduktion und zur Verarbeitung von SO₂-Rohgasen aus der Abfallsäurespaltung eingesetzt. Bei diesen Verfahren wird das gebildete SO₃ außerhalb des Kontaktturmes gekühlt und in eigenen Absorbern in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert. Die Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich der Temperatur des eingesetzten SO₂-Rohgases und hinsichtlich der Anzahl der Absorber.

Die SO₂-haltigen Gase gelangen entweder direkt mit einer Temperatur von ca. 400°C in den Kontakturm (**Heißgasverfahren**), oder werden zur Gasreinigung abgekühlt und in der Folge mit der Abwärme des Kontakturmes wiederum auf die Eintrittstemperatur des Kontakturmes erhitzt (**Kaltgasverfahren**).

Bei **Einzelkontaktverfahren** wird das katalytisch gebildete SO₃ erst nach der letzten Horde in einem Endabsorber absorbiert. Bei **Doppelkontaktverfahren** wird das katalytisch gebildete SO₃ nach der zweiten oder dritten Katalysatorhorde in einem Zwischenabsorber absorbiert, wobei die Gase vor dem Zwischenabsorber im Gegenstrom mit den aus dem Zwischenabsorber austretenden Gasen abgekühlt werden. Die aus dem Zwischenabsorber austretenden Gase werden dabei wiederum erwärmt und gelangen in nachgeschaltete Katalysatorhorden. Das in diesen Horden gebildete SO₃ wird in einem Endabsorber absorbiert.

Bei **nasskatalytischen Verfahren** werden feuchte Rohgase (z.B. aus der Verbrennung oder katalytischen Umsetzung von H₂S-haltigen Gasen) dem Kontakturm zugeführt. Unmittelbar nach der Umsetzung von SO₂ zu SO₃ bildet sich im Kontakturm Schwefelsäure, welche nach dem Kontakturm in Kondensationstürmen kondensiert wird. Mit Verfahrensvarianten (z.B. **WSA**, **Concat**) ist eine Verbesserung der Kondensation bzw. die Herstellung von konzentrierter Säure möglich.

Kombinierte nass/trockenkatalytische Verfahren werden vor allem zur Aufarbeitung von H₂S-haltigen Gasen eingesetzt, wobei Gase mit relativ niedrigen H₂S-Gehalten zusammen mit Schwefel verbrannt werden. Die heißen und feuchten Verbrennungsgase werden nach der Abkühlung auf etwa 400°C direkt dem Kontakturm zugeführt. Dabei reagiert der in den Gasen enthaltene Wasserdampf mit dem im Katalysatorbett entstehenden SO₃ unmittelbar zu Schwefelsäure. Nach der zweiten oder dritten Katalysatorhorde folgt ein Zwischenabsorptionsschritt, wobei die gebildete Schwefelsäure absorbiert wird. Nicht umgesetztes SO₂ wird in den anschließenden Horden entsprechend einem trockenen Kontaktverfahren umgesetzt.

Mit **regenerativen Abgasreinigungsverfahren** wird einerseits direkt Schwefelsäure erzeugt (Desonox-Verfahren, SNOX) oder das aus dem Rauchgas entfernte SO₂ in konzentrierter Form wieder abgegeben (Wellman-Lord, Bergbau-Forschungs-Verfahren).

Tab. I: Einsatz von Schwefelsäureherstellungsverfahren in Abhängigkeit der Rohgaszusammensetzung

Ausgangsmaterial	SO ₂ im Rohgas [vol%]	SO ₂ vor Kontakturm [Vol%]	zeitl. Schwankungen des SO ₂ -Gehaltes	Besonderheiten	Schwefelsäureherstellung
Schwefel	9 – 12	9 – 12	sehr gering	keine Gasreinigung des Rohgases erforderlich	Doppelkontaktverfahren
Pyrit	bis 15	8 – 10	gering	Gasreinigung des Kontaktgases erforderlich; hohe Mengen an Abbrand, der meist nicht verwertet wird	Doppelkontaktverfahren
NE-Metallgewinnung Kupfer (primär) Blei (Sintern) Blei (andere Verf.) Zink	1 – 20 2 – 6 7 – 20 6 – 10	1 – 12 2 – 6 7 – 12 6 – 10	durch diskontinuierliche Fahrweise meist relativ hoch relativ gering	Gasreinigung der SO ₂ -Rohgase erforderlich; bei hohen Schwankungen des SO ₂ -Gehalts bzw. der Abgasmenge Umsatz der Schwefelsäureherstellung geringer; zur Erhöhung des SO ₂ -Gehaltes wird mit O ₂ -angereicherte Luft eingesetzt	Doppelkontaktverfahren, bei SO ₂ -Gehalten < 4 % auch Einzelkontaktverfahren mit SO ₂ -Emissionsminderung
Gips	7 – 10	7 – 10	mittel	gleichzeitige Herstellung von Zement, sehr energieintensiv	Doppelkontaktverfahren
Eisen-III-sulfat	6 – 7	6 – 7	mittel	wird gemeinsam mit bei der Pigmentherstellung anfallender Dünnsäure verarbeitet	Doppelkontaktverfahren
Abfallsäure mit org. Verunreinigungen, Säureharze	5 – 10	5 – 10	abhängig v. Abfallsäure meist relativ hoch	Gasreinigung erforderl.; im Abgas können unverbrannte KW enthalten sein → therm. Nachverbrennung	Doppelkontaktverfahren
H ₂ S haltige Gase (Kokerei- u. Spinnbadabgase, Gase aus der Aufarbeitung von Erdöl und Erdgas)	0,3 – 10 höhere SO ₂ -Gehalte bei Mitverbrennung von S	je nach Verfahren	mittel, bei Mitverbrennung von S gering	bei der Verbrennung entsteht Wasser und somit feuchte Rohgase; aus Kokereiabgasen wird H ₂ S-haltiges Gas durch Wäsche abgetrennt	geringe SO ₂ -Gehalte: Nass- od. Trockenkatalyse/Einzelkontaktanlage mit Emissionsminderung, Concat, WSA; höhere Gehalte oder gleichzeitige Verbrennung von Schwefel: kombin. nass/trocken-Kontaktverfahren
Rauchgase von S-hältigen fossilen Energieträgern	0,1 – 6	je nach Verfahren	niedrig bis hoch	relativ geringer SO ₂ -Gehalt, aber große Abgasmengen	Regenerative Abgasreinigungsverfahren (Bergbau-Forschung, Wellmann-Lord, SNOX und DESONOX)

In Abb. I sind wesentliche umweltrelevante Parameter der Schwefelsäureherstellung zusammengefasst.

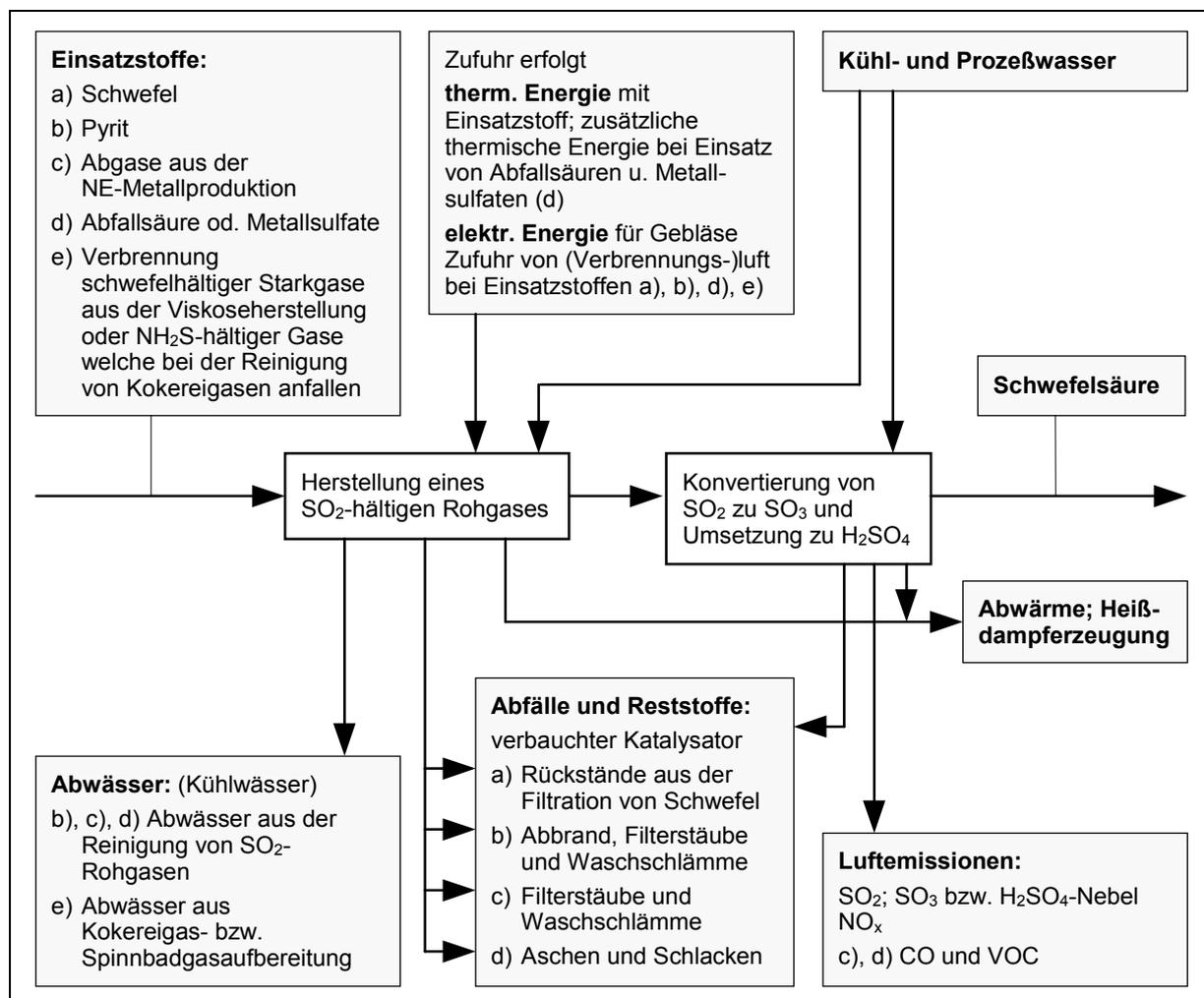


Abb. I: wesentliche umweltrelevante Parameter der Schwefelsäureherstellung

Energie

Die Energiezufuhr bei der Schwefelsäureherstellung erfolgt in der Regel mit dem Einsatzstoff. Ein wesentliches Kriterium für den Betrieb einer Doppelkontakthanlage ist eine autotherme Fahrweise, welche ab einem Gehalt von 4 Vol. % SO₂ möglich ist.

Bis zu 67 % der in einer Doppelkontakthanlage auf **Basis Schwefelverbrennung** anfallenden Prozessabwärme werden als Hochdruckdampf aus den Verbrennungsgasen der Schwefelverbrennung und aus der Abwärme des Kontaktverfahrens rückgewonnen. Die Säureabwärme macht etwa 30-40 % der Prozessabwärme aus. Durch Nutzung der Säureabwärme für Trocknungszwecke oder zur Erzeugung von Niederdruckdampf ist ein thermischer Gesamtwirkungsgrad von 85-90% erreichbar.

Wird das SO₂-haltige Rohgas einer Gasreinigung unterzogen (z.B. **Abgase aus der NE-Metallproduktion**), so müssen die kalten SO₂-haltigen Rohgase wiederum auf die Reaktions-

temperatur des Katalysators gebracht werden, wofür die im Kontaktturm freiwerdende Abwärme genutzt wird. Ein Großteil der Abwärme des Kontaktverfahrens wird dabei als Abwärme bei der Säurekühlung bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen freigesetzt, und kann für Trocknungszwecke oder zur Erzeugung von Niederdruckdampf genutzt werden.

Die Spaltungen von **Abfallsäuren** bzw. **Metallsulfaten** zu SO_2 sind sehr energieintensive Prozesse. Mit dem Einsatz von vorkonzentrierten bzw. vorgewärmten oder vorgetrockneten Einsatzstoffen kann der Energieaufwand reduziert werden.

Abfälle bzw. Reststoffe

Aschereicher **Schwefel** wird vor der Verbrennung filtriert, wobei der Filtrerrückstand bei der Pyritröstung eingesetzt wird. Rückstände aus der Katalysatorreinigung sowie verbrauchter **Katalysator** wird in der Nichteisenmetall-Industrie verwertet.

Der beim Abrösten von **Pyrit** anfallende Abbrand enthält Schwermetalle wie z.B. Blei, Cadmium und Arsen und wird in der Regel deponiert. Aufbereitungsverfahren für die Verwendung in der Stahlindustrie sind derzeit kaum im Einsatz. In den Flugstäuben reichern sich Arsen und Thallium an. Die abgetrennten Filterstäube werden deponiert.

Aus **Abgasen der NE-Metallproduktion** abgetrennte Filterstäube werden zum Teil in der NE-Metallindustrie verwertet oder in die jeweiligen Schmelzaggregate rückgeführt. In den Rohgasen enthaltene Quecksilberverbindungen werden entweder durch reaktive Filter oder durch nasse Verfahren abgeschieden. Im Zuge der nassen Gasreinigung fallen Waschschlämme an, welche deponiert oder in der NE-Metallindustrie verwertet werden.

Bei der **Spaltung von Abfallsäuren** fallen Koks sowie Aschen und Schlacken an, welche je nach Zusammensetzung der eingesetzten Abfallsäure mit Schwermetallen kontaminiert sein können. Koks wird zum Teil wiedereingesetzt, Aschen und Schlacken werden deponiert.

Bei Einsatz von **regenerativen Abgasreinigungsverfahren** zur Herstellung von SO_2 bzw. H_2SO_4 entstehen Filterstäube und Waschrückstände, welche deponiert werden. Zudem entsteht beim Wellman-Lord-Verfahren Na_2SO_4 , welches in der chemischen Industrie verwertet werden kann.

Luftemissionen

Als wesentliche Emissionen treten beim Kontaktverfahren SO_2 , SO_3 (Schwefelsäurenebel) auf. Bei der Herstellung der SO_2 -Rohgase können zudem Emissionen an NO_x , CO, CO_2 und C_{org} auftreten.

Rohgase aus der Abröstung von Pyrit oder sulfidischen Erzen und aus der Abfallsäurespaltung enthalten Schadstoffe wie Staub, flüchtige Substanzen z.B. As, Se, Cd und Hg sowie gasförmige Substanzen z.B. HCl, HF, AsO_3 , welche vor dem Kontaktverfahren aus den Rohgasen abgetrennt werden und in Abbrände, Filterstäube, Waschschlämme und in Abwässer übergehen.

• Schwefeldioxid

SO₂-Emissionen entstehen durch eine unvollständige Umsetzung von SO₂ zu SO₃. Nicht umgesetztes SO₂ wird lediglich in sehr geringem Maße im Absorber absorbiert. SO₂-Emissionen sind abhängig von der SO₂-Konzentration der Rohgase und dem Umsatzgrad einer Schwefelsäureanlage. Dieser hängt wiederum vom Verfahren (z.B. Einzel- bzw. Doppelkontakt), aber auch von der Auslegung der Anlage (z.B. Anzahl der Katalysatorhorden, Art des Katalysators, Katalysatormenge) ab. Andererseits sind für den Umsatz und somit für die SO₂-Emissionen die Betriebsbedingungen wie Temperaturführung, O₂/SO₂-Verhältnis und der zeitliche Verlauf des SO₂-Gehalts in den Rohgasen von wesentlicher Bedeutung. In Tab.II sind **erreichbare Umsatzraten bzw. SO₂-Emissionen** verschiedener Verfahren bei typischen SO₂-Konzentrationen im Rohgas angegeben. Die angegebenen Umsatzraten und SO₂-Emissionen sind unter normalen Betriebszuständen erreichbar.

Tab. II: **erreichbare Umsatzraten und SO₂-Emissionen** verschiedener Schwefelsäureherstellungsverfahren bei typischen SO₂- Rohgasgehalten

	typischer SO ₂ -Rohgasgehalt [Vol. %]	angenommener SO ₂ -Rohgasgehalt [Vol. %]	erreichbarer Umsatz [%]	erreichbare SO ₂ -Emissionen [mg/Nm ³]
Doppelkontakt 4 Horden; (Schwefelverbrennung; konstanter SO ₂ -Gehalt)	9-11,5	9,5	99,7-99,8 ¹⁾	600-700 ¹⁾
		11,5	99,7-99,8 ²⁾	810 ²⁾
		11,5	99,9 ³⁾	250 ³⁾
metallurgische Abgase; schwankender SO ₂ - Gehalt	4-12	5-8,4	99,6-99,8 ¹¹⁾	400-1.200 ⁵⁾
		5-12	99,7-99,8 ⁴⁾	700-800 ⁴⁾
Doppelkontakt 5 Horden; (konstanter und schwankender SO ₂ -Gehalt)	4-11,5	5-8,4	99,9 ^{6) 7)}	300 ⁶⁾
Nass/Trockenkatalyse	8-10	8	99,8 ⁸⁾	500 ⁸⁾
Einzelkontakt vor Emissionsminderung nach Emissionsminderung	< 4	2	97,5-98 ⁹⁾	1.200-1.500 ¹¹⁾
		2	99,5 ⁹⁾	< 500 ⁹⁾
Nasskatalyse	< 4	ca. 0,3	99,0 ¹⁰⁾	120 ¹⁰⁾

¹⁾ [DONAUCHEMIE, 1998]: verringerter SO₂-Gehalt im Rohgas; SO₂-Emissionen und Umsatzraten werden typischerweise über 95% der Betriebszeit erreicht;

²⁾ [LENZING, 1998]: Einsatz von Katalysatoren mit höherer Aktivität (gegenüber konventionellen Katalysatoren);

³⁾ [VAVERE et al., 1994]: Einsatz von Cs-dotiertem Katalysator;

⁴⁾ [RANTALATHI und KUIVALA, 1994]

⁵⁾ [WINDHAGER, 1993]: SO₂-Emissionen einer Doppelkontakthanlage mit 4 Katalysatorhorden zur Verarbeitung von SO₂-haltigen Abgasen der Kupferproduktion;

⁶⁾ [WINDHAGER, 1993]: durchschnittliche Umsatzrate und SO₂-Emissionen einer Doppelkontakthanlage mit 5 Katalysatorhorden zur Verarbeitung von SO₂-haltigen Abgasen der Kupferproduktion;

⁷⁾ [CEFIC, 1999]: Doppelkontakthanlage mit 5 Katalysatorhorden; Herstellung von Schwefelsäure durch Verbrennung von elementarem Schwefel;

⁸⁾ [LENZING, 1998]: Verbrennung von Starkgasen aus der Viskoseherstellung zusammen mit Schwefel;

⁹⁾ [VAI, 1998]; Emissionsminderung durch vergrößerte Katalysatorhorden und durch Einsatz von Cs-dotiertem Katalysator in der letzten Horde; Umsatzraten und SO₂-Emissionen sind vor und nach der Umrüstung angegeben;

¹⁰⁾ [GLANZSTOFF, 2000];

¹¹⁾ Abschätzung auf Basis der angegebenen Emissionswerte bzw. Umsatzraten;

- **SO₃ bzw. Schwefelsäurenebel**

SO₃-Emissionen und Schwefelsäurenebel bilden sich durch unvollständige Absorption (trockene Kontaktverfahren) bzw. durch ineffiziente Kondensation (nasse Kontaktverfahren). Insgesamt sind durch eine entsprechende Auslegung der Absorber und bzw. Kondensatoren und durch den Einsatz von Kerzenfiltern SO₃-Emissionen von 20-30 mg/Nm³ erreichbar.

Bei trockenen Kontaktverfahren sind zur Reduktion von SO₃- (H₂SO₄-) Emissionen auch insbesondere ein Einsatz von Schwefel mit geringen Verunreinigungen und eine entsprechende Trocknung der Verbrennungsluft (Schwefelverbrennung) bzw. eine entsprechende Trocknung der SO₂-Rohgase (andere Verfahren zur Herstellung von SO₂-Gasen) wesentlich.

Bei hohen SO₃- (H₂SO₄-) Belastungen, welche insbesondere bei nasskatalytischen Verfahren auftreten können, werden zur Abscheidung von SO₃- bzw. H₂SO₄-Nebel Elektrofilter eingesetzt.

- **VOC, CO und CO₂**

VOC-, CO- und CO₂-Emissionen entstehen bei metallurgischen Prozessen der NE-Metallerzeugung und bei der Spaltung von Abfallsäuren. Bei Abgasen aus der NE-Metallproduktion können mit dem Einsatz von Sekundärrohstoffen auch VOC und Dioxine gebildet werden. VOC- und CO-Emissionen werden nach dem Stand der Technik durch Nachverbrennung gemindert.

- **Stickstoffoxide NO_x**

Bei höheren Temperaturen sind bei der Verbrennung von Schwefel bzw. schwefelhaltigen Gasen und bei der thermischen Spaltung von Abfallsäuren und Abfallgips NO_x-Emissionen zu berücksichtigen. Bei der Verbrennung von Schwefel sind mit zweistufigen Brennern NO_x-Emissionen von 20 mg/Nm³ erreichbar.

Massnahmen zur SO₂-Emissionsminderung

Primäre Emissionsminderungsmaßnahmen

- Eine Reduktion der SO₂-Emissionen lässt sich mit einem Katalysatortausch bzw. Einsatz von **Katalysatoren** erreichen, **welche eine höhere Aktivität gegenüber herkömmlichen Katalysatoren aufweisen** und (auch ohne Cs-Dotierung) SO₂-Umsatzraten von 99,8% ermöglichen. Eine SO₂-Minderung von bis zu 50 % ist erreichbar. In Tab. III sind die wesentlichen Positionen der Kosten für eine derartige Maßnahme abgeschätzt.

Tab. III: wesentliche Positionen der Mehrkosten für einen Katalysatortausch und einen Einsatz von Katalysatoren mit höherer Aktivität für eine Doppelkontakthanlage (10,5 Vol. % SO₂ vor dem Kontaktturm) mit einem Abgasvolumen von 36.000 Nm³/h bei einer Umsatzsteigerung von 99,6 % auf 99,75 - 99,8 % und einer SO₂-Emissionsminderung von 1.200 mg/Nm³ auf 700 mg/Nm³

		ATS/Einheit	Mio. ATS/a
Abgasvolumenstrom [Nm ³ /h]	36.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Reingaskonzentration vor Emissionsminderung [mg/Nm ³]	1.200		
Reingaskonzentration nach Emissionsminderung [mg/Nm ³]	700		
SO ₂ -Emissionsminderung [kg/h]	18		
zusätzliche Investkosten	-		
Mehrkosten f. Katalysator (inkl. 6% Zinsen)			0,24
durchschnittliche Lebensdauer des Katalysators [a]	10		
Katalysatorvolumen [m ³]	120		
spezifische Mehrkosten des Katalysators		15.000 ATS/m ³	
zusätzlich anfallende Schwefelsäure [kg/h]	28	0,7 ATS/kg	- 0,16
bewertete jährliche Mehrkosten [Mio. ATS/a]			0,08
bewertete Kosten bezogen auf abgeschiedenes SO₂ [ATS/t SO₂]			550
spezifische Mehrkosten bezogen auf die Schwefelsäureproduktion [ATS/t H₂SO₄]			0,57

- **Erhöhung des O₂/SO₂-Verhältnis im Rohgas:** Mit einem hohen O₂/SO₂-Verhältnisses wird die Umsetzung von SO₂ durch ein allgemein niedrigeres Temperaturniveau thermodynamisch begünstigt. Diese Maßnahme kann bei bestehenden Anlagen dann eingesetzt werden, wenn die Produktion der Anlage geringer als die Produktionskapazität ist. Eine Minderung der SO₂-Emissionen von etwa 30 % ist erreichbar. Durch die Verdünnung der Rohgase verschlechtert sich jedoch die energetische Situation einer Schwefelsäureanlage, da weniger Energie rückgewonnen werden kann und mehr Energie für den Gastransport benötigt wird. In Tab. IV sind die wesentlichen Positionen der Kosten abgeschätzt.

Tab. IV: wesentliche Positionen der Mehrkosten für eine Verringerung des SO₂-Gehaltes im Rohgas von 10,5 Vol % SO₂ auf 9,5 Vol % SO₂ bei einer Doppelkontakanlage (Produktion 145.000 t/a, Produktion geringer als Produktionskapazität); eine Erhöhung des Abgasvolumens von 36.000 Nm³/h auf 40.000 Nm³/h, eine Umsatzsteigerung von 99,6 % auf 99,74 % und einer Reduktion der SO₂-Emissionen von 1.200 mg/Nm³ auf 700 mg/Nm³ wird angenommen.

		ATS/Einheit	Mio. ATS/a
Abgasvolumenstrom [Nm ³ /h] bei einem SO ₂ -Gehalt von 10,5 Vol. % SO ₂	36.000		
Abgasvolumenstrom [Nm ³ /h] bei einem SO ₂ -Gehalt von 9,5 Vol. % SO ₂	40.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Reingaskonzentration vor Emissionsminderung [mg/Nm ³]	1.200		
Reingaskonzentration nach Emissionsminderung [mg/Nm ³]	700		
SO ₂ -Emissionsminderung [kg/h]	15		
zusätzliche Investkosten	-		
zusätzlicher Energieverbrauch:			
zusätzl. Gebläseleistung [kWh/h] bei SO ₂ Gehalt 9,5 Vol %	68	0,6 ATS/kWh	0,34
geringerer Dampfproduktion (40 bar) [t/h] bei einem SO ₂ -Gehalt von 9,5 Vol. %	1,1		
Verlust an elektrischer Energie [kWh/h] durch geringere Dampfproduktion bei einem SO ₂ -Gehalt von 9,5 Vol. %	40	0,6 ATS/kWh	0.20
zusätzlich anfallende Schwefelsäure [kg/h]	23	0,7 ATS/kg	- 0,13
bewertete jährliche Mehrkosten [Mio. ATS/a]			0,41
bewertete Mehrkosten bezogen auf abgeschiedenes SO₂ [ATS/t SO₂]			3.190
spezifische Mehrkosten bezogen auf die Schwefelsäureproduktion [ATS/t H₂SO₄]			2,81

- Durch den Einsatz von **Cäsium-dotierten Katalysatormaterial** in den Katalysatorhorden ist die Umsetzung von SO₂ zu SO₃ bei niedrigeren Temperaturen möglich, womit ein besserer Umsatz und niedrigere SO₂-Emissionen erreicht werden. Bei einer Emissionsminderung von 50-70 % fallen keine zusätzlichen Emissionen oder Abfälle an. Die wesentlichen Positionen der Kosten sind in Tab. V für einen Einsatz von Cs-dotierten Katalysator in einer Einzelkontakanlage und in Tab. VI für den Einsatz von Cs-dotierten Katalysator in einer Doppelkontakanlage abgeschätzt.

Tab. V: wesentliche Positionen der Mehrkosten für eine Umrüstung und den Einsatz von Cs-dotierten Katalysator bei einer Einzelkontaktanlage (2 Vol % SO₂ vor dem Kontaktturm) mit einer Abgasvolumenstrom von etwa 10.000 mg/Nm³ und einer Umsatzsteigerung von 98% auf 99,5 % bzw. einer SO₂-Emissionsminderung von 1500 mg/Nm³ auf < 500 mg/Nm³

		ATS/Einheit	Mio. ATS/a
Abgasmenge [Nm ³ /h]	10.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Reingaskonzentration vor Emissionsminderung [mg/Nm ³]	1.500		
Reingaskonzentration nach Emissionsminderung [mg/Nm ³]	500		
SO ₂ -Emissionsminderung [kg/h]	10		
Investkosten für Nachrüstung [Mio. ATS]	8		
Belastung aus den Investkosten inkl. Zinsen [Mio. ATS/a]			0,82
Anzahl der Jahre [a]	15		
Zinssatz [%]	6		
zusätzl. Kosten Wartung und Verschleiß [Mio. ATS/a]	0,16		0,16
Wartung und Verschleiß [% der Investkosten]	2		
jährliche Mehrkosten f. Katalysator (inkl. 6 % Zinsen)			0,18
zusätzliche Katalysatormenge [m ³]	16		
durchschnittliche Lebensdauer des Katalysators [a]	10		
spezifische Katalysatorkosten		85.000 ATS/m ³	
zusätzlich anfallende Schwefelsäure [kg/h]	15	0,7 ATS/kg	-0,09
bewertete jährliche Mehrkosten [Mio. ATS/a]			1,08
bewertete Mehrkosten bezogen auf abgeschiedenes SO₂ [ATS/t SO₂]			12.800

Tab. VI: wesentliche Positionen der Mehrkosten für einen Einsatz von Cs-dotierten Katalysator in der 4. Horde einer **Doppelkontakanlage** (10,5 Vol. % SO₂ vor dem Kontaktturm) mit einer Produktion von 145.000 t/a und einem Abgasvolumen von 36.000 Nm³/h bei einer Umsatzsteigerung von 99,6 % auf 99,85 % - 99,9 % bzw. einer SO₂-Emissionsminderung von 1.200 mg/Nm³ auf 400 mg/Nm³

		ATS/Einheit	Mio. ATS/a
Abgasmenge [Nm ³ /h]	36.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Reingaskonzentration vor Emissionsminderung [mg/Nm ³]	1.200		
Reingaskonzentration nach Emissionsminderung [mg/Nm ³]	400		
SO ₂ -Emissionsminderung [kg/h]	29		
zusätzliche Investkosten	-		
jährliche Mehrkosten f. Katalysator (inkl. 6% Zinsen)			0,30
Katalysatormenge für 4. Horde [m ³]	40		
durchschnittliche Lebensdauer des Katalysators [a]	10		
spezifische Mehrkosten des Katalysators		55.000 ATS/m ³	
zusätzlich anfallende Schwefelsäure [kg/h]	44	0,7 ATS/kg	- 0,26
bewertete jährliche Mehrkosten [Mio. ATS/a]			0,04
bewertete Mehrkosten bezogen auf abgeschiedenes SO₂ [ATS/t SO₂]			165
spezifische Mehrkosten bezogen auf die Schwefelsäureproduktion [ATS/t H₂SO₄]			0,27

- Bei Rohgasgehalten von mehr als 4% SO₂ können **Einzelkontakanlagen durch Einbau eines Zwischenabsorptionsschrittes in Doppelkontakanlagen umgebaut** werden, womit eine SO₂-Reduktion von etwa 75% erreichbar ist. Bei dieser Maßnahme fallen keine zusätzlichen Emissionen oder Abfälle an.
- Mit einer **Installation einer fünften Horde in einer Doppelkontakanlage** ist ein Umsatzgrad von 99,9 % erreichbar, wobei auch Schwankungen des SO₂-Gehalts ausgeglichen werden können. Eine Umrüstung ist bei bestehenden Anlagen bei entsprechend dimensionierten Kontakttürmen möglich. In Tab. VII sind die wesentlichen Positionen der Kosten einer Installation einer fünften Horde abgeschätzt.

Tab. VII: wesentliche Positionen der Mehrkosten für eine Nachrüstung einer fünften Horde bei einer **Doppelkontakanlage** (10,5 Vol % SO₂ vor dem Kontaktturm) mit einer Produktion von 145.000 t/a mit einem Abgasvolumen von 36.000 Nm³/h bei einer Umsatzsteigerung von 99,6 auf 99,9 % bzw. einer SO₂-Emissionsminderung von 1.200 mg/Nm³ auf 300 mg/Nm³

		ATS/Einheit	Mio. ATS/a
Abgasmenge [Nm ³ /h]	36.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Reingaskonzentration vor Emissionsminderung [mg/Nm ³]	1.200		
Reingaskonzentration nach Emissionsminderung [mg/Nm ³]	300		
SO ₂ -Emissionsminderung [kg/h]	32		
zusätzliche Investkosten [Mio. ATS]	15		
Belastung aus den Investkosten inkl. Zinsen [Mio. ATS/a]	1,54		1,54
Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz [%]	6		
zusätzl. Kosten Wartung und Verschleiß [Mio. ATS/a]	0,30		0,30
Wartung und Verschleiß [% der Investkosten]	2		
Energieverbrauch:			
zusätzlicher Druckverlust für 5.Katalysatorlage [mbar]	60		
zusätzlicher Energieverbrauch des Saugzuges [kWh/h]	92	0,6 ATS/kWh	0,46
zusätzlicher Energieverbrauch der Umwälzpumpen sowie zusätzliche Stromverbraucher [kWh/h]	42	0,6 ATS/kWh	0,21
jährliche Mehrkosten f. Katalysator (inkl. 6 % Zinsen)			0,12
zusätzliche Katalysatormenge für 5. Horde [m ³]	30		
durchschnittliche Lebensdauer des Katalysators [a]	10		
spezifische Katalysatorkosten		30.000 ATS/m ³	
zusätzlich anfallende Schwefelsäure [kg/h]	50	0,7 ATS/kg	- 0,29
bewertete jährliche Mehrkosten [Mio. ATS/a]			2,35
bewertete Mehrkosten bezogen auf abgeschiedenes SO₂ [ATS/t SO₂]			8.650
spezifische Mehrkosten bezogen auf die Schwefelsäureproduktion [ATS/t H₂SO₄]			16,2

Sekundäre SO₂-Minderungsmaßnahmen:

- **Gipssuspensionswäscher** werden zur Abscheidung von SO₂ nach Kraftwerken, Abfallverbrennungsanlagen und Industrieanlagen eingesetzt, wobei Abscheidgrade von 90-95% erreicht werden. Ein Einsatz von Gipssuspensionswäscher bei Schwefelsäureanlagen ist prinzipiell möglich. Gegenüber anderen Waschverfahren haben Gipssuspensionswäscher den Vorteil, dass mit Gips unmittelbar ein wasserunlöslicher Reststoff anfällt, welcher problemlos verwertet oder deponiert werden kann. Die wesentlichen Positionen der Kosten für einen Gipssuspensionswäscher zur SO₂-Minderung sind in Tab. VIII für eine Doppelkontakanlage und in Tab. IX für eine Einzelkontakanlage abgeschätzt.

Tab. VIII: Wesentliche Positionen der Kosten eines Gipssuspensionswäschers zur SO₂-Minderung einer Doppelkontakanlage (10,5 Vol. % SO₂ vor dem Kontakturm) mit einer Produktion von 145.000 t/a und einem Abgasstrom von 36.000 Nm³/h Abgas bei einer Emissionsminderung von 1.200 mg/Nm³ auf 100 mg/Nm³ SO₂

		ATS/Einheit	Mio. ATS/a
Abgasvolumenstrom [Nm ³ /h]	36.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Rohgaskonzentration [mg/Nm ³]	1.200		
Reingaskonzentration [mg/Nm ³]	100		
SO ₂ -Emissionsminderung [kg/h]	40		
Investkosten [Mio. ATS]	20,1		
Belastung aus den Investkosten inkl. Zinsen [Mio. ATS/a]	2,07		2,07
Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz [%]	6		
Kosten Wartung und Verschleiß [Mio. ATS/a]	0,40		0,40
Wartung und Verschleiß [% der Investkosten]	2		
Energieverbrauch			
Druckverlust [mbar]	25		
zusätzlicher Energieverbrauch des Saugzuges [kWh/h]	49	0,6 ATS/kWh	0,25
zusätzliche Stromverbraucher [kWh/h]	100	0,6 ATS/kWh	0,50
Betriebsmittel			
CaO-Verbrauch [kg/h]	35	1 ATS/kg	0,29
Entsorgung der Rückstände [kg/h]	118	0,2 ATS/kg	0,20
Wasserbedarf [m ³ /h]	2,7	2 ATS/m ³	0,04
bewertete jährliche Gesamtkosten [Mio. ATS/a]			3,76
bewertete Kosten bezogen auf abgeschiedenes SO₂ [ATS/t SO₂]			11.900
bewertete Kosten bezogen auf die Schwefelsäureproduktion [ATS/t H₂SO₄]			25,1

Tab. IX: Wesentliche Positionen der Kosten eines Gipssuspensionswäschers zur SO₂-Minderung einer Einzelkontaktanlage (2 Vol. % SO₂ vor dem Kontakturm) mit einem Abgasstrom von 10.000 Nm³/h Abgas bei einer Emissionsminderung von 1.500 mg/Nm³ auf 100 mg/Nm³ SO₂

		ATS/Einheit	Mio. ATS/a
Abgasvolumenstrom [Nm ³ /h]	10.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Rohgaskonzentration [mg/Nm ³]	1.500		
Reingaskonzentration [mg/Nm ³]	100		
SO ₂ -Emissionsminderung [kg/h]	14		
Investkosten [Mio. ATS]	10,6		
Belastung aus den Investkosten inkl. Zinsen [Mio. ATS/a]	1,09		1,09
Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz [%]	6		
Kosten Wartung und Verschleiß [Mio. ATS/a]	0,21		0,21
Wartung und Verschleiß [% der Investkosten]	2		
Energieverbrauch			
Druckverlust [mbar]	25		
zusätzlicher Energieverbrauch des Saugzuges [kWh/h]	14	0,6 ATS/kWh	0,07
zusätzliche Stromverbraucher [kWh/h]	26	0,6 ATS/kWh	0,14
Betriebsmittel			
CaO-Verbrauch [kg/h]	12,3	1 ATS/kg	0,10
Entsorgung der Rückstände [kg/h]	41,8	0,2 ATS/kg	0,07
Wasserbedarf [m ³ /h]	0,7	2 ATS/m ³	0,01
bewertete jährliche Gesamtkosten [Mio. ATS/a]			1,70
bewertete Kosten bezogen auf abgeschiedenes SO₂ [ATS/t SO₂]			15.200

- **Ammoniakwäscher:** SO₂ wird mit einer wässrigen NH₃-Lösung ausgewaschen und in der Folge zu Ammoniumsulfat umgesetzt. Bei Einsatz dieses Verfahrens als SO₂-Minderung in einer Schwefelsäureanlage ist eine Verwertung des anfallenden Ammoniumsulfats z.B. im Bereich der Düngemittelproduktion zu berücksichtigen. Eine Minderung von SO₂-Emissionen um > 88 % ist erreichbar.
- Mit **Natriumwäschern** wird SO₂ in wässriger NaOH oder Soda-Lösung absorbiert und mit Sauerstoff zu Natriumsulfat umgesetzt, wobei eine SO₂-Minderung um 85–95% erreichbar ist. Natriumsulfat wird in einer weiteren Stufe mit Kalkmilch zu verwertbarem Gips und wiedereinsatzbarer NaOH umgesetzt.
- Beim **Sulfacidverfahren** werden die Abgase mit Dampf befeuchtet und an Aktivkohle adsorbiert, wobei SO₂ zu H₂SO₄ reagiert. Die Aktivkohle wird mit Wasser regeneriert, welches anschließend für die Schwefelsäureherstellung eingesetzt wird. Eine SO₂-Reduktion von 90 % ist erreichbar.

- Mit **oxidierenden Endgaswäschern** wird im Abgas enthaltenes SO_2 mit H_2O_2 oder mit elektrochemisch erzeugter H_2SO_5 zu Schwefelsäure oxidiert. Eine SO_2 -Reduktion von 98 % ist erreichbar.

Tab. X zeigt eine Übersicht verschiedener primärer und sekundärer Maßnahmen zur SO_2 -Emissionsminderung bei Schwefelsäureanlagen.

Tab. X: Übersicht von Emissionsminderungsmaßnahmen

Emissionsminderungsmaßnahme	Minderung von SO_2	Reingaskonzentrationen von Anlagenbeispielen		Verlagerungseffekte
		ohne Emissionsminderung	mit Emissionsminderung	
Umbau einer Einzelkontakanlage zu einer Doppelkontakanlage	75 %	k. A.	k. A.	keine
Verdünnung des SO_2 -haltigen Rohgases	ca. 35 %	2,5 kg SO_2 /t H_2SO_4	1,6 kg SO_2 /t H_2SO_4	Energieverbrauch bzw. Energieverluste
zusätzliche fünften Horde in Doppelkontakanlage	50-70%	k. A.	300 mg/ Nm^3	keine
Katalysator austausch bzw. Einsatz von aktiveren Katalysator in Doppelkontakanlage	bis 50 %	ca. 1.500 mg/ Nm^3	700 mg/ Nm^3	keine
Cs-dotierter Katalysator in Einzelkontakanlage	50-70 %	ca. 1.500 mg/ Nm^3	> 500 mg/ Nm^3	keine
Cs-dotierter Katalysator in Doppelkontakanlage	50-70 %	700 mg/ Nm^3	250 mg/ Nm^3	keine
Gipssuspensionswäscher	90-95%	k. A.	k. A.	Chemikalienverbrauch; Anfall von Gips
Ammoniakwäscher	> 88%	k. A.	210 mg/ Nm^3	Chemikalienverbrauch; Anfall von $\text{NH}_4\text{SO}_3/\text{SO}_4$
Natriumwäscher	85-95%	k. A.	k. A.	Chemikalienverbrauch; Anfall von Gips
Oxidierende Wäscher	98%	1100 mg/ Nm^3	100 mg/ Nm^3	Chemikalien- bzw. Energieverbrauch
Sulfacidverfahren	90%	k. A.	k. A.	keine

Abwasser

Bei der Schwefelsäureherstellung entstehen Abwässer aus der nassen Abgasreinigung, insbesondere bei der Reinigung von Abgasen der NE-Metallproduktion, bei der Reinigung von Röstgasen der Pyritabröstung sowie bei der Reinigung von Spaltgasen der Abfallsäurespaltung. Zudem entstehen Abwässer bei der Abtrennung von H_2S -haltigen Gasen aus Kokereigasen. Durch Leckbildung können diffuse Abwasseremissionen auftreten. Für diffuse Abwasseremissionen sind Auffangbecken vorgesehen.

Schwefelsäureanlagen in Österreich

In Österreich sind 5 Schwefelsäureanlagen in Betrieb. Zwei Doppelkontakthanlagen produzieren H_2SO_4 auf Basis Schwefelverbrennung. Eine weitere Anlage erzeugt H_2SO_4 mit einem kombinierten nass-/trockenkatalytischen Verfahren, wobei Starkgase aus der Viskoseherstellung zusammen mit Schwefel verbrannt werden. Eine Einzelkontakthanlage (mit modifizierter 4. Horde für den Einsatz von Cs-dotiertem Katalysator) produziert H_2SO_4 aus H_2S -haltigem Gas, welches aus Kokereigas gewonnen wird. Eine nasskatalytische Kontakthanlage verarbeitet H_2S -haltige Starkgase aus der Viskoseherstellung. Tab. XI gibt eine Übersicht über Schwefelsäureanlagen in Österreich.

Tab. XI: Schwefelsäureanlagen in Österreich [Herstellerangaben]

	Donau Chemie	VOEST Linz	Lenzing AG	Lenzing AG	Glanzstoff Austria GmbH
Kapazität bezogen auf 100 %ige H_2SO_4	690 t/d	20 t/d	270 t/d	66 t/d	5.000 t/a
SO_2 Quelle	Elementarer Schwefel	H_2S im Kokereigas	Elementarer Schwefel	Verbrennung von Spinnereiabgasen (CS_2 + H_2S) u. Schwefel	katalytische Umsetzung von Spinnereiabgasen (CS_2+H_2S)
Prozess	Doppelkontaktverfahren (4 Horden)	Einzelkontakt mit modifizierter vierten Horde	Doppelkontaktverfahren (4 Horden)	kombiniertes nass-/trocken kontaktverfahren (4 Horden)	nasskat. Verfahren Umsetzung von SO_2 an einer V_2O_5 Katalysatorhorde
SO_2 Gehalt vor dem Kontakt-turm	9,5 Vol. %	ca. 2 Vol. %	11-11,5 Vol. %	8 Vol. %	ca. 8400 mg/Nm ³
Umsatzgrad [%]	99,7 - 99,8	99,5	99,8	99,8	99,0
SO_2-Emissionen [mg/Nm³]	600 - 700	< 500	810	500	120
[kg/t H_2SO_4]	2,1	ca. 4,5	ca. 1,4	1,18	ca. 9
SO_3-Emissionen [mg/Nm³]	10 -15	30	< 50	ca. 30	nicht nachweisbar
[kg/t H_2SO_4]	0,01 - 0,02	ca. 0,3	< 0,08	ca. 0,07	-
Emissionsminderungsmaßnahmen	erhöhter SO_2 -Umsatz durch verringertem SO_2 -Gehalt vor dem Kontaktturm	erhöhter SO_2 -Umsatz durch Einsatz von Cs-dotiertem Katalysator im Kontaktturm	erhöhter SO_2 -Umsatz durch Einsatz von aktiveren Katalysatoren	kombinierte nass-/trockenkatalytische Verfahrensweise	Nasselektrofilter zur Abscheidung von H_2SO_4 -Aerosolen

Schlussfolgerungen

Die **Einsatzbereiche** von Doppelkontaktverfahren und Einzelkontakt- bzw. nasskatalytischen Verfahren hängen von den SO_2 -Konzentrationen des Rohgases ab. Einzelkontaktverfahren und nasskatalytische Verfahren werden nach dem Stand der Technik nur dann betrieben, wenn aufgrund zu geringer SO_2 -Konzentrationen im Kontaktgas kein autothermer Betrieb eines Doppelkontaktverfahrens mit einer trockenen bzw. kombiniert nass/trockenen Fahrweise möglich ist (> 4 Vol. % SO_2). Ein Betrieb von Doppelkontaktanlagen mit einem SO_2 -Gehalt von mehr als 4 Vol. % SO_2 ist Stand der Technik.

- Bei **Doppelkontaktanlagen mit 4 Horden** sind mit Katalysatoren ohne Cs-Dotierung bei konstantem SO_2 -Gehalt im Kontaktgas Umsatzgrade von 99,8% erreichbar (trockene und kombinierte nass/trocken-katalytische Verfahrensweise). Bei Einsatz von Abgasen aus der NE-Metallproduktion mit einem schwankenden bzw. diskontinuierlichen Anfall von SO_2 sind Umsatzgrade von 99,7 – 99,8 % erreichbar. Bei 4 Horden Doppelkontaktanlagen sind mit dem Einsatz von Cs-dotierten Katalysatoren oder - bei entsprechender Dimensionierung des Kontaktturmes - mit einer Umrüstung auf 5 Horden Umsatzraten von 99,9 % erreichbar. Dabei ist ein Einsatz von Cs-dotierten Katalysator deutlich kostengünstiger als eine Umrüstung einer Doppelkontaktanlage auf 5 Horden. Der Einsatz von Cs-dotierten Katalysator ist bei bestehenden Anlagen und bei Neuanlagen möglich.

Mit **Doppelkontaktanlagen mit 5 Horden** (Neuanlagen und bestehende Anlagen) sind bei konstanten und bei wechselnden Gasbedingungen Umsatzraten von 99,9 % erreichbar.

- Ein Betrieb von **Einzelkontaktanlagen** ohne weitere SO_2 -Emissionsminderungsmaßnahmen entspricht nicht dem Stand der Technik. Mit primären Emissionsminderungsmaßnahmen (Cs-dotierter Katalysator) ist bei einem Rohgasgehalt von 2 Vol. % ein Umsatzgrad von 99,5 % bzw. SO_2 -Emissionen von 500 mg/Nm^3 erreichbar.
- Ein Betrieb von **nasskatalytischen Verfahren** ohne weitere SO_2 -Emissionsminderungsmaßnahmen entspricht lediglich bei sehr geringen SO_2 -Gehalten ($< 0,5$ Vol. % SO_2) dem Stand der Technik. Bei nasskatalytischen Verfahren sind bei einem SO_2 -Gehalt im Rohgas von 0,3 Vol. % ein Umsatzgrad von 99 % bzw. SO_2 -Emissionen von 120 mg/Nm^3 erreichbar.

Sowohl bei Einzelkontakt- als auch bei Doppelkontaktanlagen sind mit dem Einsatz von **sekundären Emissionsminderungsverfahren** (z.B. Gipssuspensionswäscher) SO_2 -Emissionen von $100\text{-}200 \text{ mg/Nm}^3$ erreichbar. Sekundäre Emissionsminderungsverfahren sind jedoch mit höheren Kosten verbunden, als primäre Emissionsminderungsverfahren (z.B. Einsatz von Cs-dotierten Katalysatoren oder Umrüstung auf einer Doppelkontaktanlage auf 5 Horden).

Bei Einzelkontaktanlagen und bei Doppelkontaktanlagen sind **SO_3 - bzw. H_2SO_4 -Emissionen** von $20\text{-}30 \text{ mg/Nm}^3$ (als SO_3) sind erreichbar.

Beim Betrieb einer Schwefelsäureanlage ist eine **effiziente Abwärmenutzung** zweckmäßig.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

This study aims at determining state-of-the-art production methods for sulphuric acid in view of the IPPC-directive. A general survey of applied technologies, input materials, formation and treatment or recycling of wastes and residual materials and emissions specific to the production of sulphuric acid is given. The specific situation in Austria is described. An essential feature of the study is to point out the potential for the reduction of atmospheric pollutants. Process-integrated measures and end-of-pipe measures for emission reduction are compared with respect to efficiency and economic performance.

Sulphuric acid is an important basic inorganic material, due to its various industrial applications. Most of the sulphuric acid is consumed by the fertiliser industry. Other important applications are the oil refining industry, the production of pigments, and the steel industry and extraction processes of the non-ferrous metal industry. Sulphuric acid is used for the production of explosives, synthetics, viscose and washing agents and for special applications in the chemical industry.

In Western Europe sulphuric acid is exclusively produced according to the **contact process**. According to the contact process SO₂ raw gases are oxidised on a catalyst, thereby forming SO₃. Sulphuric acid is produced by reaction of SO₃ with water. Processes based on NO_x are not in operation.

Starting Materials

Raw materials used for sulphuric acid production are elemental sulphur and pyrite. Also, sulphuric acid is formed by processes which are used to control waste gas emissions and by processing wastes and residual materials arising from various industrial processes. The following processes are relevant for sulphuric acid production:

- Burning of elemental sulphur with air;
- Burning of pyrite (FeS₂);
- Processing of pyritiferous ores for the production of non-ferrous metals (metallurgical off-gases);
- Decomposition of gypsum, metal sulphates (FeSO₄) and waste sulphuric acids;
- Burning or catalytic conversion of waste gases containing hydrogen sulphides; Waste gases containing H₂S are arising e.g. from the production of viscose (rich gases with high levels of H₂S and CS₂) and from purifying coke oven gas.
- Exhaust gases arising from burning of fossil fuel.

The raw gases usually contain 0.3-12 vol. % of SO₂. Raw gases with higher SO₂ contents (20 vol. %) are caused by processing pyritiferous ores with oxygen-enriched air. The hot SO₂ gases are usually cooled in a waste heat boiler and are optionally diluted in order to obtain an O₂/SO₂ ratio leaner than stoichiometric.

Production of Sulphuric Acid

Raw gases produced by pyrite burning, by the processing of pyritiferous ores and by waste acid regeneration processes contain pollutants which are not favourable for sulphur acid production. These raw gases are cleaned before the contact process. The following steps are applied for **cleaning the SO₂ raw gases**:

- dry separation of grit and fine dust
- wet gas scrubbing (separation of volatile and gaseous substances such as AsO₃, Se, HCl)
- cooling and drying of the SO₂ crude gas
- wet separation of fine dust with wet electrostatic filter

Contact process: The exothermic reaction of SO₂ into SO₃ takes place on V₂O₅ based catalysts at temperatures between 420 – 620°C. The conversion is accomplished in a contact tower, which usually has 4 or 5 catalyst layers. Gases leaving one of the catalyst layers are cooled by heat exchangers to the inlet temperature of the next catalyst layer.

Dry contact processes are used for processing raw gases from the burning of sulphur and pyrite, for processing metallurgical off-gases and for processing raw gases from waste acid regeneration processes. SO₃, which is formed by the catalytic process, is cooled and absorbed outside the contact tower in concentrated sulphuric acid. Process technologies differ with regard to the number of absorption steps and with regard to the temperature of the SO₂ inlet gases.

With **single contact processes** SO₃ is absorbed in a final absorber installed after the last catalyst layer. With **double contact processes** SO₃ is absorbed in an intermediate absorber installed after the second or third catalyst layer. Gases supplied to the intermediate absorber are cooled by reverse current with the gases leaving the intermediate absorber, thereby SO₂ gases leaving the intermediate absorber being heated. The gases are conducted to the final catalyst layer(s). SO₃ formed in these catalyst layers is absorbed in a final absorber.

Raw gases without contamination (e.g. from sulphur burning) are directly supplied into the contact tower at a temperature of about 400°C (**dry hot gas processes**). In the case of gas cleaning (e.g. metallurgical off-gases), the SO₂ raw gases are reheated to the inlet temperature of the contact tower by using the waste heat of the contact tower (**dry cold gas processes**).

Wet contact processes: Wet SO₂ gases (e.g. from burning of H₂S gases or from catalytic conversion of H₂S gases) are directly supplied into the contact tower without previous drying. SO₃ formed by the catalytic conversion immediately reacts with the moisture of the gases, thereby forming sulphuric acid. The sulphuric acid is condensed in a condenser installed after the contact tower. Process variants (e.g. **WSA process**, **Concat process**) enable an improved condensation and the production of concentrated acid.

Combined wet/dry contact processes are used in particular for processing gases containing H₂S. If the H₂S content is low, H₂S gases are burned together with elemental sulphur. After reducing the temperature to about 400 °C, the wet combustion gases are directly supplied into the contact tower. SO₃ formed by the catalytic conversion immediately reacts with the moisture of the gases, thereby forming sulphuric acid. The sulphuric acid is absorbed in an intermediate absorber installed after the second or third catalyst layer. Remaining SO₂ is converted in the following catalyst layer(s) according to a dry contact process

Regenerative processes for waste gas cleaning directly produce sulphuric acid (Desonox process, SNOX) or deliver concentrated SO₂, which has been separated from the waste gas (Wellman Lord, Bergbau Forschungs process).

Table I: use of H₂SO₄ –production processes depending on raw gas composition

Starting material	SO ₂ in raw gas [vol. %]	SO ₂ before contact process [vol. %]	variation of SO ₂ -content with time	Characteristic features	Production of sulphuric acid
sulphur	9 – 12	9 – 12	very low	Cleaning of raw gases is not required	double contact process
pyrite	< 15	8 – 10	low	Cleaning of raw gases is required; high amounts of burning residues, which are usually not utilised	double contact process
non-ferrous metal prod copper (primary)	1 – 20	1 – 12	rather high, due to discontinuous processes	Cleaning of raw gases is required; SO ₂ conversion is lower at high fluctuations of SO ₂ contents or of waste gas volume; increasing of SO ₂ content by application of air enriched with O ₂	double contact process, at SO ₂ contents < 4 % single contact process with emission control of SO ₂
lead (sinter)	2 – 6	2 – 6			
lead (other processes)	7 – 20	7 – 12			
zinc	6 – 10	6 – 10	rather low		
gypsum	7 – 10	7 – 10	medium	simultaneous production of cement, high energy input	double contact process
Fe-II-sulphate	6 – 7	6 – 7	medium	FeSO ₄ is processed together with diluted acid from the production of pigments	double contact process
waste acid with org. contamination; acid sludge	5 – 10	5 – 10	depending on waste acid, usually high	cleaning of raw gas is required; waste gas might contain unburned hydrocarbons → therm. post-combustion	double contact process
H₂S gases (coke oven gas, spinning bath waste gas, gases from rocessing of natural gas and crude oil)	0.3 – 10; higher SO ₂ contents with burning of sulphur	depending on process	medium, with additional combustion of sulphur low	wet crude gases are formed from combustion of H ₂ S; coke oven gas: H ₂ S gas is separated by scrubbing processes	low SO ₂ contents: wet or dry contact process/single contact plant with emission control of SO ₂ , Concat, WSA; higher SO ₂ contents or simultaneous combustion of sulphur: combined wet/dry contact process
exhaust gases of sulphurous fossil fuel	0, 1 – 6	depending on process	low to high	low SO ₂ content, high waste gas volumes	Regenerative processes for waste gas cleaning (Bergbau Forschung, Wellmann Lord, SNOX and DESONOX)

Figure I summarises essential environmental parameters of the production of sulphuric acid.

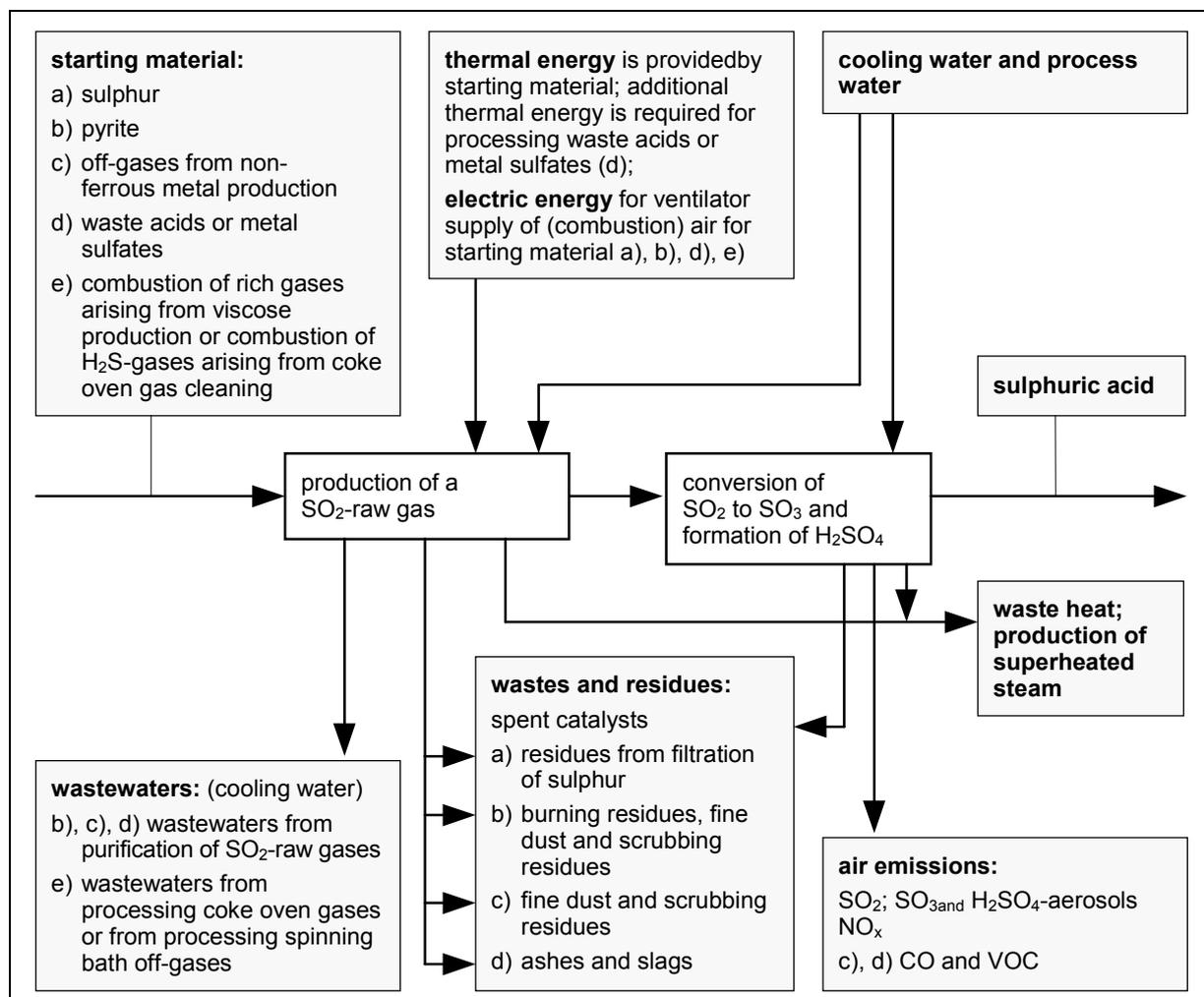


Fig. I: Summary of essential environmental parameters of sulphuric acid production

Energy

The input of the starting materials also provides energy for the production of sulphuric acid. An essential feature of the **double contact process** is the autothermic operation of the plant, which is possible with a minimum SO₂ content of 4 vol. %.

Up to 67 % of the process waste heat, which is released from a double contact plant on the basis of **sulphur burning**, are recovered as high-pressure steam from burning gases and from reaction heat of the contact process. Waste heat released from acid cooling is about 30-40 % of the process waste heat. A thermal efficiency of 85-90 % can be obtained by using waste heat released from the cooling of acid for drying processes and for the production of low-pressure steam.

If gas cleaning processes are required (e.g. **metallurgical off-gases**), the cold raw gases are reheated to the reaction temperature of the catalyst by using waste heat from the contact tower. From acid cooling low-level energy is released, which can be used for drying processes or for the production of low-pressure steam.

Waste acid regeneration processes and decomposition of metal sulphates are characterised by a rather high energy consumption. By concentrating, preheating and predrying of the starting materials the energy consumption can be reduced.

Wastes and Residues

High-ash **sulphur** is filtered before burning. Residues from filtering are used in pyrite burning processes.

Roasting residues arising from **pyrite burning** are contaminated with heavy metals such as lead, cadmium and arsenic. Reprocessing of roasting residues for utilisation in the steel industry is hardly done. Roasting residues are usually disposed of. Arsenic and thallium are concentrated in the fine dusts. Separated fine dusts are disposed of.

Fine dusts separated from **metallurgical off-gases** are processed in the non-ferrous metal industry or are internally recycled to the respective smelting plants. Compounds containing mercury are separated by reactive filters or by scrubbing processes. Scrubbing residues arising from gas purification are reused in the non-ferrous metal industry or disposed of.

The formation of coke, ash and slag takes place in **waste acid regeneration processes**. Coke is recycled in the process. Depending on the composition of the waste acid, ashes and slag could be contaminated with heavy metals. Ashes and slag are disposed of.

Spent catalysts and residues from catalyst cleaning are reused in the non-ferrous metal industry.

When using regenerative exhaust gas cleaning for the production of SO₂ and H₂SO₄, fine dusts and scrubbing residues are produced, which are disposed of. From the Wellman Lord process Na₂SO₄ is produced, which can be used in the chemical industry.

Air Emissions

SO₂ and SO₃ (H₂SO₄ aerosols) are the major air emissions of the contact process. NO_x, CO, CO₂ and VOC emissions can be released during the production of the SO₂ raw gases.

Gases of pyrite burning, metallurgical off-gases and gases of waste acid regeneration processes contain pollutants such as dust, volatile substances (As, Se, Cd and Hg) and gaseous substances (HCl, HF, AsO₃), which are separated before the contact process. These substances are released via roasting residues, fine dusts, scrubbing residues and sewage.

• SO₂ emissions

The formation of SO₂ emissions is due to an incomplete reaction of SO₂ into SO₃ on the catalyst. SO₂, which is not converted into SO₃, is hardly absorbed in water. SO₂ emissions are dependent on SO₂ content of the raw gases and on the conversion rate of the contact process. The conversion rate of the contact process depends on the process (e.g. single contact process or double contact process) and on the design of the plant (e.g. number of catalyst layers, kind of catalyst and quantity of catalyst). Also operating characteristics such as working temperature, O₂/SO₂ ratio, and time rate of change of the SO₂ content in the reaction gas are relevant for the conversion rate. Table II presents **achievable conversion rates and SO₂ emissions** for sulphuric acid production with typical SO₂ contents in the raw gas. The conversion rates and SO₂ emissions can be achieved under normal operating conditions.

Table II: **achievable conversion rates and SO₂ emissions of sulphuric acid production processes with typical SO₂ contents in the SO₂ gas**

	typical SO ₂ gas content [vol. %]	assumed SO ₂ content [vol. %]	achievable conversion rate [%]	achievable SO ₂ emissions [mg/Nm ³]
double contact process with 4 catalyst layers; (burning of elemental sulphur; constant SO ₂ content)	9-11.5	9.5	99.7-99.8 ¹⁾	600-700 ¹⁾
		11.5	99.7-99.8 ²⁾	810 ²⁾
		11.5	99.9 ³⁾	250 ³⁾
		5-8.4	99.6-99.8 ¹¹⁾	400-1,200 ⁵⁾
metallurgical off-gas (fluctuating SO ₂ content)	4-12	5-12	99.7-99.8 ⁴⁾	700-800 ⁴⁾
double contact process with 5 catalyst layers; (constant and fluctuating SO ₂ content)	4-11.5	5-8.4	99.9 ^{6) 7)}	300 ⁶⁾
Wet/dry contact process	8-10	8	99.8 ⁸⁾	500 ⁸⁾
Single contact process before emission control	< 4	2	97.5-98 ⁹⁾	1,200-1,500 ¹¹⁾
		2	99.5 ⁹⁾	< 500 ⁹⁾
Wet contact process	< 4	ca. 0.3	99.0 ¹⁰⁾	120 ¹⁰⁾

¹⁾ [DONAUCHEMIE, 1998]: reduced SO₂ content in raw gas; the SO₂ emissions and conversion rates are typically obtained more than 95 % of the operating time;

²⁾ [LENZING, 1998]: use of catalyst with higher activity (compared to conventional catalysts);

³⁾ [VAVERE et al., 1994]: use of catalyst doped with Caesium;

⁴⁾ [RANTALATHI and KUIVALA, 1994]

⁵⁾ [WINDHAGER, 1993]: emissions of a double contact plant with 4 catalyst layers for processing of metallurgical off-gases;

⁶⁾ [WINDHAGER, 1993]: average conversion rate and SO₂ emissions of a double contact plant with 5 catalyst layers for processing of metallurgical off-gases;

⁷⁾ [CEFIC, 1999]: double contact plant with 5 catalyst layers; production of sulphuric acid by burning of elemental sulphur;

⁸⁾ [LENZING, 1998]: production of sulphuric acid by burning rich gases from viscose production together with elemental sulphur;

⁹⁾ [VAI, 1998]: emission reduction by increased catalyst volume and by using Cs-doted catalyst at the last catalyst layer; conversion rates and SO₂ emissions are given before and after the retrofitting;

¹⁰⁾ [GLANZSTOFF, 2000]

¹¹⁾ Evaluation on the basis of given emission values and conversion rates.

• Emissions of SO₃ and H₂SO₄ mists

The formation of SO₃ emissions and H₂SO₄ mists takes place due to an incomplete absorption (dry contact processes) and due to an ineffective condensation (wet contact processes). Adequate designs of the absorption tower and of the condenser, and the use of candle mist eliminators limit SO₃ emissions to 20-30 mg/Nm³.

In order to minimise SO₃ (H₂SO₄) emissions, dry contact processes require the use of sulphur with low impurity contents and adequate drying of the combustion air (processes based on sulphur burning) and adequate drying of the SO₂ gases (other processes for the production of SO₂ gases). Wet catalytic processes especially may give rise to high SO₃ (H₂SO₄) loads, which can be separated by electrostatic filters.

- **VOC, CO and CO₂**

Emissions of CO, CO₂ and VOC arise from metallurgical processes (metallurgical off-gases) and from waste acid regeneration processes. Metallurgical processes may cause emissions of dioxins due to the charging of secondary raw materials. The reduction of VOC and CO emissions by using an afterburner is state-of-the-art.

- **Nitrogen oxides (NO_x)**

NO_x emissions have to be considered when elemental sulphur or gases containing sulphur are burnt at higher temperatures and when thermal decomposition of waste acids or waste gypsum takes place. By using two-stage burners for sulphur burning, NO_x emission levels of 20 mg/Nm³ can be achieved.

Measures for the Reduction of SO₂ Emissions

Process-integrated measures for reduction of SO₂ emissions:

- A reduction of SO₂ emissions can be achieved by **replacing conventional catalysts with catalysts with higher activity**, which make possible SO₂ conversion rates of 99,8 % (without using catalysts doted with Cs). Reduction rates up to 50 % are possible. Table III presents estimates of the main costs.

Table III: main extra costs for replacing conventional catalysts with catalysts with higher activity at a double contact plant (inlet concentration: 10.5 vol. % SO₂, H₂SO₄ production: 145,000 t/a); a waste gas volume of 36,000 Nm³/h, an increase of the conversion rate from 99.6 % to 99.75 - 99.8 % and a reduction of SO₂ emissions from 1,200 mg/Nm³ to 700 mg/Nm³ are assumed.

		EURO/unit	EURO/a
waste gas volume [Nm ³ /h]	36,000		
operating time [h/a]	8,400		
SO ₂ concentration of waste gas before emission reduction [mg/Nm ³]	1,200		
SO ₂ concentration of waste gas after emission reduction [mg/Nm ³]	700		
reduction of SO ₂ emissions [kg/h]	18		
extra investment costs	-		
extra costs for catalyst (incl. 6 % interest rate)			17,800
catalyst volume [m ³]	120		
lifetime of catalyst [a]	10		
specific extra costs of catalyst		1,090 EURO/m ³	
recovered sulphuric acid [kg/h]	28	0.051 EURO/kg	- 11,800
estimated annual extra costs [EURO/a]			6,000
specific costs related to reduction of SO₂ emissions [EURO/t SO₂]			40
specific extra costs related to the production of H₂SO₄ [EURO/t H₂SO₄]			0.041

- **Increasing the O₂/SO₂ ratio of the inlet gas:** Higher O₂/SO₂ ratios thermodynamically favour the conversion of SO₂ into SO₃ due to a lower temperature level. An application of higher O₂/SO₂ ratios can be considered, if production is lower than the output capacity. A reduction of SO₂ emissions of about 30 % can be achieved. However, the energy output of a sulphuric acid plant decreases due to the dilution of the inlet gases as less energy can be recovered and more energy is required for gas transport. Table III presents estimates of the main costs.

Table III: main extra costs of the reduction of SO₂ emissions due to a reduction of the inlet concentration from 10.5 vol. % SO₂ to 9.5 vol. % SO₂ at a double contact plant (production: 145,000 t H₂SO₄/a; production lower than output capacity); an increase of the waste gas volume from 36,000 Nm³/h to 40,000 Nm³/h, an increase of the conversion rate from 99.6 % to 99.74 % and a reduction of the SO₂ emissions from 1,200 mg/Nm³ to 700 mg/Nm³ are assumed.

		EURO/unit	EURO/a
waste gas volume [Nm ³ /h] at a SO ₂ content in the reaction gas of 10.5 vol. %	36,000		
SO ₂ waste gas concentration [mg/Nm ³] at a SO ₂ content in the reaction gas of 10.5 vol. %	1,200		
waste gas volume [Nm ³ /h] at a SO ₂ content in the reaction gas of 9.5 vol. %	40,000		
SO ₂ waste gas concentration [mg/Nm ³] at a SO ₂ content in the reaction gas of 9.5 vol. %	700		
operating time [h/a]	8,400		
reduction of SO ₂ emissions [kg/h]	15		
extra investment costs	-		
extra energy consumption/energy losses			
extra energy consumption for ventilator at an SO ₂ concentration of 9.5 vol. % [kWh/h]	68	0.044 EURO/kWh	24,900
loss of steam production (40 bar) due to an SO ₂ concentration of 9.5 vol. % [t/h]	1.1		
loss of electric energy corresponding to the loss of steam production (9.5 vol.% SO ₂) [kWh/h]	40	0.044 EURO/kWh	14,650
recovered sulphuric acid [kg/h]	23	0.051 EURO/kg	- 9,950
estimated annual extra costs [EURO/a]			29,600
specific costs related to reduction of SO₂ emissions [EURO/t SO₂]			232
specific extra costs related to the production of H₂SO₄ [EURO/t H₂SO₄]			0.204

- By application of **Cs-doted catalyst** the conversion of SO₂ into SO₃ takes place at lower temperatures, thereby achieving higher conversion rates and lower SO₂ emission levels. An emission reduction of 50-70 % is possible. Cross media effects do not take place. Table V presents the estimated costs for retrofitting of a single contact plant for the use of Cs-doted catalysts. Table VI presents estimates of the main costs for the use of Cs-doted catalysts in a double contact plant.

Table V: main extra costs for retrofitting a single contact plant (inlet concentration: 2 vol. % SO₂) for the application of Cs-doted catalyst; a waste gas volume of 10 000 mg/Nm³, an increase of the conversion rate from 98 % to 99.5 % and a reduction of SO₂ emissions from 1 500 mg/Nm³ to less than 500 mg/Nm³ are assumed

		EURO/unit	EURO/a
waste gas volume [Nm ³ /h]	10,000		
operating time [h/a]	8,400		
SO ₂ concentration of waste gas before emission reduction [mg/Nm ³]	1,500		
SO ₂ concentration of waste gas after emission reduction [mg/Nm ³]	500		
reduction of SO ₂ emissions [kg/h]	10		
extra investment costs [EURO]	580,000		
repayment on investment incl. interest [EURO/a]	59,900		59,900
period of depreciation [a]	15		
interest rate [%]	6		
extra costs of maintenance and wear [EURO/a]	11,650		11,600
maintenance and wear [% of investment costs]	2		
extra costs for catalyst (incl. 6 % interest rate)			13,450
extra amount of catalyst [m ³]	16		
lifetime of catalyst [a]	10		
specific costs of catalyst		6,200 EURO/m ³	
recovered sulphuric acid [kg/h]	15	0.051 EURO/kg	- 6,550
estimated annual costs [EURO/a]			78,400
specific costs related to reduction of SO₂ emissions [EURO/t SO₂]			930

Table VI: main extra costs for the application of Cs-doted catalyst in the 4th layer of a double contact plant (inlet concentration 10.5 vol. % SO₂, H₂SO₄ production: 145,000 t/a); a waste gas volume of 36,000 Nm³/h, an increase of the conversion rate from 99.6 % to 99.85 %–99.9 % and a reduction of SO₂ emissions from 1,200 mg/Nm³ to 400 mg/Nm³ are assumed.

		EURO/unit	EURO/a
waste gas volume [Nm ³ /h]	36,000		
operating time [h/a]	8,400		
SO ₂ concentration of waste gas before emission reduction [mg/Nm ³]	1,200		
SO ₂ concentration of waste gas after emission reduction [mg/Nm ³]	400		
reduction of SO ₂ emissions [kg/h]	29		
extra investment costs	-		
extra costs for catalyst (incl. 6 % interest rate)			21,700
extra amount of catalyst for fifth catalyst layer [m ³]	40		
lifetime of catalyst [a]	10		
specific costs of catalyst		4,000 EURO/m ³	
recovered sulphuric acid [kg/h]	44	0.051 EURO/kg	- 18,800
estimated annual extra costs [EURO/a]			2,900
specific costs related to reduction of SO₂ emissions [EURO/t SO₂]			12
specific extra costs related to the production of H₂SO₄ [EURO/t H₂SO₄]			0.020

- If the raw gas of a single contact plant contains more than 4 vol. % SO₂, the plant can be retrofitted into a double contact plant by the **installation of an intermediate absorber**. A reduction of SO₂ emissions of about 75% can be achieved. Cross media effects do not take place.

- By **retrofitting a double contact plant with a fifth catalyst layer** a conversion rate of 99.9 % can be achieved and fluctuations of the inlet SO₂ concentration can be compensated. The retrofitting of an existing contact plant with a fifth layer is possible under adequate spatial conditions. Table VI presents estimates of the main costs.

Table VI: main extra costs for retrofitting a fifth catalyst layer at a double contact plant (inlet concentration: 10.5 vol. % SO₂, H₂SO₄ production: 145,000 t/a); a waste gas volume of 36,000 Nm³/h, an increase of the conversion rate from 99.6 to 99.9 % and a reduction of SO₂ emissions from 1,200 mg/Nm³ to 300 mg/Nm³ are assumed.

		EURO/unit	EURO/a
waste gas volume [Nm ³ /h]	36,000		
operating time [h/a]	8,400		
SO ₂ concentration of waste gas before emission reduction [mg/Nm ³]	1,200		
SO ₂ concentration of waste gas after emission reduction [mg/Nm ³]	300		
reduction of SO ₂ emissions [kg/h]	32		
extra investment costs [EURO]	1,090,000		
repayment on investment incl. interest [EURO/a]			112,300
period of depreciation [a]	15		
interest rate [%]	6		
extra costs of maintenance and wear [EURO/a]			21,800
maintenance and wear [% of investment costs]	2		
energy consumption			
extra pressure drop for 5. catalyst layer [mbar]	60		
extra energy consumption of ventilator [kWh/h]	92	0.044 EURO/kWh	33,700
extra energy consumption of circulating pumps and additional energy consumers [kWh/h]	42	0.044 EURO/kWh	15,500
extra catalyst costs (incl. 6 % interest rate)			8,900
extra amount of catalyst for 5. catalyst layer [m ³]	30		
lifetime of catalyst [a]	10		
specific costs of catalyst		2,180 EURO/m ³	
recovered sulphuric acid [kg/h]	50	0.051 EURO/kg	- 21,200
estimated annual extra costs [EURO/a]			171,000
specific costs related to reduction of SO₂ emissions [EURO/t SO₂]			629
specific extra costs related to the production of H₂SO₄ [EURO/t H₂SO₄]			1.18

End-of-pipe measures for the reduction of SO₂ emissions

- **Waste gas scrubbing with calcium hydroxide** is used in particular for the reduction of SO₂ emissions at power plants, waste incineration plants and industrial plants. Thereby SO₂ emission reduction rates of about 90 – 95 % are achievable. The use of this process for emission reduction at sulphuric acid plants is possible. Contrary to other scrubbing techniques, an insoluble residue (gypsum) is directly formed which can be reused or disposed of. Estimates of the main costs of this method are given in table VII for emission reduction at a double contact plant and in table VIII for emission reduction at a single contact plant.

Table VII: main costs for waste gas scrubbing with calcium hydroxide for emission reduction of a double contact plant (inlet concentration: 10.5 vol. % SO₂, H₂SO₄ production: 145,000 t/a); a waste gas volume of 3,000 Nm³/h and a reduction of SO₂ emissions from 1,200 mg/Nm³ to 100 mg/Nm³ are assumed.

		EURO/unit	EURO/a
waste gas volume [Nm ³ /h]	36,000		
operating time [h/a]	8,400		
SO ₂ concentration in crude gas [mg/Nm ³]	1,200		
SO ₂ concentration in clean gas [mg/Nm ³]	100		
reduction of SO ₂ emissions [kg/h]	40		
investment costs [EURO]	1,465,000		
repayment on investment incl. interest [EURO/a]			150,600
period of depreciation [a]	15		
interest rate [%]	6		
costs of maintenance and wear [EURO/a]			29,250
maintenance and wear [% of investment costs]	2		
energy consumption			
pressure drop [mbar]	25		
extra energy consumption of ventilator [kWh/h]	49	0.044 EURO/kWh	17,900
additional energy consumers [kWh/h]	100	0.044 EURO/kWh	36,600
consumption of resources			
consumption of CaO [kg/h]	35	0.073 EURO/kg	21,150
disposal of residues [kg/h]	118	0.015 EURO/kg	14,450
consumption of water [m ³ /h]	2.7	0.145 EURO/m ³	3,250
estimated annual costs [EURO/a]			273,200
specific costs related to reduction of SO₂ emissions [EURO/t SO₂]			865
specific extra costs related to the production of H₂SO₄ [EURO/t H₂SO₄]			1.82

Table VIII: main costs for waste gas scrubbing with calcium hydroxide for emission reduction at a single contact plant (inlet concentration: 2 vol. % SO₂); a waste gas volume of 10,000 Nm³/h and a reduction of SO₂ emissions from 1,500 mg/Nm³ to 100 mg/Nm³ are assumed.

		EURO/unit	EURO/a
waste gas volume [Nm ³ /h]	10,000		
operating time [h/a]	8,400		
SO ₂ concentration in crude gas [mg/Nm ³]	1,500		
SO ₂ concentration in clean gas [mg/Nm ³]	100		
reduction of SO ₂ emissions [kg/h]	14		
investment costs [EURO]	770,800		
repayment on investment incl. interest [EURO/a]			79,400
period of depreciation [a]	15		
interest rate [%]	6		
costs of maintenance and wear [EURO/a]			15,400
maintenance and wear [% of investment costs]	2		
energy consumption			
pressure drop [mbar]	25		
extra energy consumption of ventilator [kWh/h]	14	0.044 EURO/kWh	5,000
additional energy consumers [kWh/h]	26	0.044 EURO/kWh	10,200
consumption of resources			
consumption of CaO [kg/h]	12.3	0.073 EURO/kg	7,500
disposal of residues [kg/h]	41.8	0.015 EURO/kg	5,100
consumption of water [m ³ /h]	0.7	0.145 EURO/m ³	900
estimated annual costs [EURO/a]			123,400
specific costs related to reduction of SO₂ emissions [EURO/t SO₂]			1,100

- **Waste gas scrubbing with ammonia:** SO₂ is scrubbed with an aqueous NH₃ solution and converted into ammonium sulphate. Using ammonia scrubbing at a sulphuric acid plant, the utilisation of the residual ammonia sulphate has to be considered (e.g. for the production of fertilisers). A reduction of SO₂ emission > 88 % is achievable.
- **Waste gas scrubbing with NaOH or Na₂CO₃:** SO₂ is scrubbed with an aqueous alkaline solution and converted into Na₂SO₄. Na₂SO₄ is reprocessed with lime into NaOH and gypsum. Reduction rates of 85 – 95 % are achievable.
- **Sulfacid process:** Waste gases are humidified with steam and absorbed on activated carbon, SO₂ thereby being converted into H₂SO₄. Activated carbon is regenerated with water, which is reused for the production of H₂SO₄. Reduction rates of 90 % are achievable.
- **Waste gas scrubbing with H₂O₂** is applied for the conversion of SO₂ of the waste gas into SO₃, which reacts with water to form sulphuric acid. Instead of hydrogen peroxide, H₂SO₅ formed by electrochemical processes can be used for scrubbing. Reduction rates of 98 % are achievable.

Table IX gives a summary of process-integrated and end-of-pipe measures for the reduction of SO₂ emissions at sulphuric acid plants.

Table IX: summary of measures for the reduction of SO₂ emissions at sulphuric acid plants

Measures for the reduction of SO ₂ emissions	reduction of SO ₂	clean gas concentration (examples of plants)		cross media effects
		without emission reduction	with emission reduction	
Replacing conventional catalysts with catalysts with higher activity in double contact plant	up to 50 %	1,500 mg/Nm ³	700 mg/Nm ³	no cross media effects
Increasing the O ₂ /SO ₂ ratio of the inlet gas	ca. 35 %	2.5 kg SO ₂ /t H ₂ SO ₄	1.6 kg SO ₂ /t H ₂ SO ₄	extra energy consumption and loss of energy
Catalyst doped with Cs in double contact plant	50-70 %	700 mg	250 mg	no cross media effects
Catalyst doped with Cs in single contact plant	50-70 %	1,500 mg/Nm ³	> 500 mg/Nm ³	no cross media effects
Retrofitting of a single contact plant into a double contact plant	75 %	Not available	not available	no cross media effects
Additional fifth catalyst layer in double contact plant	50-70 %	Not available	300 mg/Nm ³	no cross media effects
Waste gas scrubbing with calcium hydroxide	90-95 %	Not available	not available	consumption of resources; SO ₂ is transformed into CaSO ₄
Waste gas scrubbing with ammonium hydroxide	> 88 %	Not available	210 mg/Nm ³	consumption of resources; SO ₂ is transformed into NH ₄ SO ₃ /SO ₄
Waste gas scrubbing with sodium hydroxide	85-95 %	Not available	not available	consumption of resources; SO ₂ is transformed into Na ₂ SO ₄ , (CaSO ₄)
Waste gas scrubbing with hydrogen peroxide	98 %	1,100 mg/Nm ³	100 mg/Nm ³	consumption of energy or resources
Sulfacid process	90 %	Not available	not available	no cross media effects

Wastewater

Wastewater emissions arise from gas scrubbing processes and in particular from cleaning metallurgical off-gases, from cleaning pyrite roasting gases and from cleaning gases from waste acid regeneration processes. Wastewaters also arise from the separation of H₂S gases from coke-oven gases. Due to leakage, diffuse emissions can be released, which are collected in collection basins.

Sulphuric Acid Plants in Austria

In Austria five sulphuric acid plants are in operation. Two double contact plants produce H₂SO₄ on the basis of sulphur burning. At another plant H₂SO₄ is produced by using a combined wet/dry catalytic process; here rich gas from viscose production is burned together with sulphur. At a single contact plant (with modified 4th catalyst layer for the application of Cs-doped catalyst) H₂SO₄ is produced from H₂S gas, which is obtained from coke oven gas. At a wet catalytic contact plant rich gases arising from the viscose production are used for H₂SO₄ production. Table IX gives a summary of sulphuric acid plants in Austria.

Table IX: sulphuric acid plants according to Austrian producers

	Donau Chemie	VOEST Linz	Lenzing AG	Lenzing AG	Glanzstoff Austria GmbH
Capacity related to H₂SO₄ (100 %)	690 t/d	20 t/d	270 t/d	66 t/d	5,000 t/a
SO₂ source	elemental sulphur	H ₂ S in coke oven gas	elemental sulphur	Element. sulphur and rich gases arising from viscose prod.	Catalytic conversion of rich gases arising from viscose production
Process	double contact process with 4 catalyst layers	single contact process with modified 4 th catalyst layer	double contact process with 4 catalyst layers	combined wet/dry double contact process with 4 catalyst layers	Wet catalytic process (single catalyst layer)
Inlet SO₂ concentration	9.5 vol. %	appr. 2 vol. %	11-11.5 vol. %	8 vol. %	8,400 mg/Nm ³
Conversion rate [%]	99.7 – 99.8	99.5	99.8	99.8	99
SO₂ emissions [mg/Nm³]	600 – 700	< 500	810	500	120
[kg/t H₂SO₄]	2.1	appr. 4.5	appr. 1.4	1.18	appr. 9
SO₃ emissions [mg/Nm³]	10 – 15	30	< 50	appr. 30	not detectable
[kg/t H₂SO₄]	0.01 – 0.02	appr. 0.3	< 0.08	appr. 0.07	-
Emission reduction	Higher SO ₂ conversion rate due to reduced SO ₂ content before contact tower	higher SO ₂ conversion rate by using catalyst doped with Cs at the 4 th catalyst layer	higher SO ₂ conversion rate due to change of catalyst and use of catalyst with higher activity	combined wet/dry contact process	wet electrostatic filter for reduction of SO ₃ emissions

Conclusions

The **operative ranges** of double contact processes and single contact processes or wet contact processes depend on the SO₂ raw gas concentrations. According to state-of-the-art technology single contact or wet catalytic processes are only operated, if a double contact process (dry or combined wet/dry process) cannot be used, due to a low SO₂ content in the raw gas. With a minimum SO₂ content of 4 vol. % the autothermic operation of a double contact plant is state-of-the-art technology.

- **Double contact plant with 4 catalyst layers:** Conversion rates of 99.8 % can be achieved under constant SO₂ raw gas conditions (dry and combined wet/dry process) by application of catalysts without Cs. Conversion rates of 99.7-99.8 % can be achieved under variable raw gas conditions. Conversion rates of 99.9% are achievable by application of Cs-doted catalysts or, under adequate spatial conditions, by retrofitting of a fifth catalyst layer. The application of Cs-doted catalysts is possible at new and existing plants and is more cost-effective than the retrofitting of a fifth catalyst layer.

Double contact plant with 5 catalyst layers: Conversion rates of 99.9 % can be achieved under constant and variable raw gas conditions (new and existing plants).

- The operation of **single contact processes** without additional SO₂ emission control techniques is not state-of-the-art technology. Process-integrated emission control measures enable a conversion rate of 99.5 %. Assuming a raw gas with 2 vol. % SO₂, an SO₂ emission level of 500 mg/Nm³ can be achieved.
- **Wet catalytic processes** without additional SO₂ emission control measures are state-of-the-art only, if the raw gases have low SO₂ contents (< 0.5 vol. %). A conversion rate of 99 % and, assuming a raw gas with 0.3 vol. % SO₂, an SO₂ emission level of 120 mg/Nm³ can be achieved.

SO₂ emission levels of 100-200 mg/Nm³ can be achieved with **end-of-pipe measures** (e.g. waste gas scrubbing with calcium hydroxide). The application of end-of-pipe measures is possible for both single catalytic processes and double catalytic processes. End-of-pipe measures are more cost-intensive than process-integrated measures (e.g. application of Cs doted catalysts or retrofitting of a fifth layer at a double contact plant).

SO₃ (H₂SO₄) emissions levels of 20-30 mg/Nm³ (as SO₃) can be achieved.

An **efficient recovery of waste heat** should be considered for the operation of a sulphuric acid plant.