

**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: Riegelwerk, A-1080 Wien

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

## INHALT

	Seite
<b>ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN</b> .....	7
Einsatzmaterialien .....	7
Herstellung von Schwefelsäure .....	8
Energie .....	10
Abfälle bzw. Reststoffe .....	11
Luftemissionen .....	11
Massnahmen zur SO <sub>2</sub> -Emissionsminderung .....	14
Abwasser .....	21
Schwefelsäureanlagen in Österreich .....	22
Schlussfolgerungen .....	23
<b>SUMMARY AND CONCLUSIONS</b> .....	24
Starting Materials .....	24
Production of Sulphuric Acid .....	25
Energy .....	27
Wastes and Residues .....	28
Air Emissions .....	28
Measures for the Reduction of SO <sub>2</sub> Emissions .....	30
Wastewater .....	37
Sulphuric Acid Plants in Austria .....	38
Conclusions .....	39
<b>1 Einleitung</b> .....	41
<b>1.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung</b> .....	41
<b>1.2 Bezug zur IPPC-Richtlinie</b> .....	41
<b>1.3 Historische Entwicklung</b> .....	42
<b>1.4 Wirtschaftliche Bedeutung der Schwefelsäureproduktion</b> .....	42
<b>1.5 Schwefelsäureproduktion bzw. -verbrauch in Österreich</b> .....	43
<b>2 TECHNOLOGIE DER SCHWEFELSÄUREHERSTELLUNG</b> .....	44
<b>2.1 Roh- bzw. Einsatzstoffe</b> .....	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 <sub>2</sub> S-hältige Abgase .....	46
2.1.6 Abgase schwefelhaltiger fossiler Energieträger .....	46
<b>2.2 Herstellung von Schwefeldioxid</b> .....	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 <sub>2</sub> S-hältigen Abgasen.....	50
<b>2.3</b>	<b>Reinigung der Rohgase</b> .....	<b>51</b>
<b>2.4</b>	<b>Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren</b> .....	<b>52</b>
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
<b>2.5</b>	<b>Herstellung von Schwefelsäure mit regenerativen Abgasreinigungsverfahren aus Abgasen schwefelhaltiger fossiler Energieträger</b> .....	<b>58</b>
<b>2.6</b>	<b>Einsatz der Schwefelsäureherstellungsverfahren in Abhängigkeit der Rohgaszusammensetzung</b> .....	<b>59</b>
<b>2.7</b>	<b>Energie</b> .....	<b>61</b>
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
<b>2.8</b>	<b>Produkte</b> .....	<b>65</b>
<b>3</b>	<b>SPEZIFISCHE UMWELTAUSWIRKUNGEN</b> .....	<b>66</b>
<b>3.1</b>	<b>Abfälle und Reststoffe</b> .....	<b>66</b>
3.1.1	Rückstände bei der Produktion eines SO <sub>2</sub> -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 <sub>2</sub> bzw. Schwefelsäure mit regenerativen Abgasreinigungsverfahren aus Abgasen schwefelhaltiger fossiler Energieträger .....	67
<b>3.2</b>	<b>Luftemissionen</b> .....	<b>67</b>
3.2.1	Zusammensetzung der Abluft .....	68
3.2.1.1	SO <sub>2</sub> -Emissionen.....	68
3.2.1.2	SO <sub>3</sub> bzw. Schwefelsäurenebel .....	70
3.2.1.3	NO <sub>x</sub> .....	71
3.2.1.4	VOC, CO und CO <sub>2</sub> .....	71
3.2.2	Maßnahmen zur SO <sub>2</sub> -Emissionsminderung.....	72
3.2.2.1	primäre Maßnahmen zur SO <sub>2</sub> -Emissionsminderung bei Schwefelsäureanlagen .....	72
3.2.2.1	Sekundärmaßnahmen zur Minderung von SO <sub>2</sub> -Emissionen .....	81
3.2.3	Übersicht der SO <sub>2</sub> -Emissionsminderungsverfahren .....	86
<b>3.3</b>	<b>Abwasser</b> .....	<b>87</b>
<b>4</b>	<b>SCHWEFELSÄUREANLAGEN IN ÖSTERREICH</b> .....	<b>89</b>

---

<b>5</b>	<b>GESETZLICHE RAHMENBEDINGUNGEN FÜR DEN BETRIEB VON SCHWEFELSÄUREANLAGEN</b> .....	91
<b>5.1</b>	<b>Österreich</b> .....	91
<b>5.2</b>	<b>Deutschland</b> .....	91
<b>5.3</b>	<b>Vereinigte Staaten</b> .....	92
<b>6</b>	<b>MONITORING</b> .....	93
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	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 SO<sub>2</sub>-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 SO<sub>2</sub> Rohgase katalytisch zu SO<sub>3</sub> oxidiert, welches im Anschluss mit Wasser zu Schwefelsäure reagiert. Die Herstellung nach dem Nitroserverfahren 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 (FeS<sub>2</sub>)
- Verarbeitung von sulfidischen Erzen von NE-Metallen (metallurgische Abgase)
- Spaltung von Gips, Metallsulfaten (FeSO<sub>4</sub>) 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 (H<sub>2</sub>S-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 SO<sub>2</sub>-Gehalte von etwa 0,3-12 Vol. % auf. Höhere SO<sub>2</sub>-Gehalte (bis 20 Vol. %) werden bei Verfahren zur Verarbeitung sulfidischer NE-Metallerze mit O<sub>2</sub>-angereicherter Luft erreicht. Die heißen SO<sub>2</sub>-Rohgase werden in der Regel in einem Abhitzekegel abgekühlt und zur Einstellung eines überstöchiometrischen O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>-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 SO<sub>2</sub>-haltigen Rohgase** folgende Verfahrensschritte durchgeführt werden:

- trockene Grob- und Feinstaubabscheidung
- nasse Gaswäsche (Abscheidung von flüchtigen und gasförmigen Stoffen wie AsO<sub>3</sub>, Se, HCl)
- Gaskühlung bzw. -trocknung
- nasse Feinstaubabscheidung mit nasser E-Filtereinheit.

**Kontaktverfahren:** Die exotherme Reaktion von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> erfolgt an V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-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 SO<sub>2</sub>-Rohgasen aus der Schwefelverbrennung, der Pyritabröstung, zur Verarbeitung von Abgasen aus der NE-Metallproduktion und zur Verarbeitung von SO<sub>2</sub>-Rohgasen aus der Abfallsäurespaltung eingesetzt. Bei diesen Verfahren wird das gebildete SO<sub>3</sub> außerhalb des Kontaktturmes gekühlt und in eigenen Absorbern in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert. Die Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich der Temperatur des eingesetzten SO<sub>2</sub>-Rohgases und hinsichtlich der Anzahl der Absorber.

Die SO<sub>2</sub>-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 SO<sub>3</sub> erst nach der letzten Horde in einem Endabsorber absorbiert. Bei **Doppelkontaktverfahren** wird das katalytisch gebildete SO<sub>3</sub> 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 SO<sub>3</sub> wird in einem Endabsorber absorbiert.

Bei **nasskatalytischen Verfahren** werden feuchte Rohgase (z.B. aus der Verbrennung oder katalytischen Umsetzung von H<sub>2</sub>S-haltigen Gasen) dem Kontakturm zugeführt. Unmittelbar nach der Umsetzung von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> 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 H<sub>2</sub>S-haltigen Gasen eingesetzt, wobei Gase mit relativ niedrigen H<sub>2</sub>S-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 SO<sub>3</sub> unmittelbar zu Schwefelsäure. Nach der zweiten oder dritten Katalysatorhorde folgt ein Zwischenabsorptionsschritt, wobei die gebildete Schwefelsäure absorbiert wird. Nicht umgesetztes SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> in konzentrierter Form wieder abgegeben (Wellman-Lord, Bergbau-Forschungs-Verfahren).

Tab. I: Einsatz von Schwefelsäureherstellungsverfahren in Abhängigkeit der Rohgaszusammensetzung

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

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

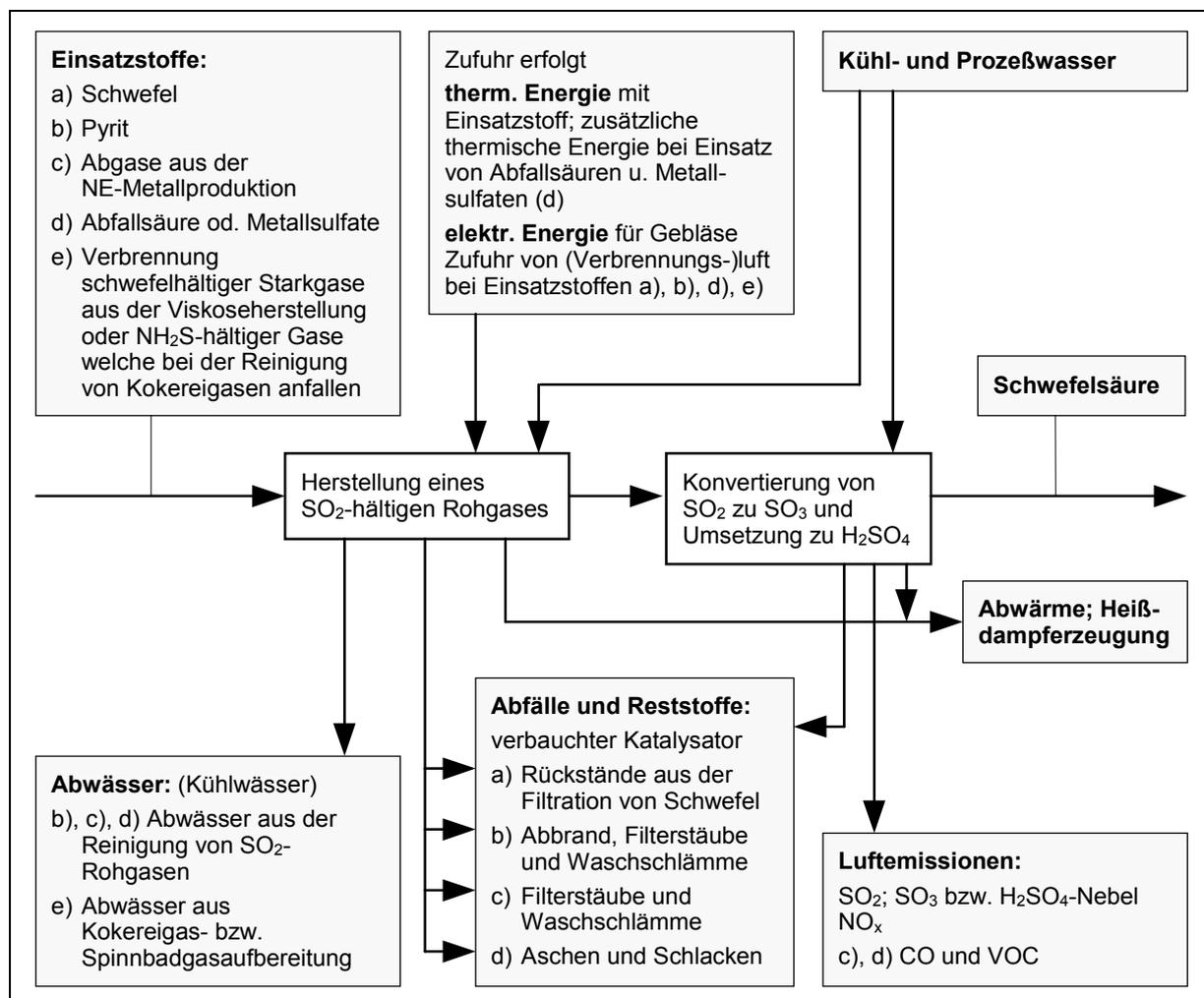


Abb. I: wesentliche umweltrelevante Parameter der Schwefelsäureherstellung

## 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. % SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub>-haltige Rohgas einer Gasreinigung unterzogen (z.B. **Abgase aus der NE-Metallproduktion**), so müssen die kalten SO<sub>2</sub>-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  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehen Filterstäube und Waschrückstände, welche deponiert werden. Zudem entsteht beim Wellman-Lord-Verfahren  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , welches in der chemischen Industrie verwertet werden kann.

## Luftemissionen

Als wesentliche Emissionen treten beim Kontaktverfahren  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  (Schwefelsäurenebel) auf. Bei der Herstellung der  $\text{SO}_2$ -Rohgase können zudem Emissionen an  $\text{NO}_x$ , CO,  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_{\text{org}}$  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,  $\text{AsO}_3$ , welche vor dem Kontaktverfahren aus den Rohgasen abgetrennt werden und in Abbrände, Filterstäube, Waschschlämme und in Abwässer übergehen.

### • Schwefeldioxid

SO<sub>2</sub>-Emissionen entstehen durch eine unvollständige Umsetzung von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub>. Nicht umgesetztes SO<sub>2</sub> wird lediglich in sehr geringem Maße im Absorber absorbiert. SO<sub>2</sub>-Emissionen sind abhängig von der SO<sub>2</sub>-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 SO<sub>2</sub>-Emissionen die Betriebsbedingungen wie Temperaturführung, O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>-Verhältnis und der zeitliche Verlauf des SO<sub>2</sub>-Gehalts in den Rohgasen von wesentlicher Bedeutung. In Tab.II sind **erreichbare Umsatzraten bzw. SO<sub>2</sub>-Emissionen** verschiedener Verfahren bei typischen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Rohgas angegeben. Die angegebenen Umsatzraten und SO<sub>2</sub>-Emissionen sind unter normalen Betriebszuständen erreichbar.

Tab. II: **erreichbare Umsatzraten und SO<sub>2</sub>-Emissionen** verschiedener Schwefelsäureherstellungsverfahren bei typischen SO<sub>2</sub>- Rohgasgehalten

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

<sup>1)</sup> [DONAUCHEMIE, 1998]: verringerter SO<sub>2</sub>-Gehalt im Rohgas; SO<sub>2</sub>-Emissionen und Umsatzraten werden typischerweise über 95% der Betriebszeit erreicht;

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

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

<sup>4)</sup> [RANTALATHI und KUIVALA, 1994]

<sup>5)</sup> [WINDHAGER, 1993]: SO<sub>2</sub>-Emissionen einer Doppelkontakthanlage mit 4 Katalysatorhorden zur Verarbeitung von SO<sub>2</sub>-haltigen Abgasen der Kupferproduktion;

<sup>6)</sup> [WINDHAGER, 1993]: durchschnittliche Umsatzrate und SO<sub>2</sub>-Emissionen einer Doppelkontakthanlage mit 5 Katalysatorhorden zur Verarbeitung von SO<sub>2</sub>-haltigen Abgasen der Kupferproduktion;

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

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

<sup>9)</sup> [VAI, 1998]; Emissionsminderung durch vergrößerte Katalysatorhorden und durch Einsatz von Cs-dotiertem Katalysator in der letzten Horde; Umsatzraten und SO<sub>2</sub>-Emissionen sind vor und nach der Umrüstung angegeben;

<sup>10)</sup> [GLANZSTOFF, 2000];

<sup>11)</sup> Abschätzung auf Basis der angegebenen Emissionswerte bzw. Umsatzraten;

- **SO<sub>3</sub> bzw. Schwefelsäurenebel**

SO<sub>3</sub>-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 SO<sub>3</sub>-Emissionen von 20-30 mg/Nm<sup>3</sup> erreichbar.

Bei trockenen Kontaktverfahren sind zur Reduktion von SO<sub>3</sub>- (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-) Emissionen auch insbesondere ein Einsatz von Schwefel mit geringen Verunreinigungen und eine entsprechende Trocknung der Verbrennungsluft (Schwefelverbrennung) bzw. eine entsprechende Trocknung der SO<sub>2</sub>-Rohgase (andere Verfahren zur Herstellung von SO<sub>2</sub>-Gasen) wesentlich.

Bei hohen SO<sub>3</sub>- (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-) Belastungen, welche insbesondere bei nasskatalytischen Verfahren auftreten können, werden zur Abscheidung von SO<sub>3</sub>- bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Nebel Elektrofilter eingesetzt.

- **VOC, CO und CO<sub>2</sub>**

VOC-, CO- und CO<sub>2</sub>-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<sub>x</sub>**

Bei höheren Temperaturen sind bei der Verbrennung von Schwefel bzw. schwefelhaltigen Gasen und bei der thermischen Spaltung von Abfallsäuren und Abfallgips NO<sub>x</sub>-Emissionen zu berücksichtigen. Bei der Verbrennung von Schwefel sind mit zweistufigen Brennern NO<sub>x</sub>-Emissionen von 20 mg/Nm<sup>3</sup> erreichbar.

## Massnahmen zur SO<sub>2</sub>-Emissionsminderung

### Primäre Emissionsminderungsmaßnahmen

- Eine Reduktion der SO<sub>2</sub>-Emissionen lässt sich mit einem Katalysatortausch bzw. Einsatz von **Katalysatoren** erreichen, **welche eine höhere Aktivität gegenüber herkömmlichen Katalysatoren aufweisen** und (auch ohne Cs-Dotierung) SO<sub>2</sub>-Umsatzraten von 99,8% ermöglichen. Eine SO<sub>2</sub>-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. % SO<sub>2</sub> vor dem Kontaktturm) mit einem Abgasvolumen von 36.000 Nm<sup>3</sup>/h bei einer Umsatzsteigerung von 99,6 % auf 99,75 - 99,8 % und einer SO<sub>2</sub>-Emissionsminderung von 1.200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 700 mg/Nm<sup>3</sup>

		ATS/Einheit	Mio. ATS/a
Abgasvolumenstrom [Nm <sup>3</sup> /h]	36.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Reingaskonzentration vor Emissionsminderung [mg/Nm <sup>3</sup> ]	1.200		
Reingaskonzentration nach Emissionsminderung [mg/Nm <sup>3</sup> ]	700		
SO <sub>2</sub> -Emissionsminderung [kg/h]	18		
<b>zusätzliche Investkosten</b>	-		
<b>Mehrkosten f. Katalysator (inkl. 6% Zinsen)</b>			<b>0,24</b>
durchschnittliche Lebensdauer des Katalysators [a]	10		
Katalysatorvolumen [m <sup>3</sup> ]	120		
spezifische Mehrkosten des Katalysators		15.000 ATS/m <sup>3</sup>	
<b>zusätzlich anfallende Schwefelsäure [kg/h]</b>	28	0,7 ATS/kg	<b>- 0,16</b>
<b>bewertete jährliche Mehrkosten [Mio. ATS/a]</b>			<b>0,08</b>
<b>bewertete Kosten bezogen auf abgeschiedenes SO<sub>2</sub> [ATS/t SO<sub>2</sub>]</b>			<b>550</b>
<b>spezifische Mehrkosten bezogen auf die Schwefelsäureproduktion [ATS/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>			<b>0,57</b>

- **Erhöhung des O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>-Verhältnis im Rohgas:** Mit einem hohen O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>-Verhältnisses wird die Umsetzung von SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub>-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 SO<sub>2</sub>-Gehaltes im Rohgas von 10,5 Vol % SO<sub>2</sub> auf 9,5 Vol % SO<sub>2</sub> bei einer Doppelkontakanlage (Produktion 145.000 t/a, Produktion geringer als Produktionskapazität); eine Erhöhung des Abgasvolumens von 36.000 Nm<sup>3</sup>/h auf 40.000 Nm<sup>3</sup>/h, eine Umsatzsteigerung von 99,6 % auf 99,74 % und einer Reduktion der SO<sub>2</sub>-Emissionen von 1.200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 700 mg/Nm<sup>3</sup> wird angenommen.

		ATS/Einheit	Mio. ATS/a
Abgasvolumenstrom [Nm <sup>3</sup> /h] bei einem SO <sub>2</sub> -Gehalt von 10,5 Vol. % SO <sub>2</sub>	36.000		
Abgasvolumenstrom [Nm <sup>3</sup> /h] bei einem SO <sub>2</sub> -Gehalt von 9,5 Vol. % SO <sub>2</sub>	40.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Reingaskonzentration vor Emissionsminderung [mg/Nm <sup>3</sup> ]	1.200		
Reingaskonzentration nach Emissionsminderung [mg/Nm <sup>3</sup> ]	700		
SO <sub>2</sub> -Emissionsminderung [kg/h]	15		
<b>zusätzliche Investkosten</b>	-		
<b>zusätzlicher Energieverbrauch:</b>			
zusätzl. Gebläseleistung [kWh/h] bei SO <sub>2</sub> Gehalt 9,5 Vol %	68	0,6 ATS/kWh	<b>0,34</b>
geringerer Dampfproduktion (40 bar) [t/h] bei einem SO <sub>2</sub> -Gehalt von 9,5 Vol. %	1,1		
Verlust an elektrischer Energie [kWh/h] durch geringere Dampfproduktion bei einem SO <sub>2</sub> -Gehalt von 9,5 Vol. %	40	0,6 ATS/kWh	<b>0.20</b>
<b>zusätzlich anfallende Schwefelsäure [kg/h]</b>	23	0,7 ATS/kg	<b>- 0,13</b>
<b>bewertete jährliche Mehrkosten [Mio. ATS/a]</b>			<b>0,41</b>
<b>bewertete Mehrkosten bezogen auf abgeschiedenes SO<sub>2</sub> [ATS/t SO<sub>2</sub>]</b>			<b>3.190</b>
<b>spezifische Mehrkosten bezogen auf die Schwefelsäureproduktion [ATS/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>			<b>2,81</b>

- Durch den Einsatz von **Cäsium-dotierten Katalysatormaterial** in den Katalysatorhorden ist die Umsetzung von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> bei niedrigeren Temperaturen möglich, womit ein besserer Umsatz und niedrigere SO<sub>2</sub>-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 % SO<sub>2</sub> vor dem Kontaktturm) mit einer Abgasvolumenstrom von etwa 10.000 mg/Nm<sup>3</sup> und einer Umsatzsteigerung von 98% auf 99,5 % bzw. einer SO<sub>2</sub>-Emissionsminderung von 1500 mg/Nm<sup>3</sup> auf < 500 mg/Nm<sup>3</sup>

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

Tab. VI: wesentliche Positionen der Mehrkosten für einen Einsatz von Cs-dotierten Katalysator in der 4. Horde einer **Doppelkontakanlage** (10,5 Vol. % SO<sub>2</sub> vor dem Kontakturm) mit einer Produktion von 145.000 t/a und einem Abgasvolumen von 36.000 Nm<sup>3</sup>/h bei einer Umsatzsteigerung von 99,6 % auf 99,85 % - 99,9 % bzw. einer SO<sub>2</sub>-Emissionsminderung von 1.200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 400 mg/Nm<sup>3</sup>

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

- Bei Rohgasgehalten von mehr als 4% SO<sub>2</sub> können **Einzelkontakanlagen durch Einbau eines Zwischenabsorptionsschrittes in Doppelkontakanlagen umgebaut** werden, womit eine SO<sub>2</sub>-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 SO<sub>2</sub>-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 % SO<sub>2</sub> vor dem Kontaktturm) mit einer Produktion von 145.000 t/a mit einem Abgasvolumen von 36.000 Nm<sup>3</sup>/h bei einer Umsatzsteigerung von 99,6 auf 99,9 % bzw. einer SO<sub>2</sub>-Emissionsminderung von 1.200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 300 mg/Nm<sup>3</sup>

		ATS/Einheit	Mio. ATS/a
Abgasmenge [Nm <sup>3</sup> /h]	36.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Reingaskonzentration vor Emissionsminderung [mg/Nm <sup>3</sup> ]	1.200		
Reingaskonzentration nach Emissionsminderung [mg/Nm <sup>3</sup> ]	300		
SO <sub>2</sub> -Emissionsminderung [kg/h]	32		
<b>zusätzliche Investkosten [Mio. ATS]</b>	<b>15</b>		
<b>Belastung aus den Investkosten inkl. Zinsen [Mio. ATS/a]</b>	<b>1,54</b>		<b>1,54</b>
Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz [%]	6		
<b>zusätzl. Kosten Wartung und Verschleiß [Mio. ATS/a]</b>	<b>0,30</b>		<b>0,30</b>
Wartung und Verschleiß [% der Investkosten]	2		
<b>Energieverbrauch:</b>			
zusätzlicher Druckverlust für 5.Katalysatorlage [mbar]	60		
zusätzlicher Energieverbrauch des Saugzuges [kWh/h]	92	0,6 ATS/kWh	<b>0,46</b>
zusätzlicher Energieverbrauch der Umwälzpumpen sowie zusätzliche Stromverbraucher [kWh/h]	42	0,6 ATS/kWh	<b>0,21</b>
<b>jährliche Mehrkosten f. Katalysator (inkl. 6 % Zinsen)</b>			<b>0,12</b>
zusätzliche Katalysatormenge für 5. Horde [m <sup>3</sup> ]	30		
durchschnittliche Lebensdauer des Katalysators [a]	10		
spezifische Katalysatorkosten		30.000 ATS/m <sup>3</sup>	
<b>zusätzlich anfallende Schwefelsäure [kg/h]</b>	<b>50</b>	<b>0,7 ATS/kg</b>	<b>- 0,29</b>
<b>bewertete jährliche Mehrkosten [Mio. ATS/a]</b>			<b>2,35</b>
<b>bewertete Mehrkosten bezogen auf abgeschiedenes SO<sub>2</sub> [ATS/t SO<sub>2</sub>]</b>			<b>8.650</b>
<b>spezifische Mehrkosten bezogen auf die Schwefelsäureproduktion [ATS/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>			<b>16,2</b>

**Sekundäre SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen:**

- **Gipssuspensionswäscher** werden zur Abscheidung von SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub>-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 SO<sub>2</sub>-Minderung einer Doppelkontakanlage (10,5 Vol. % SO<sub>2</sub> vor dem Kontakturm) mit einer Produktion von 145.000 t/a und einem Abgasstrom von 36.000 Nm<sup>3</sup>/h Abgas bei einer Emissionsminderung von 1.200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 100 mg/Nm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>

		ATS/Einheit	Mio. ATS/a
Abgasvolumenstrom [Nm <sup>3</sup> /h]	36.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Rohgaskonzentration [mg/Nm <sup>3</sup> ]	1.200		
Reingaskonzentration [mg/Nm <sup>3</sup> ]	100		
SO <sub>2</sub> -Emissionsminderung [kg/h]	40		
<b>Investkosten [Mio. ATS]</b>	<b>20,1</b>		
<b>Belastung aus den Investkosten inkl. Zinsen [Mio. ATS/a]</b>	<b>2,07</b>		<b>2,07</b>
Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz [%]	6		
<b>Kosten Wartung und Verschleiß [Mio. ATS/a]</b>	<b>0,40</b>		<b>0,40</b>
Wartung und Verschleiß [% der Investkosten]	2		
<b>Energieverbrauch</b>			
Druckverlust [mbar]	25		
zusätzlicher Energieverbrauch des Saugzuges [kWh/h]	49	0,6 ATS/kWh	<b>0,25</b>
zusätzliche Stromverbraucher [kWh/h]	100	0,6 ATS/kWh	<b>0,50</b>
<b>Betriebsmittel</b>			
CaO-Verbrauch [kg/h]	35	1 ATS/kg	<b>0,29</b>
Entsorgung der Rückstände [kg/h]	118	0,2 ATS/kg	<b>0,20</b>
Wasserbedarf [m <sup>3</sup> /h]	2,7	2 ATS/m <sup>3</sup>	<b>0,04</b>
<b>bewertete jährliche Gesamtkosten [Mio. ATS/a]</b>			<b>3,76</b>
<b>bewertete Kosten bezogen auf abgeschiedenes SO<sub>2</sub> [ATS/t SO<sub>2</sub>]</b>			<b>11.900</b>
<b>bewertete Kosten bezogen auf die Schwefelsäureproduktion [ATS/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>			<b>25,1</b>

Tab. IX: Wesentliche Positionen der Kosten eines Gipssuspensionswäschers zur SO<sub>2</sub>-Minderung einer Einzelkontaktanlage (2 Vol. % SO<sub>2</sub> vor dem Kontakturm) mit einem Abgasstrom von 10.000 Nm<sup>3</sup>/h Abgas bei einer Emissionsminderung von 1.500 mg/Nm<sup>3</sup> auf 100 mg/Nm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>

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

- **Ammoniakwäscher:** SO<sub>2</sub> wird mit einer wässrigen NH<sub>3</sub>-Lösung ausgewaschen und in der Folge zu Ammoniumsulfat umgesetzt. Bei Einsatz dieses Verfahrens als SO<sub>2</sub>-Minderung in einer Schwefelsäureanlage ist eine Verwertung des anfallenden Ammoniumsulfats z.B. im Bereich der Düngemittelproduktion zu berücksichtigen. Eine Minderung von SO<sub>2</sub>-Emissionen um > 88 % ist erreichbar.
- Mit **Natriumwäschern** wird SO<sub>2</sub> in wässriger NaOH oder Soda-Lösung absorbiert und mit Sauerstoff zu Natriumsulfat umgesetzt, wobei eine SO<sub>2</sub>-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 SO<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reagiert. Die Aktivkohle wird mit Wasser regeneriert, welches anschließend für die Schwefelsäureherstellung eingesetzt wird. Eine SO<sub>2</sub>-Reduktion von 90 % ist erreichbar.

- Mit **oxidierenden Endgaswäschern** wird im Abgas enthaltenes  $\text{SO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder mit elektrochemisch erzeugter  $\text{H}_2\text{SO}_5$  zu Schwefelsäure oxidiert. Eine  $\text{SO}_2$ -Reduktion von 98 % ist erreichbar.

Tab. X zeigt eine Übersicht verschiedener primärer und sekundärer Maßnahmen zur  $\text{SO}_2$ -Emissionsminderung bei Schwefelsäureanlagen.

Tab. X: Übersicht von Emissionsminderungsmaßnahmen

Emissionsminderungsmaßnahme	Minderung von $\text{SO}_2$	Reingaskonzentrationen von Anlagenbeispielen		Verlagerungseffekte
		ohne Emissionsminderung	mit Emissionsminderung	
Umbau einer Einzelkontakanlage zu einer Doppelkontakanlage	75 %	k. A.	k. A.	keine
Verdünnung des $\text{SO}_2$ -haltigen Rohgases	ca. 35 %	2,5 kg $\text{SO}_2$ /t $\text{H}_2\text{SO}_4$	1,6 kg $\text{SO}_2$ /t $\text{H}_2\text{SO}_4$	Energieverbrauch bzw. Energieverluste
zusätzliche fünften Horde in Doppelkontakanlage	50-70%	k. A.	300 mg/ $\text{Nm}^3$	keine
Katalysator austausch bzw. Einsatz von aktiveren Katalysator in Doppelkontakanlage	bis 50 %	ca. 1.500 mg/ $\text{Nm}^3$	700 mg/ $\text{Nm}^3$	keine
Cs-dotierter Katalysator in Einzelkontakanlage	50-70 %	ca. 1.500 mg/ $\text{Nm}^3$	> 500 mg/ $\text{Nm}^3$	keine
Cs-dotierter Katalysator in Doppelkontakanlage	50-70 %	700 mg/ $\text{Nm}^3$	250 mg/ $\text{Nm}^3$	keine
Gipssuspensionswäscher	90-95%	k. A.	k. A.	Chemikalienverbrauch; Anfall von Gips
Ammoniakwäscher	> 88%	k. A.	210 mg/ $\text{Nm}^3$	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/ $\text{Nm}^3$	100 mg/ $\text{Nm}^3$	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  $\text{H}_2\text{S}$ -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
<b>Kapazität bezogen auf 100 %ige <math>H_2SO_4</math></b>	690 t/d	20 t/d	270 t/d	66 t/d	5.000 t/a
<b><math>SO_2</math> Quelle</b>	Elementarer Schwefel	$H_2S$ im Kokereigas	Elementarer Schwefel	Verbrennung von Spinnereiabgasen ( $CS_2$ + $H_2S$ ) u. Schwefel	katalytische Umsetzung von Spinnereiabgasen ( $CS_2+H_2S$ )
<b>Prozess</b>	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
<b><math>SO_2</math> Gehalt vor dem Kontakt-turm</b>	9,5 Vol. %	ca. 2 Vol. %	11-11,5 Vol. %	8 Vol. %	ca. 8400 mg/Nm <sup>3</sup>
<b>Umsatzgrad [%]</b>	99,7 - 99,8	99,5	99,8	99,8	99,0
<b><math>SO_2</math>-Emissionen [mg/Nm<sup>3</sup>]</b>	600 - 700	< 500	810	500	120
<b>[kg/t <math>H_2SO_4</math>]</b>	2,1	ca. 4,5	ca. 1,4	1,18	ca. 9
<b><math>SO_3</math>-Emissionen [mg/Nm<sup>3</sup>]</b>	10 - 15	30	< 50	ca. 30	nicht nachweisbar
<b>[kg/t <math>H_2SO_4</math>]</b>	0,01 - 0,02	ca. 0,3	< 0,08	ca. 0,07	-
<b>Emissionsminderungsmaßnahmen</b>	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  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen des Rohgases ab. Einzelkontaktverfahren und nasskatalytische Verfahren werden nach dem Stand der Technik nur dann betrieben, wenn aufgrund zu geringer  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen im Kontaktgas kein autothermer Betrieb eines Doppelkontaktverfahrens mit einer trockenen bzw. kombiniert nass/trockenen Fahrweise möglich ist ( $> 4$  Vol. %  $\text{SO}_2$ ). Ein Betrieb von Doppelkontaktanlagen mit einem  $\text{SO}_2$ -Gehalt von mehr als 4 Vol. %  $\text{SO}_2$  ist Stand der Technik.

- Bei **Doppelkontaktanlagen mit 4 Horden** sind mit Katalysatoren ohne Cs-Dotierung bei konstantem  $\text{SO}_2$ -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  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$ -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.  $\text{SO}_2$ -Emissionen von  $500 \text{ mg/Nm}^3$  erreichbar.
- Ein Betrieb von **nasskatalytischen Verfahren** ohne weitere  $\text{SO}_2$ -Emissionsminderungsmaßnahmen entspricht lediglich bei sehr geringen  $\text{SO}_2$ -Gehalten ( $< 0,5$  Vol. %  $\text{SO}_2$ ) dem Stand der Technik. Bei nasskatalytischen Verfahren sind bei einem  $\text{SO}_2$ -Gehalt im Rohgas von 0,3 Vol. % ein Umsatzgrad von 99 % bzw.  $\text{SO}_2$ -Emissionen von  $120 \text{ mg/Nm}^3$  erreichbar.

Sowohl bei Einzelkontakt- als auch bei Doppelkontaktanlagen sind mit dem Einsatz von **sekundären Emissionsminderungsverfahren** (z.B. Gipssuspensionswäscher)  $\text{SO}_2$ -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  **$\text{SO}_3$ - bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emissionen** von  $20\text{-}30 \text{ mg/Nm}^3$  (als  $\text{SO}_3$ ) 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 SO<sub>2</sub> raw gases are oxidised on a catalyst, thereby forming SO<sub>3</sub>. Sulphuric acid is produced by reaction of SO<sub>3</sub> with water. Processes based on NO<sub>x</sub> 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 (FeS<sub>2</sub>);
- Processing of pyritiferous ores for the production of non-ferrous metals (metallurgical off-gases);
- Decomposition of gypsum, metal sulphates (FeSO<sub>4</sub>) and waste sulphuric acids;
- Burning or catalytic conversion of waste gases containing hydrogen sulphides; Waste gases containing H<sub>2</sub>S are arising e.g. from the production of viscose (rich gases with high levels of H<sub>2</sub>S and CS<sub>2</sub>) and from purifying coke oven gas.
- Exhaust gases arising from burning of fossil fuel.

The raw gases usually contain 0.3-12 vol. % of SO<sub>2</sub>. Raw gases with higher SO<sub>2</sub> contents (20 vol. %) are caused by processing pyritiferous ores with oxygen-enriched air. The hot SO<sub>2</sub> gases are usually cooled in a waste heat boiler and are optionally diluted in order to obtain an O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> raw gases**:

- dry separation of grit and fine dust
- wet gas scrubbing (separation of volatile and gaseous substances such as AsO<sub>3</sub>, Se, HCl)
- cooling and drying of the SO<sub>2</sub> crude gas
- wet separation of fine dust with wet electrostatic filter

**Contact process:** The exothermic reaction of SO<sub>2</sub> into SO<sub>3</sub> takes place on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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. SO<sub>3</sub>, 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 SO<sub>2</sub> inlet gases.

With **single contact processes** SO<sub>3</sub> is absorbed in a final absorber installed after the last catalyst layer. With **double contact processes** SO<sub>3</sub> 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 SO<sub>2</sub> gases leaving the intermediate absorber being heated. The gases are conducted to the final catalyst layer(s). SO<sub>3</sub> 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 SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> gases (e.g. from burning of H<sub>2</sub>S gases or from catalytic conversion of H<sub>2</sub>S gases) are directly supplied into the contact tower without previous drying. SO<sub>3</sub> 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 H<sub>2</sub>S. If the H<sub>2</sub>S content is low, H<sub>2</sub>S 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. SO<sub>3</sub> 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 SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub>, which has been separated from the waste gas (Wellman Lord, Bergbau Forschungs process).

Table I: use of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> –production processes depending on raw gas composition

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

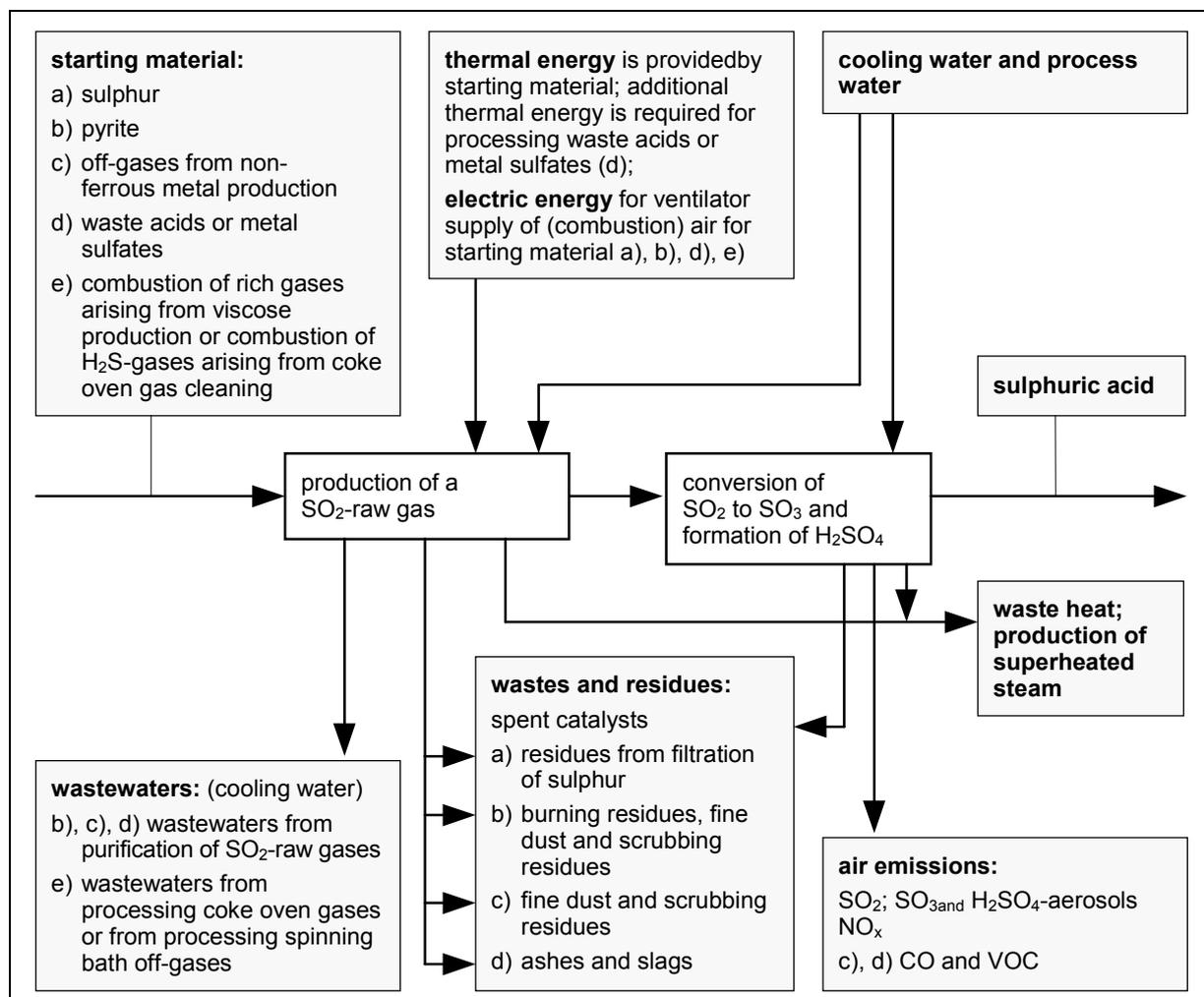


Fig. I: Summary of essential environmental parameters of sulphuric acid production

## 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 SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fine dusts and scrubbing residues are produced, which are disposed of. From the Wellman Lord process Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is produced, which can be used in the chemical industry.

## Air Emissions

SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aerosols) are the major air emissions of the contact process. NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and VOC emissions can be released during the production of the SO<sub>2</sub> 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, AsO<sub>3</sub>), which are separated before the contact process. These substances are released via roasting residues, fine dusts, scrubbing residues and sewage.

### • SO<sub>2</sub> emissions

The formation of SO<sub>2</sub> emissions is due to an incomplete reaction of SO<sub>2</sub> into SO<sub>3</sub> on the catalyst. SO<sub>2</sub>, which is not converted into SO<sub>3</sub>, is hardly absorbed in water. SO<sub>2</sub> emissions are dependent on SO<sub>2</sub> 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, O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> ratio, and time rate of change of the SO<sub>2</sub> content in the reaction gas are relevant for the conversion rate. Table II presents **achievable conversion rates and SO<sub>2</sub> emissions** for sulphuric acid production with typical SO<sub>2</sub> contents in the raw gas. The conversion rates and SO<sub>2</sub> emissions can be achieved under normal operating conditions.

Table II: **achievable conversion rates and SO<sub>2</sub> emissions of sulphuric acid production processes with typical SO<sub>2</sub> contents in the SO<sub>2</sub> gas**

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

<sup>1)</sup> [DONAUCHEMIE, 1998]: reduced SO<sub>2</sub> content in raw gas; the SO<sub>2</sub> emissions and conversion rates are typically obtained more than 95 % of the operating time;

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

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

<sup>4)</sup> [RANTALATHI and KUIVALA, 1994]

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

<sup>6)</sup> [WINDHAGER, 1993]: average conversion rate and SO<sub>2</sub> emissions of a double contact plant with 5 catalyst layers for processing of metallurgical off-gases;

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

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

<sup>9)</sup> [VAI, 1998]: emission reduction by increased catalyst volume and by using Cs-doted catalyst at the last catalyst layer; conversion rates and SO<sub>2</sub> emissions are given before and after the retrofitting;

<sup>10)</sup> [GLANZSTOFF, 2000]

<sup>11)</sup> Evaluation on the basis of given emission values and conversion rates.

### • Emissions of SO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mists

The formation of SO<sub>3</sub> emissions and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 SO<sub>3</sub> emissions to 20-30 mg/Nm<sup>3</sup>.

In order to minimise SO<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 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 SO<sub>2</sub> gases (other processes for the production of SO<sub>2</sub> gases). Wet catalytic processes especially may give rise to high SO<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) loads, which can be separated by electrostatic filters.

- **VOC, CO and CO<sub>2</sub>**

Emissions of CO, CO<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>)**

NO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> emission levels of 20 mg/Nm<sup>3</sup> can be achieved.

## Measures for the Reduction of SO<sub>2</sub> Emissions

### Process-integrated measures for reduction of SO<sub>2</sub> emissions:

- A reduction of SO<sub>2</sub> emissions can be achieved by **replacing conventional catalysts with catalysts with higher activity**, which make possible SO<sub>2</sub> 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. % SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> production: 145,000 t/a); a waste gas volume of 36,000 Nm<sup>3</sup>/h, an increase of the conversion rate from 99.6 % to 99.75 - 99.8 % and a reduction of SO<sub>2</sub> emissions from 1,200 mg/Nm<sup>3</sup> to 700 mg/Nm<sup>3</sup> are assumed.

		EURO/unit	EURO/a
waste gas volume [Nm <sup>3</sup> /h]	36,000		
operating time [h/a]	8,400		
SO <sub>2</sub> concentration of waste gas before emission reduction [mg/Nm <sup>3</sup> ]	1,200		
SO <sub>2</sub> concentration of waste gas after emission reduction [mg/Nm <sup>3</sup> ]	700		
reduction of SO <sub>2</sub> emissions [kg/h]	18		
<b>extra investment costs</b>	-		
<b>extra costs for catalyst (incl. 6 % interest rate)</b>			<b>17,800</b>
catalyst volume [m <sup>3</sup> ]	120		
lifetime of catalyst [a]	10		
specific extra costs of catalyst		1,090 EURO/m <sup>3</sup>	
<b>recovered sulphuric acid [kg/h]</b>	28	0.051 EURO/kg	<b>- 11,800</b>
<b>estimated annual extra costs [EURO/a]</b>			<b>6,000</b>
<b>specific costs related to reduction of SO<sub>2</sub> emissions [EURO/t SO<sub>2</sub>]</b>			<b>40</b>
<b>specific extra costs related to the production of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [EURO/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>			<b>0.041</b>

- **Increasing the O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> ratio of the inlet gas:** Higher O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> ratios thermodynamically favour the conversion of SO<sub>2</sub> into SO<sub>3</sub> due to a lower temperature level. An application of higher O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> ratios can be considered, if production is lower than the output capacity. A reduction of SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> emissions due to a reduction of the inlet concentration from 10.5 vol. % SO<sub>2</sub> to 9.5 vol. % SO<sub>2</sub> at a double contact plant (production: 145,000 t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/a; production lower than output capacity); an increase of the waste gas volume from 36,000 Nm<sup>3</sup>/h to 40,000 Nm<sup>3</sup>/h, an increase of the conversion rate from 99.6 % to 99.74 % and a reduction of the SO<sub>2</sub> emissions from 1,200 mg/Nm<sup>3</sup> to 700 mg/Nm<sup>3</sup> are assumed.*

		EURO/unit	EURO/a
waste gas volume [Nm <sup>3</sup> /h] at a SO <sub>2</sub> content in the reaction gas of 10.5 vol. %	36,000		
SO <sub>2</sub> waste gas concentration [mg/Nm <sup>3</sup> ] at a SO <sub>2</sub> content in the reaction gas of 10.5 vol. %	1,200		
waste gas volume [Nm <sup>3</sup> /h] at a SO <sub>2</sub> content in the reaction gas of 9.5 vol. %	40,000		
SO <sub>2</sub> waste gas concentration [mg/Nm <sup>3</sup> ] at a SO <sub>2</sub> content in the reaction gas of 9.5 vol. %	700		
operating time [h/a]	8,400		
reduction of SO <sub>2</sub> emissions [kg/h]	15		
<b>extra investment costs</b>	-		
<b>extra energy consumption/energy losses</b>			
extra energy consumption for ventilator at an SO <sub>2</sub> concentration of 9.5 vol. % [kWh/h]	68	0.044 EURO/kWh	<b>24,900</b>
loss of steam production (40 bar) due to an SO <sub>2</sub> concentration of 9.5 vol. % [t/h]	1.1		
loss of electric energy corresponding to the loss of steam production (9.5 vol.% SO <sub>2</sub> ) [kWh/h]	40	0.044 EURO/kWh	<b>14,650</b>
<b>recovered sulphuric acid [kg/h]</b>	23	0.051 EURO/kg	<b>- 9,950</b>
<b>estimated annual extra costs [EURO/a]</b>			<b>29,600</b>
<b>specific costs related to reduction of SO<sub>2</sub> emissions [EURO/t SO<sub>2</sub>]</b>			<b>232</b>
<b>specific extra costs related to the production of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [EURO/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>			<b>0.204</b>

- By application of **Cs-doted catalyst** the conversion of SO<sub>2</sub> into SO<sub>3</sub> takes place at lower temperatures, thereby achieving higher conversion rates and lower SO<sub>2</sub> 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. % SO<sub>2</sub>) for the application of Cs-doted catalyst; a waste gas volume of 10 000 mg/Nm<sup>3</sup>, an increase of the conversion rate from 98 % to 99.5 % and a reduction of SO<sub>2</sub> emissions from 1 500 mg/Nm<sup>3</sup> to less than 500 mg/Nm<sup>3</sup> are assumed

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

Table VI: main extra costs for the application of Cs-doted catalyst in the 4<sup>th</sup> layer of a double contact plant (inlet concentration 10.5 vol. % SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> production: 145,000 t/a); a waste gas volume of 36,000 Nm<sup>3</sup>/h, an increase of the conversion rate from 99.6 % to 99.85 % –99.9 % and a reduction of SO<sub>2</sub> emissions from 1,200 mg/Nm<sup>3</sup> to 400 mg/Nm<sup>3</sup> are assumed.

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

- If the raw gas of a single contact plant contains more than 4 vol. % SO<sub>2</sub>, the plant can be retrofitted into a double contact plant by the **installation of an intermediate absorber**. A reduction of SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> 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. % SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> production: 145,000 t/a); a waste gas volume of 36,000 Nm<sup>3</sup>/h, an increase of the conversion rate from 99.6 to 99.9 % and a reduction of SO<sub>2</sub> emissions from 1,200 mg/Nm<sup>3</sup> to 300 mg/Nm<sup>3</sup> are assumed.

		EURO/unit	EURO/a
waste gas volume [Nm <sup>3</sup> /h]	36,000		
operating time [h/a]	8,400		
SO <sub>2</sub> concentration of waste gas before emission reduction [mg/Nm <sup>3</sup> ]	1,200		
SO <sub>2</sub> concentration of waste gas after emission reduction [mg/Nm <sup>3</sup> ]	300		
reduction of SO <sub>2</sub> emissions [kg/h]	32		
<b>extra investment costs [EURO]</b>	<b>1,090,000</b>		
<b>repayment on investment incl. interest [EURO/a]</b>			<b>112,300</b>
period of depreciation [a]	15		
interest rate [%]	6		
<b>extra costs of maintenance and wear [EURO/a]</b>			<b>21,800</b>
maintenance and wear [% of investment costs]	2		
<b>energy consumption</b>			
extra pressure drop for 5. catalyst layer [mbar]	60		
extra energy consumption of ventilator [kWh/h]	92	0.044 EURO/kWh	<b>33,700</b>
extra energy consumption of circulating pumps and additional energy consumers [kWh/h]	42	0.044 EURO/kWh	<b>15,500</b>
<b>extra catalyst costs (incl. 6 % interest rate)</b>			<b>8,900</b>
extra amount of catalyst for 5. catalyst layer [m <sup>3</sup> ]	30		
lifetime of catalyst [a]	10		
specific costs of catalyst		2,180 EURO/m <sup>3</sup>	
<b>recovered sulphuric acid [kg/h]</b>	50	0.051 EURO/kg	<b>- 21,200</b>
<b>estimated annual extra costs [EURO/a]</b>			<b>171,000</b>
<b>specific costs related to reduction of SO<sub>2</sub> emissions [EURO/t SO<sub>2</sub>]</b>			<b>629</b>
<b>specific extra costs related to the production of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [EURO/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>			<b>1.18</b>

**End-of-pipe measures for the reduction of SO<sub>2</sub> emissions**

- **Waste gas scrubbing with calcium hydroxide** is used in particular for the reduction of SO<sub>2</sub> emissions at power plants, waste incineration plants and industrial plants. Thereby SO<sub>2</sub> 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. % SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> production: 145,000 t/a); a waste gas volume of 3,000 Nm<sup>3</sup>/h and a reduction of SO<sub>2</sub> emissions from 1,200 mg/Nm<sup>3</sup> to 100 mg/Nm<sup>3</sup> are assumed.

		EURO/unit	EURO/a
waste gas volume [Nm <sup>3</sup> /h]	36,000		
operating time [h/a]	8,400		
SO <sub>2</sub> concentration in crude gas [mg/Nm <sup>3</sup> ]	1,200		
SO <sub>2</sub> concentration in clean gas [mg/Nm <sup>3</sup> ]	100		
reduction of SO <sub>2</sub> emissions [kg/h]	40		
<b>investment costs [EURO]</b>	<b>1,465,000</b>		
<b>repayment on investment incl. interest [EURO/a]</b>			<b>150,600</b>
period of depreciation [a]	15		
interest rate [%]	6		
<b>costs of maintenance and wear [EURO/a]</b>			<b>29,250</b>
maintenance and wear [% of investment costs]	2		
<b>energy consumption</b>			
pressure drop [mbar]	25		
extra energy consumption of ventilator [kWh/h]	49	0.044 EURO/kWh	<b>17,900</b>
additional energy consumers [kWh/h]	100	0.044 EURO/kWh	<b>36,600</b>
<b>consumption of resources</b>			
consumption of CaO [kg/h]	35	0.073 EURO/kg	<b>21,150</b>
disposal of residues [kg/h]	118	0.015 EURO/kg	<b>14,450</b>
consumption of water [m <sup>3</sup> /h]	2.7	0.145 EURO/m <sup>3</sup>	<b>3,250</b>
<b>estimated annual costs [EURO/a]</b>			<b>273,200</b>
<b>specific costs related to reduction of SO<sub>2</sub> emissions [EURO/t SO<sub>2</sub>]</b>			<b>865</b>
<b>specific extra costs related to the production of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [EURO/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>			<b>1.82</b>

Table VIII: main costs for waste gas scrubbing with calcium hydroxide for emission reduction at a single contact plant (inlet concentration: 2 vol. % SO<sub>2</sub>); a waste gas volume of 10,000 Nm<sup>3</sup>/h and a reduction of SO<sub>2</sub> emissions from 1,500 mg/Nm<sup>3</sup> to 100 mg/Nm<sup>3</sup> are assumed.

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

- **Waste gas scrubbing with ammonia:** SO<sub>2</sub> is scrubbed with an aqueous NH<sub>3</sub> 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 SO<sub>2</sub> emission > 88 % is achievable.
- **Waste gas scrubbing with NaOH or Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:** SO<sub>2</sub> is scrubbed with an aqueous alkaline solution and converted into Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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, SO<sub>2</sub> thereby being converted into H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Activated carbon is regenerated with water, which is reused for the production of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Reduction rates of 90 % are achievable.
- **Waste gas scrubbing with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** is applied for the conversion of SO<sub>2</sub> of the waste gas into SO<sub>3</sub>, which reacts with water to form sulphuric acid. Instead of hydrogen peroxide, H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> 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 SO<sub>2</sub> emissions at sulphuric acid plants.

Table IX: summary of measures for the reduction of SO<sub>2</sub> emissions at sulphuric acid plants

Measures for the reduction of SO <sub>2</sub> emissions	reduction of SO <sub>2</sub>	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 <sup>3</sup>	700 mg/Nm <sup>3</sup>	no cross media effects
Increasing the O <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub> ratio of the inlet gas	ca. 35 %	2.5 kg SO <sub>2</sub> /t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.6 kg SO <sub>2</sub> /t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	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 <sup>3</sup>	> 500 mg/Nm <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	no cross media effects
Waste gas scrubbing with calcium hydroxide	90-95 %	Not available	not available	consumption of resources; SO <sub>2</sub> is transformed into CaSO <sub>4</sub>
Waste gas scrubbing with ammonium hydroxide	> 88 %	Not available	210 mg/Nm <sup>3</sup>	consumption of resources; SO <sub>2</sub> is transformed into NH <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub>
Waste gas scrubbing with sodium hydroxide	85-95 %	Not available	not available	consumption of resources; SO <sub>2</sub> is transformed into Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (CaSO <sub>4</sub> )
Waste gas scrubbing with hydrogen peroxide	98 %	1,100 mg/Nm <sup>3</sup>	100 mg/Nm <sup>3</sup>	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 H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the basis of sulphur burning. At another plant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 4<sup>th</sup> catalyst layer for the application of Cs-doped catalyst) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is produced from H<sub>2</sub>S gas, which is obtained from coke oven gas. At a wet catalytic contact plant rich gases arising from the viscose production are used for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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
<b>Capacity related to H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 %)</b>	690 t/d	20 t/d	270 t/d	66 t/d	5,000 t/a
<b>SO<sub>2</sub> source</b>	elemental sulphur	H <sub>2</sub> 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
<b>Process</b>	double contact process with 4 catalyst layers	single contact process with modified 4 <sup>th</sup> 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)
<b>Inlet SO<sub>2</sub> concentration</b>	9.5 vol. %	appr. 2 vol. %	11-11.5 vol. %	8 vol. %	8,400 mg/Nm <sup>3</sup>
<b>Conversion rate [%]</b>	99.7 – 99.8	99.5	99.8	99.8	99
<b>SO<sub>2</sub> emissions [mg/Nm<sup>3</sup>]</b>	600 – 700	< 500	810	500	120
<b>[kg/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>	2.1	appr. 4.5	appr. 1.4	1.18	appr. 9
<b>SO<sub>3</sub> emissions [mg/Nm<sup>3</sup>]</b>	10 – 15	30	< 50	appr. 30	not detectable
<b>[kg/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>	0.01 – 0.02	appr. 0.3	< 0.08	appr. 0.07	-
<b>Emission reduction</b>	Higher SO <sub>2</sub> conversion rate due to reduced SO <sub>2</sub> content before contact tower	higher SO <sub>2</sub> conversion rate by using catalyst doped with Cs at the 4 <sup>th</sup> catalyst layer	higher SO <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub> emissions

## Conclusions

The **operative ranges** of double contact processes and single contact processes or wet contact processes depend on the SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> content in the raw gas. With a minimum SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> 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. % SO<sub>2</sub>, an SO<sub>2</sub> emission level of 500 mg/Nm<sup>3</sup> can be achieved.
- **Wet catalytic processes** without additional SO<sub>2</sub> emission control measures are state-of-the-art only, if the raw gases have low SO<sub>2</sub> contents (< 0.5 vol. %). A conversion rate of 99 % and, assuming a raw gas with 0.3 vol. % SO<sub>2</sub>, an SO<sub>2</sub> emission level of 120 mg/Nm<sup>3</sup> can be achieved.

SO<sub>2</sub> emission levels of 100-200 mg/Nm<sup>3</sup> 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).

**SO<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) emissions levels** of 20-30 mg/Nm<sup>3</sup> (as SO<sub>3</sub>) can be achieved.

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



# 1 Einleitung

## 1.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Die vorliegende Studie behandelt schwerpunktmäßig Technologien, Einsatzstoffe und produktspezifische Emissionen bei der Schwefelsäureherstellung. Ziel der Studie ist es, den Stand der Technik der Herstellung von Schwefelsäure im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie“ zu beschreiben.

Ein wichtiges Anliegen ist das Aufzeigen von Minderungspotentialen bei Luftschadstoffen. Primäre und sekundäre Maßnahmen zur Minderung von SO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Schwefelsäureherstellung werden bezüglich Effizienz und Kosten verglichen. Die spezifische Situation in Österreich wird dargestellt.

## 1.2 Bezug zur IPPC-Richtlinie

Die Europäische Kommission organisiert gemäß Art. 16 Abs. 2 der Richtlinie 96/61/EC des Rates vom 24. September 1996 über die „integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung“ („Integrated Pollution Prevention and Control“ - IPPC) den Informationsaustausch zwischen den Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über die besten verfügbaren Techniken, die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet. Die Erarbeitung der BAT-Dokumente für die im Anhang I der IPPC-Richtlinie angeführten Anlagenkategorien erfolgt in Technical Working Groups, die in Absprache mit dem Information Exchange Forum durch die EU-Kommission eingerichtet werden. Die Arbeit der Technical Working Groups wird durch ein eigens eingerichtetes European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau unterstützt. Dieses Büro wurde am IPTS (Institute for Prospective Technology Studies) in Sevilla eingerichtet.

Voraussichtlich findet 2001 das Kick-off Meeting der Technical Working Group für anorganische gasförmige und flüssige Grundchemikalien, wobei im Rahmen dieser Arbeitsgruppe auch die Herstellung von Schwefelsäureproduktion behandelt werden wird.

Im Sinne des Art. 2 Ziffer 11 der IPPC-Richtlinie (96/61/EC) bezeichnet der Ausdruck „Beste verfügbare Techniken“ den effizientesten und fortschrittlichsten Entwicklungsstand der Tätigkeiten und entsprechenden Betriebsmethoden, der spezielle Techniken als praktisch geeignet erscheinen lässt, grundsätzlich als Grundlage für die Emissionsgrenzwerte zu dienen, um Emissionen in und Auswirkungen auf die gesamte Umwelt allgemein zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern.

Der Ausdruck „Techniken“ bezeichnet sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird.

Als „verfügbar“ gelten jene Techniken, die in einem Maßstab entwickelt sind, der unter Berücksichtigung des Kosten-Nutzen-Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht.

Als „beste“ Techniken gelten jene Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt sind.

Folgende Punkte sind bei der Festlegung der besten verfügbaren Techniken nach der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung Anhang IV besonders zu berücksichtigen:

- Einsatz abfallarmer Technologien
- Einsatz weniger gefährlicher Stoffe
- Förderung der Rückgewinnung und Wiederverwertung der bei den einzelnen Verfahren erzeugten und verwendeten Stoffe und gegebenenfalls der Abfälle
- Vergleichbare Verfahren, Vorrichtungen und Betriebsmethoden, die mit Erfolg im industriellen Maßstab erprobt wurden
- Fortschritte in der Technologie und in den wissenschaftlichen Erkenntnissen
- Art, Auswirkungen und Menge der jeweiligen Emissionen
- Zeitpunkte der Inbetriebnahme der neuen oder der bestehenden Anlagen
- Die für die Einführung einer besseren verfügbaren Technik erforderliche Zeit
- Verbrauch an Rohstoffen und Art der bei den einzelnen Verfahren verwendeten Rohstoffe (einschließlich Wasser) sowie Energieeffizienz
- Die Notwendigkeit, die Gesamtwirkung der Emissionen und die Gefahren für die Umwelt so weit wie möglich zu vermeiden oder zu verringern
- Die Notwendigkeit, Unfällen vorzubeugen und deren Folgen für die Umwelt zu verringern
- Informationen der Mitgliedstaaten über die besten verfügbaren Techniken.

In der vorliegenden Studie mit Bezug zur IPPC-Richtlinie sind der Stand der Technik in der Schwefelsäureproduktion und Kosten für ausgewählte Emissionsminderungstechniken dargestellt.

### 1.3 Historische Entwicklung

Im 16.-18. Jh. konnte Schwefelsäure nur über das Abrösten von Vitriolen hergestellt werden. Das erste Verfahren im Industriezeitalter war der 1746 entwickelte Bleikammerprozess von Roebuck und Garbett. Dabei wurde ein  $\text{SO}_2$ -Luft-Gemisch mit Stickoxiden und eingesprühtem Wasser zu 70-80% "Kammersäure" umgesetzt. Der erste kontinuierliche Prozess wurde 1859 mit der Entwicklung des Gloverturms und der Einführung der Wiedergewinnung der Stickoxide aus den Restgasen von Gay Lussac (1827) möglich. Der Bleikammerprozess hat im Laufe der Jahre zahlreiche Abwandlungen erfahren; eine ist z.B. das Kachkaroff-Matignon Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von 78 %iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 60 %iger  $\text{HNO}_3$ .

Das Prinzip des Kontaktverfahrens wurde 1831 vom Engländer Philips erfunden. Im industriellen Maßstab wurde aber erst durch die Arbeiten von Winkler und Knietsch auf dem Sektor der Katalysator-technologie das Kontaktverfahren ab ca. 1930 eingesetzt.

### 1.4 Wirtschaftliche Bedeutung der Schwefelsäureproduktion

Schwefelsäure hat aufgrund einer vielfältigen Verwendungen innerhalb der verschiedensten Industriezweige eine besondere Bedeutung.

Der größte Schwefelsäureverbraucher ist die Düngemittelindustrie. Andere wichtige Anwendungsbereiche liegen in der Pigmentproduktion, in der Stahlindustrie, in der Nichteisenmetall-

Industrie, in der erdölverarbeitenden Industrie und bei der Produktion von Sprengstoffen, Kunststoffen, Viskose sowie Waschmitteln. Auch in einigen speziellen Bereichen der chemischen Industrie, wie bei der Herstellung von Bleichmitteln, Zitronensäure oder Pharmaka wird Schwefelsäure verwendet. Ein beträchtlicher Teil der Schwefelsäure wird dabei im Zuge unterschiedlicher Prozesse zu Abfallsäuren, Abfallgips oder anderen Sulfaten umgewandelt und findet sich nicht in den Endprodukten wieder.

Die weltweite Schwefelsäureproduktion lag 1996 bei ca. 160.000 kt 100%ige  $H_2SO_4$ . In Westeuropa wurden im gleichen Jahr 18.600 kt 100%ige Schwefelsäure hergestellt. Derzeit sind in Westeuropa ca. 240 Schwefelsäureanlagen in Betrieb. Die Produktion in diesen Anlagen ist in den letzten Jahren leicht gestiegen. Die rückläufige Produktion zu Beginn der neunziger Jahre ist auf die sinkende Nachfrage der europäischen Düngemittelindustrie zurückzuführen. (Tab. 1.1).

Tab. 1.1: Jährliche Schwefelsäureproduktion (in kt) in Westeuropa [CRU, 1998]

Jahr	1981	1985	1990	1992	1994	1996	1997
Produktion [kt]	19.500	23.500	19.000	20.000	17.500	18600	19.300

## 1.5 Schwefelsäureproduktion bzw. -verbrauch in Österreich

In Österreich sind derzeit fünf Schwefelsäureanlagen in Betrieb (siehe Kap. 4). Diese Anlagen weisen eine Kapazität von 365 kt/a auf, wobei ein Betrieb größere Mengen für den Verkauf herstellt und die übrigen Betriebe  $H_2SO_4$  intern verwenden. 1997 betrug der Schwefelsäureverbrauch etwa 320.000t, wobei die wichtigsten Verbraucher sind in Tab. 1.2 angegeben sind.

Tab. 1.2: Verbrauch von Schwefelsäure in Österreich, Schätzungen für 1997 [Herstellerangaben 1998, ÖSTAT 1998, FELLINGER 1994]

Verbraucher	[t $H_2SO_4$ (96%ig)/a]	Verbraucher	[t $H_2SO_4$ (96%ig)/a]
Viskosefaserproduktion	125.000	Aluminiumsulfatproduktion	5.000
Zitronensäureproduktion	60.000	Akkumulatorsäuren	5.000
Düngemittel	30.000	Rest*	70.000
Papierindustrie	20.000		

\*) Rest: Vanadinsäureproduktion, Zuckerherstellung, Herstellung von Antibiotika, Metallindustrie und dgl.

## 2 TECHNOLOGIE DER SCHWEFELSÄUREHERSTELLUNG

Schwefelsäure wird in Westeuropa nach dem Kontaktverfahren hergestellt. Die Herstellung nach dem Nitroserverfahren wird nicht mehr praktiziert und ist daher hier nicht beschrieben. Die Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren lässt sich in folgende Grundschritte unterteilen:

- Erzeugung eines SO<sub>2</sub>-haltigen Gases
- Reinigung bzw. Trocknung des Gases
- Oxidation des Schwefeldioxids zu Schwefeltrioxid
- Absorption des SO<sub>3</sub> in konzentrierter Schwefelsäure.

In Abb. 2.1 sind wesentliche umweltrelevante Parameter der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Herstellung dargestellt.

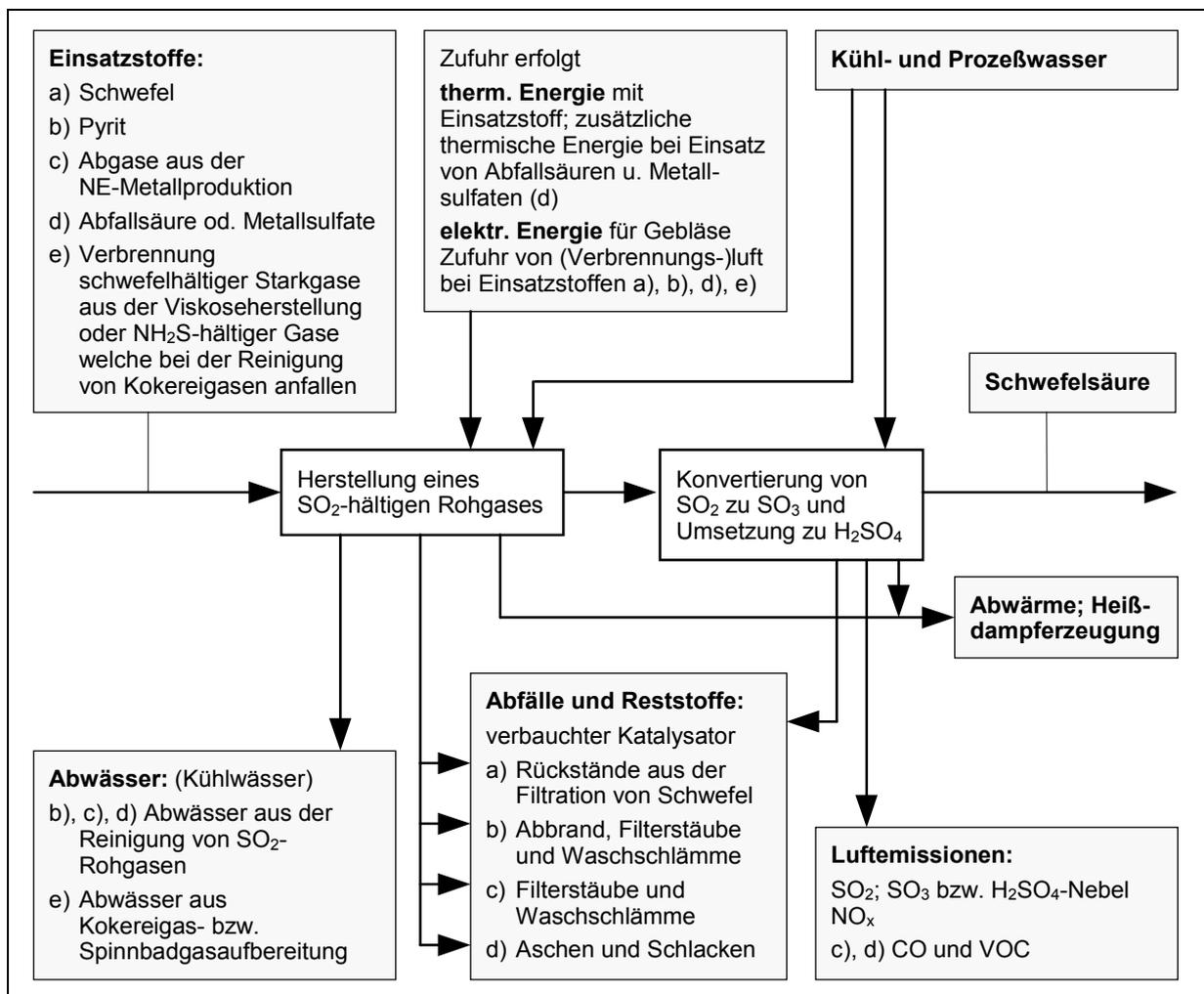


Abb. 2.1: wesentliche umweltrelevante Parameter der Schwefelsäureherstellung

## 2.1 Roh- bzw. Einsatzstoffe

Die Rohstoffquellen für die Schwefelsäureproduktion in der EU verteilten sich 1997 zu etwa 50% auf elementaren Schwefel, zu 13% auf Pyrit, zu 30% auf metallurgische Abgase und zu 7% auf andere Rohstoffe [CRU, 1998]. In Österreich wird Schwefelsäure aus elementarem Schwefel, aus Kokereiabgasen bzw. Spinnbadgasen hergestellt.

### 2.1.1 Elementarer Schwefel

Elementarer Schwefel wird als Frasch-Schwefel aus Schwefellagerstätten, wie z.B. in den USA und Mexiko oder nach dem Claus-Verfahren aus schwefelhaltigen Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen, wie z.B. in Kanada (bis zu 30% H<sub>2</sub>S) gewonnen. Aus Erdöl gewonnener Schwefel kann Bitumen und Kohlenwasserstoffe enthalten ("Dark sulfur").

Elementarer Schwefel wird fest oder flüssig mit einer Temperatur von 140–150°C geliefert. Bei hohen Aschegehalten wird der Schwefel vor der Verbrennung flüssig filtriert, da die Asche sonst mit den SO<sub>2</sub>-Gasen in die Kontakanlage gelangt und sich dort abscheidet.

Bei der Manipulation und Lagerung des Schwefels kann es zu explosionsartigen Schwefelbränden kommen, weshalb für die Handhabung von Schwefel geeignete Sicherheitsvorkehrungen wie beispielsweise eine gekapselte Bauweise von Förderbändern, Flammenwächter und Löscheinrichtungen vorgesehen sind.

### 2.1.2 Pyrit

Zur Herstellung von Schwefelsäure werden SO<sub>2</sub>-haltige Gase auch durch Abrösten von Pyrit hergestellt. In den natürlich vorkommenden Pyriten liegt der Schwefelgehalt zwischen 42–48% und der Eisengehalt zwischen 37 und 46%. Neben der Gangart sind meist noch Cu, Zn und Pb und geringere Mengen an Ar, Co, Ni, Mn, Bi, Hg und Sb vorhanden. Pyrite werden vor der Abröstung mit Flotationsverfahren aufgearbeitet.

Die Schwefelsäureproduktion aus Pyrit entwickelte sich in den letzten Jahrzehnten rückläufig und ist derzeit lediglich in Ländern mit größeren Pyritvorkommen, wie beispielsweise in Spanien, Portugal, Skandinavien, Russland, Kanada und Südafrika von Bedeutung.

### 2.1.3 Metallurgische Abgase aus der Abröstung schwefelhaltiger Erze

SO<sub>2</sub>-haltige Gase entstehen bei der Metallgewinnung aus schwefelhaltigen Erzen wie Kupfer, Blei-, Zink-, Nickel oder Molybdensulfid. Zur Emissionsminderung von SO<sub>2</sub> im Abgas wird bei diesen Prozessen als Nebenprodukt Schwefelsäure hergestellt.

Tab. 2.1 gibt typische Zusammensetzungen verschiedener Erzkonzentrate nach der Aufarbeitung durch Flotation und Schwefelsäureausbeute bezogen auf das gewonnene Metall an.

Tab. 2.1: Zusammensetzungen und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ausbeuten bei der NE-Metallgewinnung nach [Müller, 1994]

Metall (häufiges Mineral)	typische Zusammensetzung	Ausbeute (t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t Me)
Kupfer (Chalkopyrit)	27 % Cu, 28 % Fe, 32 % S	ca. 3,6
Blei	ca. 60 % Pb, 17 % S	ca. 0,87
Zink	55 % Zn, 8 % Fe, 32 % S	ca. 1,8

#### 2.1.4 Abfallsäuren und Metallsulfate

Ein erheblicher Teil der in der Industrie verwendeten Schwefelsäure findet sich nicht im Endprodukt wieder, sondern wird im Zuge unterschiedlicher Prozesse zu Abfallgips, Metallsulfaten und Abfallsäuren umgewandelt. Diese Stoffe werden teilweise für die Herstellung von Schwefelsäure eingesetzt.

**Gips** fällt in großen Mengen als Abfall bzw. Reststoff in der chemischen Industrie oder bei Rauchgasreinigungsprozessen an und lässt sich nur teilweise als Baustoff verwerten. Ein geringer Teil wird mit Tongemischen und Koks zu Zement und Schwefelsäure verarbeitet.

Bei der Titandioxidproduktion aus Illmentit nach dem Sulfatverfahren fällt bei der Herstellung von 1 t  $\text{TiO}_2$  etwa 8 t **Dünnsäure (22%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )** und 3,8 t **Grünsalz**, welches neben etwa 90% Eisen(II)sulfat weiter Mg, Ti, Cr und V enthält, an. Grünsalz-Rückstände werden gemeinsam mit Dünnsäure aufgearbeitet [FLEISCHER et al., 1995].

**Abfallschwefelsäuren** fallen in großen Mengen bei der Herstellung von Methylmethacrylat und Caprolactam, bei Alkylierungsreaktionen in der erdölverarbeitenden Industrie und als Säureharze bei der Aufarbeitung von Alt- oder Schleifölen an. In Abfallschwefelsäuren können organische Verunreinigungen, schwermetallhaltige Additive, Chlorverbindungen, polychlorierten Biphenylen und polycyclische Aromate enthalten sein [Fleischer et al. 1995].

#### 2.1.5 $\text{H}_2\text{S}$ -hältige Abgase

Schwefelwasserstoffhaltige Gase fallen u.a. in Kokereien und in der Spinnstoffindustrie an. Diese Abgase weisen einen für die Schwefelgewinnung nach dem CLAUS-Verfahren zu geringen  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt auf und werden zur  $\text{H}_2\text{S}$ -Emissionsminderung verbrannt, wobei das anfallende  $\text{SO}_2$  zu Schwefelsäure verarbeitet wird.

Für die **Viskoseherstellung** wird Zellstoff über mehrere chemische Verfahrensschritte mit Schwefelkohlenstoff ( $\text{CS}_2$ ) behandelt und anschließend in Schwefelsäurebädern zu Viskose verarbeitet. Bei diesen Prozessen werden größere Mengen an  $\text{CS}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  freigesetzt.  $\text{H}_2\text{S}$ -reiches Starkgas aus der Entgasung von Spinnbädern wird zur Herstellung von Schwefelsäure herangezogen. Zur Reinigung des Schwachgases mit geringeren Gehalten an schwefelhaltigen Gasen ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ), welches in großen Mengen aus den Spinnbädern anfällt und schon bei geringen  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen zu Geruchsbelästigungen führt, werden nach dem Stand der Technik mehrere hintereinandergeschaltete Aktivkohlefilter eingesetzt.

Die aus einer **Kokerei** anfallenden Abgase weisen neben  $\text{H}_2\text{S}$  eine Reihe von anderen Gasen wie  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ , Benzol, Naphthalin,  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCN}$  auf und werden vor der Weiterverarbeitung aufbereitet. Zur Reinigung durchläuft das Kokereigas nach der Kondensation von Wasser und nach der Entfernung von Teer mehrere Waschstufen und u.a. einen  $\text{H}_2\text{S}$ -Wäscher und einen  $\text{NH}_3$ -Wäscher. Das für den  $\text{NH}_3$ -Wäscher verwendete Waschwasser wird nach der Beladung mit  $\text{NH}_3$  im  $\text{H}_2\text{S}$ -Wäscher eingesetzt. Das beladene Waschwasser des  $\text{H}_2\text{S}$ -Wäschers gelangt wiederum in einen  $\text{NH}_3$ -Abtreiber-Entsäurer, in welchem zuerst  $\text{H}_2\text{S}$  und in der Folge  $\text{NH}_3$  ausgetrieben wird. Das ausgetriebene  $\text{H}_2\text{S}$  wird zur Schwefelsäureherstellung verbrannt, das ausgetriebene  $\text{NH}_3$  zum Teil im  $\text{H}_2\text{S}$ -Wäscher wiedereingesetzt. Ein Teil des  $\text{NH}_3$  gelangt nach dem  $\text{NH}_3$ -Abtreiber-Entsäurer ins Abwasser.

#### 2.1.6 Abgase schwefelhaltiger fossiler Energieträger

Abgase aus der Verbrennung schwefelhaltiger fossiler Energieträger wie Erdöl oder Braunkohle haben einen relativ niedrigen Schwefel- bzw.  $\text{SO}_2$ -Gehalt. Durch die großen Abgasmengen werden allerdings beträchtliche Frachten an Schwefeldioxid erreicht.

## 2.2 Herstellung von Schwefeldioxid

Ausgangspunkt für die Schwefelsäureproduktion ist die Herstellung eines  $\text{SO}_2$ -Luft-Gemisches, welches durch die Verbrennung von Schwefel oder das Abrösten von Pyrit hergestellt wird bzw. bei der metallurgischen Erzaufbereitung und der Aufarbeitung von  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigen Abgasen oder  $\text{SO}_4$ -haltigen Abfallstoffen anfällt.

### 2.2.1 Verbrennung von elementarem Schwefel mit Luft

Zur Herstellung von  $\text{SO}_2$  wird flüssiger Schwefel in Druckzerstäubern, Zweistoffbrennern oder Rotationsbrennern zerstäubt und mit Umgebungsluft, welche zuvor in Trockentürmen mit 93-98%-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorgetrocknet wurde, verbrannt. Die entstehende Verbrennungswärme wird in einem Abhitzekegel in Hochdruckdampf umgewandelt, wobei die Verbrennungsgase auf ca. 450 °C abgekühlt werden.

Da die Verbrennung in Hinblick auf die  $\text{SO}_2$ -Erzeugung erfolgt, kann die  $\text{SO}_2$ -Konzentration in den Verbrennungsgasen über die Zeit konstant gehalten werden. Die Verbrennungsgase werden auf  $\text{SO}_2$ -Gehalte von 9-11,5 % bzw. auf  $\text{O}_2/\text{SO}_2$  Verhältnisse von 1,1-1,3 verdünnt und ohne weitere Behandlung einer Doppelkontakthanlage (siehe Kap.2.1.1) zugeführt.

**Referenz Anlagen:** Donau Chemie, Lenzing AG (siehe Kapitel 4)

### 2.2.2 Abröstung von Pyrit

Auch bei der Abröstung von **Pyrit** steht die Erzeugung eines  $\text{SO}_2$ -haltigen Röstgases im Vordergrund. Als Röstofen kommen Wirbelschichtöfen zum Einsatz, wobei die exotherme Reaktion bei Temperaturen zwischen 700 und 900 °C verläuft. Neben dem  $\text{SO}_2$ -haltigen Röstgas entstehen außerdem erhebliche Mengen an Abbrand und Flugstäuben. Der  $\text{SO}_2$ -Gehalt der Röstgase liegt bei ca. 15 % und wird vor dem Kontaktturm auf 8-10 % verdünnt und nach der Reinigung der  $\text{SO}_2$ -Rohgase einer Doppelkontakthanlage zugeführt.

Für arsenhaltige Pyrite kommen zur Vermeidung von hohen Arsengehalten im Abbrand spezielle Verfahrensweisen zum Einsatz. Dabei wird Pyrit in ein- oder zweistufigen Verfahren unter Sauerstoffmangel geröstet, wobei der größte Teil des Arsens in die Röstgase gelangt. Im Röstgas befindliche Feststoffe werden über einen Zyklon abgeschieden, worauf das Röstgas in einem Nachverbrennungsofen vollständig oxidiert wird. Zur Abtrennung der Arsenoxide und anderer Schadstoffe werden die Röstgase gereinigt (siehe Kap.2.3)

Der bei der Abröstung von Pyrit anfallende Abbrand enthält Schwermetalle wie z.B. Cu, Zn, Pb, Cd und As und wird in der Regel deponiert. Lediglich bei einem Arsen-Gehalten unter 0,05% kann der Abbrand nach Abtrennung der Begleitmetalle in der Eisen- oder gegebenenfalls auch in der NE-Metallindustrie weiterverarbeitet werden. Aufbereitungsverfahren für den Abbrand sind jedoch äußerst aufwendig und derzeit kaum im Einsatz [Fleischer, 1995].

### 2.2.3 Metallurgische Prozessgase

Bei der pyrometallurgischen Aufarbeitung von **Kupfererzen** (primäre Kupfergewinnung) werden Eisen und andere Begleitmetalle vom Kupfersulfid abgetrennt und selektiv oxidiert. Das Kupfersulfid wird oxidiert, wobei der Schwefelgehalt in  $\text{SO}_2$  umgewandelt wird. Die  $\text{SO}_2$ -Konzentration der Röstgase liegt bei 1 bis 20 %  $\text{SO}_2$  [CEC, 1990]. Durch diskontinuierliche Verfahrensweisen ist der  $\text{SO}_2$ -Gehalt im Röstgas starken zeitlichen Schwankungen unterworfen. In Tab. 2.2 ist die Zusammensetzung der Abgase der Aggregate einer Kupferhütte ange-

führt, wobei der SO<sub>2</sub>-Gehalt in Abhängigkeit der jeweiligen Operationen zwischen 5 und 8,4 % und der Abgasstrom zwischen 50.000 und 100.000 Nm<sup>3</sup>/h liegt. [WINDHAGER et al., 1993].

Tab. 2.2: Zusammensetzung von Abgasen der Aggregate einer Kupferhütte  
[WINDHAGER et al., 1993]

Aggregat	SO <sub>2</sub> [Vol%]	O <sub>2</sub> [Vol%]	CO <sub>2</sub> [Vol%]
Primärkupfer – Flash Schmelzofen	~ 15-22	~ 1-3	~3-5
Konverter	~ 0-12	~ 10-21	< 1
Sekundärkupfer – Elektroofen	< 1	~ 9-17	~ 8-16

Um aus den verschiedenen Aggregaten einer Kupferhütte einen in Zusammensetzung und Menge möglichst konstanten Abgasstrom zu erhalten, werden einerseits die Verfahrensschritte wie z.B. das Verblasen auf mehrere zeitversetzt betriebene Aggregate aufgeteilt und andererseits kontinuierliche Verfahren eingesetzt. Zur Erhöhung niedriger SO<sub>2</sub>-Gehalte in den Röstgasen wird in verschiedenen Aggregaten sauerstoffangereicherte Luft eingesetzt. Sekundäre Kupferproduktionsprozesse werden aufgrund des niedrigeren SO<sub>2</sub>-Gehaltes nicht zur Schwefelsäureproduktion herangezogen.

**Zinkblende** wird in Wirbelschichtanlagen geröstet, wobei Schwefel als SO<sub>2</sub> anfällt und das entstehende Zinkoxid mit nassen oder trockenen Verfahren zu Zink weiterverarbeitet wird. Der Gehalt an SO<sub>2</sub> in den Röstgasen liegt bei ca. 6-10% und variiert relativ wenig mit der Zeit [CEC, 1990]. Wird die Verbrennungsluft mit Sauerstoff angereichert, können SO<sub>2</sub> Gehalte von 14% erreicht werden [RENTZ et al., 1998].

Bei der primären Gewinnung von **Blei** wird bleihaltiges Erz gesintert, im Schachtofen reduziert und anschließend raffiniert. Die zum Teil stark schwankenden SO<sub>2</sub>-Konzentrationen in den Abgasen liegen bei der Sinterung bei 2-6% und bei Schmelz- bzw. Raffinationsprozessen bei 7-20 % [CEC, 1990]. Auch hier wird zur Erhöhung der SO<sub>2</sub>-Gehalte sauerstoffangereicherte Luft eingesetzt. Bei der Röstung von Bleikonzentraten werden Stäube freigesetzt, wobei durch katalytische Wirkung der Stäube SO<sub>2</sub> bereits vor der Kontaktanlage in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Nebel umgesetzt wird, welche sich wiederum nur schwer abscheiden lassen.

#### 2.2.4 Spaltung von Metallsulfaten und Abfallsäuren

Bei der thermischen Spaltung von **Gips** werden nach dem Müller-Kühne Verfahren Gips und die Zuschlagstoffe Ton, Sand und Eisenoxid mit Koks als Reduktionsmittel in einem im Gegenstrom betriebenen Drehrohrföfen bei 900 – 1400 °C zu Zement und Schwefeldioxid umgesetzt. Die thermische Spaltung von Gips erfordert einen hohen Energieeinsatz, weshalb das Verfahren in letzter Zeit an Bedeutung verloren hat. In Tab.2.3 sind Rohstoffe und Energiebedarf für die Herstellung von Schwefelsäure und Zement nach dem Müller-Kühne Verfahren angegeben. In Deutschland waren 1996 zwei Anlagen mit einer Kapazität von 280 t/d Zement nach diesem Verfahren im Einsatz [LAHL et al, 1997]. In Österreich ist keine derartige Anlage mehr in Betrieb. Eine ehemals in Betrieb befindliche Anlage wurde stillgelegt.

Tab.2.3: Rohstoff- bzw. Energiebedarf des Müller–Kühne Verfahrens [FLEISCHER et al., 1995]

Rohstoff	Bedarf [t / t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	Rohstoff	Bedarf [t / t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]
Anhydrit	1,6	Sand	0,1
oder Phosphorgips	1,6-1,8	Ton, Flugasche, Schiefer	0,1-0,3
oder Naturgips	2,0-2,2	Eisenoxid	0,01
Koks	0,1	Kühlwasser	45-110
		Energiebedarf	6,4 – 13,8 GJ

Bei der **Wiedergewinnung von Schwefelsäure aus Dünnsäure und Eisensulfat (Grün-salz)**, welche als Reststoffe bei der Titanherstellung nach dem Sulfatverfahren anfallen, wird die Dünnsäure in Vakuum unter Ausnutzung der Abwärme der nachgeschalteten Doppelkontakanlage auf etwa 70% aufkonzentriert, wobei gelöste Metallsulfate auskristallisieren.

Die Metallsulfate werden abgetrennt und im Wirbelbett mit Koks und teilweise gemeinsam mit Pyrit thermisch zu SO<sub>2</sub> und Metalloxiden gespalten. Nach dem Spaltofen werden die Gase gekühlt und einer Gasreinigung zugeführt. Die Abwärme der Abgase wird für die Vortrocknung der Sulfate genutzt. Der SO<sub>2</sub>-Gehalt im Rohgas beträgt zwischen 6 – 7% und ist starken Schwankungen unterworfen. Die hergestellte Schwefelsäure wird für den Titanerzschluss wiederverwendet. Der anfallende Abbrand, welcher hauptsächlich Metalloxide enthält, wird deponiert.

Eine **Spaltung von schwefelsäurehaltigen Abfallsäuren** wird bei Abfallsäuren vorgenommen, welche sich aufgrund ihrer organischen Verunreinigungen nicht durch Aufkonzentrierungs- oder Reinigungsverfahren behandeln lassen.

Um eine vollständige Verbrennung von hohen Gehalten an organischen Verunreinigungen sicher zu gewährleisten, wird die **thermische Abfallsäurespaltung** bei einer Temperatur von etwa 1000 °C unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt, wobei die dafür erforderliche Energie durch eine direkte Beheizung mit heißen Abgasen eingebracht wird. Durch diese direkte Beheizung wird der SO<sub>2</sub>-Gehalt im Rohgas verdünnt. Durch Vorwärmung der Verbrennungsluft oder durch Anreicherung mit Sauerstoff kann die Verdünnung der Rohgase verringert werden.

Eine **reduktive Abfallsäurespaltung** wird insbesondere bei der Verwertung von Säureabfällen aus der Aufarbeitung von Alt- oder Schleifölen eingesetzt. Dabei werden die Abfallsäuren bzw. Rückstände einem in einem Drehrohrofen befindlichen Koksbedt zugeführt, welches auf Temperaturen zwischen 400 und 1000 °C gehalten wird. Anorganische Bestandteile (Al, Mg, Fe, Pb und andere Schwermetalle) werden im Koks gesammelt und am Ofenende ausgelesen. Ein Teil der organischen Verunreinigungen wird durch die reduzierenden Bedingungen zu Koks verkocht, welcher ausgelesen und wiedereingesetzt wird. Die Abfallsäure wird zu SO<sub>2</sub> gespalten, wobei das entstehende Abgas aufgrund der reduzierenden Bedingungen und der geringen Temperatur neben SO<sub>2</sub> auch CO und VOC enthält. VOC und CO werden vor weiteren Gasreinigungsstufen in mehreren Nachbrennkammern bei Temperaturen zwischen 1.100 und 1.300°C und entsprechenden Verweilzeiten verbrannt.

Die SO<sub>2</sub>-Gehalte in den Abgasen liegen bei 2-10% und variieren in Abhängigkeit von der Abfallsäurezusammensetzung mit der Zeit, wobei starke Konzentrationsschwankungen mit einer Schwefelstützfeuerung ausgeglichen werden.

### 2.2.5 Verbrennung von H<sub>2</sub>S-hältigen Abgasen

H<sub>2</sub>S-haltige Abgase, welche in Kokereien oder bei der Spinnstoffindustrie (H<sub>2</sub>S- und CS<sub>2</sub>-reiche Starkgase aus der Viskoseherstellung) anfallen, werden zur H<sub>2</sub>S-Emissionsminderung verbrannt und zu Schwefelsäure verarbeitet. Bei niedrigen Heizwerten können die schwefelhaltigen Gase einerseits gleichzeitig mit elementarem Schwefel verbrannt werden, wobei hier auch Schwankungen des Schwefelgehaltes ausgeglichen werden können. Andererseits kommt bei niedrigen Schwefelgehalten eine katalytische Umsetzung an Edelmetallkatalysatoren in Betracht. Der Gehalt an SO<sub>2</sub> in den Rohgasen liegt zwischen 0,3 – 12 % und kann bei diskontinuierlicher Fahrweise geringen zeitlichen Schwankungen unterworfen sein.

Neben SO<sub>2</sub> entsteht bei der Oxidation auch H<sub>2</sub>O, welches im Rohgas als Wasserdampf vorliegt. Diese feuchten Rohgase werden in der Regel ohne Trocknung mit einem kombinierten Nass-/Trockenverfahren oder bei sehr geringen SO<sub>2</sub>-Gehalten mit einem nasskatalytischen Verfahren weiterverarbeitet. Zur Aufarbeitung in trockenen Kontaktverfahren erfolgt eine zusätzliche Trocknung der SO<sub>2</sub>-Rohgase vor dem Kontaktturm.

#### Referenzanlagen:

- Die **Lenzing AG** produziert Schwefelsäure aus dem Starkgas (40 – 45 Vol.% H<sub>2</sub>S und 10 – 15 Vol % C<sub>2</sub>S) der Viskosespinnerei. Die Starkgase werden verbrannt, wobei durch die Verbrennung einer entsprechenden Menge an elementarem Schwefel die SO<sub>2</sub>-Konzentration im Rohgas auf 8 Vol % SO<sub>2</sub> gehalten wird. Die Umsetzung zu Schwefelsäure erfolgt mit einem kombinierten nass-/trockenkatalytischen Doppelkontaktverfahren (siehe 2.4.4) [LENZING 1998].
- Die **GLANZSTOFF Austria GmbH** erzeugt 88 %ige Schwefelsäure aus H<sub>2</sub>S- und CS<sub>2</sub>-haltiger Abluft der Viskoseherstellung (ca. 22 000 Nm<sup>3</sup>/h bei einer Beladung von 2,4 g/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S und 2,3 g/Nm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub>). Insgesamt werden vier Abluftströme zur Herstellung von Schwefelsäure herangezogen (Abluft der Sulfidierungsanlage, der Löseanlagen, der Vakuumentgasung, und der Spinnbadaufbereitung). Die Abluftströme werden durch Wärmeverschiebung (Abwärme aus der Umsetzung von SO<sub>2</sub>) vorgewärmt und mittels Stützfeuererzeugung weiter erhitzt. Die katalytische Umsetzung der H<sub>2</sub>S-hältigen Gase zu SO<sub>2</sub> erfolgt an einem Edelmetallkatalysator bei Temperaturen zwischen 350°C und 400 °C. Die SO<sub>2</sub>-haltigen Gase (ca. 0,3 Vol. % SO<sub>2</sub>) werden unmittelbar nach der Umsetzung zu SO<sub>2</sub> im gleichen Reaktor an einem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Katalysator nasskatalytisch umgesetzt (siehe Kap.2.4.3) [GLANZSTOFF, 2000].
- Die **VOEST ALPINE Stahl Linz** erzeugt 95 %ige Schwefelsäure aus H<sub>2</sub>S-hältigen Gasen, welche bei der Reinigung des Kokereigases anfallen. Die H<sub>2</sub>S-hältigen Gase werden in liegenden Öfen bei ca. 1.000 – 1.150 °C verbrannt, worauf die Verbrennungsgase unter Heißdampfgewinnung abgekühlt werden und das in den Verbrennungsgasen enthaltene Wasser kondensiert wird. Die Verbrennungsgase (ca. 2 Vol. % SO<sub>2</sub>) werden getrocknet und mit einem modifizierten Einzelkontaktverfahren mit 4 Katalysatorhorde (Cäsium-dotierter Katalysator in der letzten Horde) zu Schwefelsäure verarbeitet (siehe Kap. 2.4.1) [VAI, 1998].

## 2.3 Reinigung der Rohgase

Rohgase aus der Schwefelverbrennung und aus der Verbrennung von H<sub>2</sub>S-hältigen Gasen gelangen ohne weitere Gasreinigung in den Kontakturm.

SO<sub>2</sub>-hältige Rohgase, welche bei der Pyrit-Röstung, bei der pyrometallurgischen Nichteisenmetall-Gewinnung und bei der thermischen Spaltung von Abfallsäuren und Sulfaten anfallen, enthalten folgende Schadstoffe, welche vor der Weiterverarbeitung zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernt werden müssen, da sie sich andernfalls in der Schwefelsäure wieder finden oder sich am Katalysator anlagern und den Umsatz von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> beeinträchtigen.

- **Staub** entsteht bei der Pyritröstung und bei der NE-Metallgewinnung beim Abröstung von sulfidischen Erzen und bei Einschmelz- und Raffinationsprozessen.
- **Flüchtige Substanzen** wie **As, Se, Cd und Hg** sowie
- **Dämpfe flüchtiger Metalloxide und -chloride** werden bei der Abröstung von Pyrit oder sulfidischen Erzen freigesetzt.
- **Gasförmige Substanzen** wie z.B. **HCl, HF, CO und VOCs** entstehen bei der Spaltung von Abfallsäuren, beim Abrösten von Pyrit oder in der NE-Metallindustrie bei reduktiven Prozessen.

Abb. 2.2 zeigt ein vereinfachtes Flussdiagramm einer Gasreinigungsanlage für metallurgische Abgase. Zur Reinigung der Rohgase werden dabei folgende Verfahrensschritte durchgeführt:

- trockene Grob- und Feinstaubabscheidung (Cyclon und Heißgas E-Filter)
- nasse Gaswäsche (Venturiwäscher)
- Gaskühlung bzw. -trocknung
- nasse Feinstaubabscheidung mit nassen E-Filtern

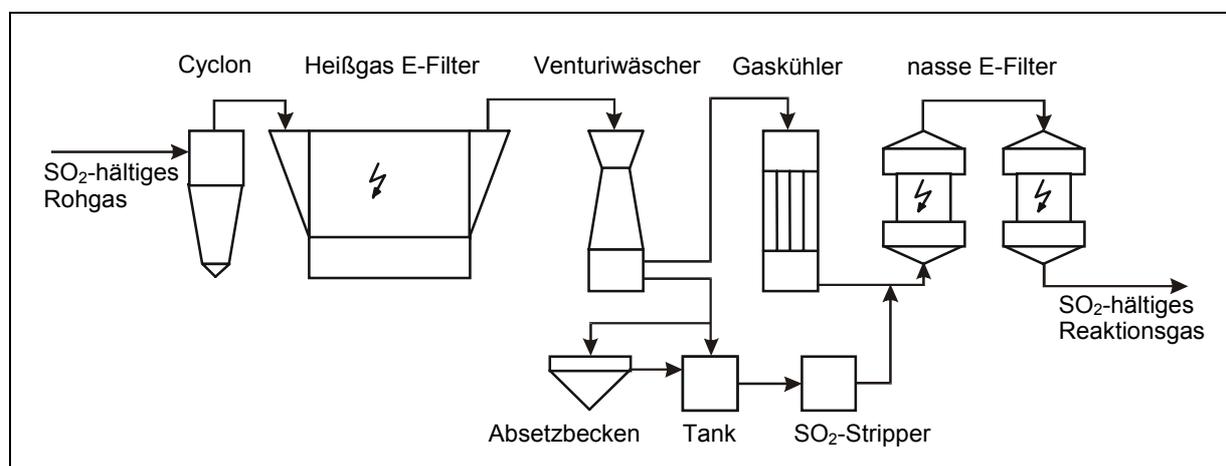


Abb. 2.2: Gasreinigungsanlage für metallurgische Abgase nach [MÜLLER 1994]

Die mit Staub beladenen Rohgase werden in einem Abhitzekeessel auf ca. 320 °C – 400 °C gekühlt und zur **trockenen Abscheidung von Grobstaub** durch einen Zyklon geleitet, wobei etwa 85 – 90 % des Staubes abgetrennt wird. Zur **trockenen Feinstaubabscheidung** dient ein Heißgas-Plattenelektrofilter, mit welchem ein Großteil des nach dem Zyklon im Gas verbliebenen Staubes abgeschieden wird. Der Staubgehalt nach der Grob- und Feinstaubabscheidung beträgt etwa 20 – 200 mg/Nm<sup>3</sup>. Der abgetrennte Filterstaub wird je nach Zusammensetzung in der NE-Metallindustrie weiter verarbeitet oder bei der Abröstung von Pyrit deponiert.

Nach der trockenen Entstaubung wird das Prozessgas durch **nasse Wäscher** geleitet, wobei als Waschlösung 50 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Kreis geführt wird.

In den Wäschern werden einerseits nach der Entstaubung im Prozessgas verbleibende Schadstoffe entfernt, andererseits kondensieren durch die Abkühlung auf 60 - 80 °C im Gas enthaltene flüchtige Stoffe, wie beispielsweise Selen, Arsen trioxid und Schwefelsäure, welche in der Folge wiederum in der Waschlösung gelöst werden. Leichtflüchtige Stoffe wie HCl und HF werden bei geringeren H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Konzentrationen in der Waschlösung abgeschieden.

In der Waschlösung enthaltene Feststoffe sedimentieren in Absetzkammern und werden als Schlämme abgezogen und deponiert. Da sich im Waschwasser enthaltene Stoffe mit der Zeit anreichern, wird ein Teil der Waschlösung laufend abgezogen und durch Wasser ersetzt. Die abgezogene Waschlösung wird zur Entfernung von gelöstem SO<sub>2</sub> gestrippt, neutralisiert und abgeleitet oder wiederaufbereitet.

Nach der nassen Wäsche weisen die Gase einen relativ hohen Feuchtigkeitsgehalt auf und werden zur **Trocknung der Rohgase** weiter gekühlt.

Bei Rohgasen mit einem hohen **Fluorgehalt** wird nach dem Gaskühler ein sogenannter Fluorturm installiert. Dieser Turm ist mit einem Material mit hohem Silicagehalt gepackt, wobei das Fluor mit dem Packungsmaterial reagiert.

Die verbleibenden festen und flüssigen Bestandteile im Rohgas werden in einer **nassen Feinstaubabscheidung** abgetrennt. Dazu dient in der Regel eine zweistufige **nasse E-Filtereinheit**, welche als Rohrfilter ausgeführt sind. Der Staubgehalt vor dem Kontakturm liegt unter 1 mg/Nm<sup>3</sup>.

**Kohlenwasserstoffe**, welche in Flotationsprozessen der Erzaufbereitung eingesetzt werden und bei der Metallgewinnung nicht verbrannt werden, werden zum Teil im Trockner der Schwefelsäureanlage reduziert und finden sich als kolloidaler Kohlenstoff in der Produktsäure wieder oder verbrennen im Kontakturm.

Leichtflüchtige **Quecksilberverbindungen** lassen sich mit der oben beschriebenen Verfahrensweise nicht abscheiden und finden sich in der Produktsäure wieder. Die Quecksilberabscheidung kann einerseits mit trockenen Verfahren erfolgen, wobei das Quecksilber mit einem selenhaltigen Filtermaterial reaktiv entfernt wird. Andererseits kann Quecksilber über nasse Waschverfahren mit einer Hg(II)Cl<sub>2</sub>-Waschlösung, in welche elementares Selen eingebracht wird, als Hg(I)Cl abgeschieden werden. Eine Verwertung der abgeschiedenen Quecksilbersalze ist derzeit nicht bekannt.

## 2.4 Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren

Die exotherme **Oxidation von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub>** wird nach dem Kontaktverfahren an einem Katalysator, welcher sich in vier bis fünf räumlich getrennten Horden in einem Kontakturm befindet, durchgeführt.



Bei der Herstellung von Schwefelsäure durch **trockene Verfahren**, bei welchen die SO<sub>2</sub>-haltigen Gase einen Feuchtigkeitsgehalt von < 100 mg/Nm<sup>3</sup> aufweisen, wird das gebildete SO<sub>3</sub> außerhalb des Kontakturmes in Absorbern absorbiert. Die SO<sub>3</sub>-haltigen Gase werden nach dem Kontakturm gekühlt und in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert. Es bildet sich Dischwefelsäure, welche mit Wasser monomerisiert. Nicht vollständig umgesetztes SO<sub>2</sub> wird lediglich in geringem Ausmaß absorbiert und über das Abgas emittiert.

Je nach Anzahl der Absorber unterscheidet man zwischen **Einfachkontaktverfahren**, bei welchen das gebildete  $\text{SO}_3$  erst nach der letzten Horde in einem Endabsorber absorbiert wird und **Doppelkontaktverfahren**, bei welchen das gebildete  $\text{SO}_3$  nach der zweiten oder dritten Katalysatorhorde in einem Zwischenabsorber und nach den daran anschließenden Horden in einem Endabsorber absorbiert wird.

Bei **nasskatalytischen Verfahren** gelangt Wasserdampf mit dem Rohgas z.B. aus der Verbrennung von  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigen Gasen in den Kontaktturm. Unmittelbar nach der Umsetzung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  wird im Kontaktturm Schwefelsäure gebildet, welche nach dem Kontaktturm in Kondensationstürmen kondensiert wird.

Die mit einem der in Kap.2.3 beschriebenen Verfahren erzeugten  $\text{SO}_2$ -haltigen Rohgasen werden mit einem überstöchiometrischen  **$\text{O}_2/\text{SO}_2$ -Verhältnis** in den Kontaktturm geleitet, wobei die  $\text{SO}_2$ -Rohgase zur Einstellung des  $\text{O}_2/\text{SO}_2$ -Verhältnisses gegebenenfalls mit Luft verdünnt werden. In der Regel arbeitet man mit  $\text{O}_2/\text{SO}_2$ -Verhältnissen von 1,1-1,3 bei Doppelkontaktanlagen und 1,7 bei Einzelkontaktanlagen, wobei der Sauerstoffüberschuss für die Aufrechterhaltung der Aktivität der Katalysatoren wesentlich ist.

Die im **Kontaktturm** räumlich voneinander getrennt angeordneten **Katalysatorhorden** werden von den  $\text{SO}_2$ -haltigen Gasen nacheinander durchströmt, wobei am Katalysator Schwefeldioxid mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxid oxidiert und Reaktionswärme frei wird. Zum Abführen dieser Reaktionswärme werden die Gase zwischen den einzelnen Katalysatorstufen mit Wärmetauscher bzw. Economiser auf die entsprechende Eintrittstemperatur der nächsten Katalysatorhorde gekühlt.

Als **Katalysatormaterialien** kommen derzeit ausschließlich Katalysatoren basierend auf  $\text{V}_2\text{O}_5$  zum Einsatz, welche die ursprünglich verwendeten teuren und gegen Katalysatorgifte anfälligen Platinkatalysatoren abgelöst haben. Neben der aktiven Komponente  $\text{V}_2\text{O}_5$  (4-9 w%) weisen die Katalysatoren auch Alkalisalze auf, welche als Promotoren wirken und etwa in der 2,5-3,5 fachen molaren Menge der V-Atome enthalten sind. Eine Erhöhung dieses Verhältnisses verschiebt die maximale Katalysatoraktivität zu niedrigeren Temperaturen. Als Gerüststoffe dienen Silikate in Form von Zeolithen, Diatomeenerde oder Silicagel.

Die exotherme Reaktion von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  wird thermodynamisch von niedrigen Temperaturen begünstigt, wobei jedoch für eine optimale Aktivität am Katalysator eine Mindesttemperatur in den Horden erforderlich ist. Gleichzeitig wird die maximale Einsatztemperatur durch die thermische Stabilität der Katalysatoren begrenzt, da die Struktur der Katalysatoren oberhalb einer Temperatur von ca.  $660^\circ\text{C}$  nachhaltig zerstört wird. Die **Einsatztemperaturen** herkömmlicher Katalysatoren auf  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Basis liegen bei etwa  $420\text{-}660^\circ\text{C}$ . Die einzelnen Horden sind jeweils so ausgelegt, dass sich die Gase auf eine Temperatur unterhalb der thermischen Stabilitätsgrenze der Katalysatoren erwärmen.

Um die Umsetzung thermodynamisch zu begünstigen, werden Katalysatoren eingesetzt, welche bereits bei geringeren Temperaturen eine optimale Aktivität aufweisen, womit insgesamt ein höherer Umsatz erreicht werden kann. Derartige Katalysatoren sind durch entsprechende Zusätze aktiviert, z.B. durch Dotierung mit Cäsium (siehe Kap. 3.2.2.1). Ein geringeres Temperaturniveau wird auch durch einen geringeren  $\text{SO}_2$ -Gehalt im Rohgas erreicht, wobei hier jedoch die energetische Situation der Schwefelsäureanlage mit zu berücksichtigen ist (siehe Kap. 3.2.2.1).

### 2.4.1 trockenes Kontaktverfahren ohne Zwischenabsorption „Einzelkontaktanlagen“

Eine **Einzelkontaktanlage** besteht im wesentlichen aus einem Kontaktturm, welcher aus vier räumlich getrennten in Serie geschalteten Katalysatorhorden aufgebaut ist und einem dem Kontaktturm nachgeschalteten Endabsorber. Die Rohgase werden mit einem  $O_2/SO_2$ -Verhältnis von etwa 1,7 in den Kontaktturm geleitet. Im Endabsorber wird das im Kontaktturm gebildete  $SO_3$  nach der letzten Horde in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert.

Mit Einzelkontaktanlagen lassen sich ohne weitere emissionsmindernde Maßnahmen Umsätze von etwa 97,5 % erreichen. Einzelkontaktverfahren werden lediglich für Rohgase mit niedrigen  $SO_2$ -Gehalten, welche nicht in Doppelkatalyseanlagen autotherm verarbeitet werden können, eingesetzt. Einzelkontaktanlagen ohne zusätzlichen Emissionsminderungsmaßnahmen entsprechen nicht dem Stand der Technik. Zur Reduktion der  $SO_2$ -Emissionen werden primäre Minderungsverfahren (Einsatz von Cs-dotiertem Katalysator) und sekundäre Verfahren (Wäscher) eingesetzt (Minderungsverfahren: siehe Kap. 3.2.2).

#### Referenzanlage:

- Die **VOEST ALPINE STAHL Linz** verwendet ein modifiziertes Einzelkontaktverfahren mit 4 Katalysatorhorden, um 95%ige Schwefelsäure aus  $H_2S$ -haltigen Gasen, welche bei der Reinigung des Kokereigases anfallen, herzustellen. In der vierten Horde einer vormals konventionellen Einzelkontaktanlage wird Cäsium-dotierter Katalysator eingesetzt, wobei vor dieser Horde zusätzlich getrocknete Oxidationsluft eingeblasen wird. Damit kann ein Emissionsgrenzwert von 150 kg  $SO_2/d$  und ein HWM von ca. 500 mg/ $Nm^3$  eingehalten werden. Eine technische Beschreibung der Anlage liefert [HUBER et al., 1996].

### 2.1.1 trockenes Kontaktverfahren mit Zwischenabsorption „Doppelkontaktverfahren“

Das Doppelkontaktverfahren ist eine Weiterentwicklung des Einzelkontaktverfahrens. Eine Doppelkontaktanlage besteht im wesentlichen aus einem Kontaktturm mit 4 oder 5 Horden, wobei nach der 2. oder 3. Horde ein Zwischenabsorber und nach der letzten Horde ein Endabsorber angeordnet ist.

Mit dem Zwischenabsorptionsschritt nach der 2. oder 3. Horde lassen sich gegenüber Einzelkontaktanlagen höhere Umsatzraten für die Umsetzung von  $SO_2$  zu  $SO_3$  und somit geringere  $SO_2$ -Emissionen erzielen. Mit der Entfernung von  $SO_3$  wird das Reaktionsgleichgewicht in den darauffolgende(n) Katalysatorhorden(n) zugunsten des Endproduktes verschoben. Ein wesentliches Kriterium für den Betrieb einer Doppelkontaktanlage ist eine autotherme Fahrweise, welche ab einem  $SO_2$ -Gehalt in den Reaktionsgasen von 4 % möglich ist.

Bei **Heißgasverfahren** gelangen die heißen  $SO_2$ -haltigen Gase nach einer Abkühlung in einem Abhitzekeessel mit einer Temperatur von ca. 400°C direkt in den Kontaktturm (z.B. die Gase aus einem Schwefelverbrennungssofen). Bei **Kaltgasverfahren** werden die Rohgase mit einer Temperatur von 50°C nach einer Gasreinigungsanlage vor dem Eintritt in den Kontaktturm auf etwa 400°C erhitzt, wobei hierzu die Abwärme des Kontaktturms genutzt wird (z.B. metallurgische Abgase). Abb.2.3 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer **Doppelkontaktanlage** mit vier Katalysatorhorden, bei welcher  $SO_2$  durch **Schwefelverbrennung** erzeugt wird (Heißgasverfahren).

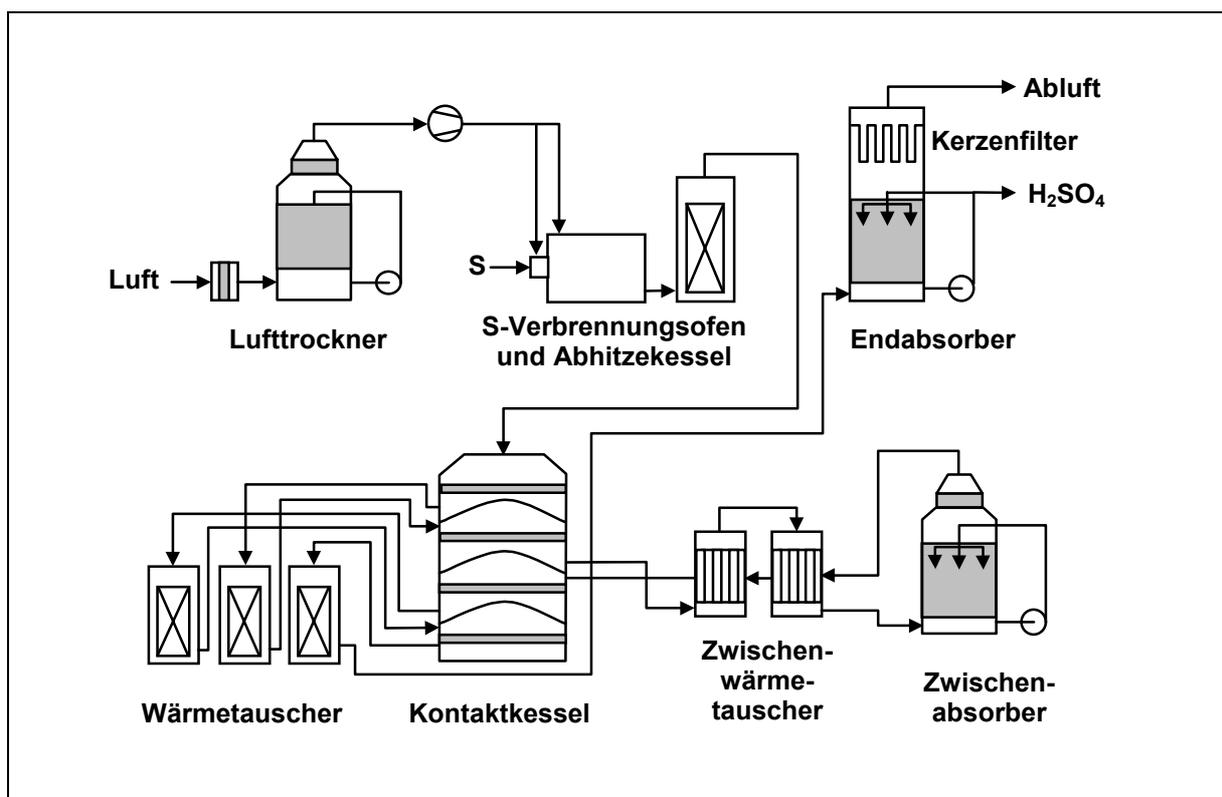


Abb. 2.3: schematischer Aufbau einer Doppelkontaktanlage

Die Verbrennungsgase gelangen in einen Abhitzekeessel und werden dort auf etwa 420-450°C gekühlt. Die SO<sub>2</sub>-haltigen Gase werden in einen Kontaktturm geleitet und in einer ersten Katalysatorhorde zu etwa 60% zu SO<sub>3</sub> umgesetzt wird. Nach der ersten Horde werden die Gase durch einen Wärmetauscher geleitet und auf die Eintrittstemperatur der zweiten Horde abgekühlt. Die Gase gelangen in der Folge in weitere Kontakthorden, wobei die jeweils freiwerdende Reaktionswärme wiederum über Wärmetauscher abgeführt wird.

Bei der in Abb. 2.3 dargestellten "3+1-Schaltung" wird das umgesetzte SO<sub>3</sub> nach der dritten Horde in einen Zwischenabsorber geleitet und in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> absorbiert. Die SO<sub>3</sub>-haltigen Gase werden vor dem Zwischenabsorber in einem Wärmetauscher im Gegenstrom mit den aus dem Zwischenabsorber austretenden Gasen gekühlt, wobei diese austretenden Gase wiederum auf die Eintrittstemperatur für die 4. Horde gebracht werden. Nach der letzten Horde werden die gekühlten Reaktionsgase in einen Endabsorber geleitet, wobei SO<sub>3</sub> in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert wird. Im Abgas befindliche Schwefelsäurenebel werden mit Kerzenfilter abgeschieden.

Die Zwischenabsorption kann statt nach der dritten Horde auch nach der zweiten Horde erfolgen (2+2 Schaltung). Werden fünf Horden eingesetzt, erfolgt die Zwischenabsorption in jedem Fall nach der dritten Horde.

Bei Einsatz von **Abgasen aus der NE-Metalproduktion** oder SO<sub>2</sub>-haltigen Gasen aus der **Abfallsäurespaltung** ist eine Gasreinigung erforderlich (siehe Kap. 2.3). Nach der Gasreinigung werden die SO<sub>2</sub>-haltigen Gase wiederum auf die Eintrittstemperatur des Kontaktturm gebracht, wofür die Abwärme der ersten, zweiten, vierten (und fünften) Horde verwendet wird (Kaltgasverfahren).

Ein weiteres Kriterium für den Einsatz von Abgasen aus der NE-Metalproduktion sind schwankende SO<sub>2</sub>-Gehalte sowie ungleichmäßige Mengenströme. Für die Verarbeitung von metall-

urgischen Abgasen muss eine Doppelkontakanlage einerseits für große Gasvolumen mit hohen  $\text{SO}_2$ -Gehalten, welche in regelmäßigen Intervallen z.B. beim Verblasen im Konverter anfallen, und andererseits für geringere Gasvolumen mit geringeren  $\text{SO}_2$ -Gehalten ausgelegt sein. Durch einen zeitlich versetzten Betrieb der Schmelz- bzw. Raffinationsaggregate können zeitliche Schwankungen der Gasvolumen bzw. der  $\text{SO}_2$ -Gehalte zumindest zum Teil ausgeglichen werden.

Mit Doppelkontakanlagen mit 4 Horden sind bei konstantem  $\text{SO}_2$ -Gehalt im Kontaktgas Umsatzraten von 99,8 % erreichbar. Bei Einsatz von Abgasen aus der NE-Metallproduktion sind Umsatzraten von 99,7 % erreichbar. Mit Doppelkontakanlagen mit 5 Horden ist bei konstanten und bei wechselnden Gasbedingungen ein Umsatzgrade von 99,9 % erreichbar.

#### Referenzanlagen:

- **Donau Chemie AG, Lenzing AG** (Basis Schwefelverbrennung; 4 Horden), siehe Kap. 4
- **Norddeutsche Affinerie AG** (Basis Kupfererzeugung; 5 Horden) [WINDHAGER, 1993]

Das **Druck-Doppelkontaktverfahren** auf Basis Schwefelverbrennung ist eine Verfahrensvariante des trockenen Doppelkontaktverfahrens. Dabei wird Schwefel mit vorgetrockneter Luft unter Druck bei 5 bar und  $1800^\circ\text{C}$  verbrannt. Nach der Umsetzung in einem Kontaktturm wird das Abgas erhitzt und entspannt, wobei ein Teil der Kompressionsenergie zurückgewonnen wird.

Mit diesem Verfahren sind Umsatzraten von 99,8% erreichbar, jedoch kommt es gegenüber einem Normaldruck-Verfahren durch die hohen Verbrennungstemperaturen zu erhöhten  $\text{NO}_x$ -Emissionen. Zudem wird für dieses mehr Energie (für die Komprimierung) benötigt. Es wurde eine Anlage in Frankreich in Betrieb genommen.

#### 2.4.2 Nasskatalyseverfahren

Nasskatalytische Verfahren werden zur Verarbeitung von feuchten  $\text{SO}_2$ -Rohgasen eingesetzt. Der in den  $\text{SO}_2$ -Rohgasen enthaltene Wasserdampf reagiert im Kontaktturm unmittelbar mit dem im Katalysatorbett entstehenden  $\text{SO}_3$  zu Schwefelsäuredampf. Nach dem Kontaktturm werden die Gase in einen Kondensationsturm geleitet, in welchem Schwefelsäure im Kreislauf geführt wird. Im Kondensationsturm kondensiert der gebildete Schwefelsäuredampf, wobei zudem das restliche  $\text{SO}_3$  in der Schwefelsäure absorbiert wird. Die entstehende Kondensations- und Absorptionswärme wird durch Kühlung der im Kreis geführten Schwefelsäure abgeführt. Ein Teil der zirkulierenden Säure wird als Produkt abgezogen. Mit nasskatalytischen Verfahren lässt sich  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zu einer Konzentration von 78 % herstellen. Die erreichbaren Umsatzraten konventioneller nasskatalytischer Verfahren liegen bei 98-98,5% [SULPHUR 1991; CEC, 1990]. Neben geringeren Umsatzraten werden zudem erhebliche Mengen an Säurenebel gebildet, welche nur schwer wieder abgeschieden werden können.

Höhere Säurekonzentrationen lassen sich auch bei geringen  $\text{SO}_2$ -Rohgasgehalten durch eine Kondensation bei höheren Temperaturen erreichen. Ein Problem stellt dabei jedoch die hohe Beladung der Abluft mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosolen dar. **Verfahrensvarianten** der Nasskatalyse zielen daher auf die Herstellung von hochprozentiger Säure und andererseits auf die Vermeidung der Bildung von Schwefelsäurenebel ab und unterscheiden sich in der Verfahrensweise der Kondensation der gebildeten Säure.

**Referenzanlage:**

- Die **Glanzstoff Austria GmbH** erzeugt Schwefelsäure aus  $\text{H}_2\text{S}$ - und  $\text{CS}_2$ -haltiger Abluft aus der Viskoseherstellung. Unmittelbar nach der katalytischen Umsetzung der schwefelhaltigen Gase an einem Edelmetallkatalysator (siehe Kap. 2.2.5) werden die  $\text{SO}_2$ -haltigen Gase (ca. 0,3 Vol. %  $\text{SO}_2$ ) im gleichen Reaktor an einem  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Katalysator nasskatalytisch umgesetzt, wobei ein Umsatzgrad von 99 % (Katalysatormenge 20 t) erreicht wird. Aufgrund des geringen  $\text{SO}_2$ -Gehaltes ist lediglich eine Katalysatorhorde für die Umsetzung vorgesehen. Durch anschließende Kondensation wird 88 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebildet. Durch die relativ hohe Temperatur bei der Kondensation ( $180^\circ\text{C}$ ) weist der Abluftstrom erhebliche Konzentrationen an Schwefelsäureaerosolen auf. Zur Abscheidung dieser Schwefelsäureaerosole wird nach der Kondensation ein Nasselektrofilter eingesetzt. Die im Elektrofilter abgeschiedene Schwefelsäure (ca. 30 %ig) wird im Schwefelsäurekondensator wiedereingesetzt.  $\text{SO}_2$ -Emissionen von 120 mg werden erreicht. Die  $\text{SO}_3$ - bzw. ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ -) Konzentration in der Abluft wurde unterhalb der Nachweisgrenze angegeben. [GLANZSTOFF, 2000].

Der **Concat-Process** zielt auf die Herstellung von hochprozentiger Säure auch aus Gasen mit geringen  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen ab. Die Kondensation der gebildeten Säure erfolgt in zwei Stufen. Die erste Stufe besteht aus einem Heißkondensations-Venturi-Kondensator, in welchem der Hauptteil der Schwefelsäure aus der Gasphase auskondensiert wird und Schwefelsäure mit einer Konzentration bis zu 93% gewonnen werden kann. In der zweiten Stufe werden die Gase einem Kondensationsturm zugeführt, wobei 70 – 80% Schwefelsäure erzeugt wird. Nach Herstellerangaben liegen die  $\text{SO}_2$ -Endgasgehalte unter 200 ppm und die- $\text{SO}_3$  Emissionen unter  $70 \text{ mg/Nm}^3$  [LURGI, 1994].

Das **Topsøe WSA Verfahren** zielt auf die Vermeidung der Bildung von Schwefelsäurenebel ab. Die Gase werden nach der Umsetzung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  in einem Fallfilmverdampfer mit Glasrohren kondensiert, wobei durch eine genaue Kontrolle der Temperatur im Kondensator die Entstehung von Schwefelsäurenebel verhindert werden kann. Umsatzraten bis 99,3 % sind erreichbar [BENDIXEN & HANSEN, 1996].

**2.1.2 kombiniertes Nass-/Trockenkatalyseverfahren mit Zwischenabsorption**

Das kombinierte Nass-/Trockenkatalyseverfahren ist eine Weiterentwicklung des Nasskatalyseverfahrens und wird hauptsächlich für die Aufarbeitung von  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigen Gasen eingesetzt. Bei geringen  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalten, werden die Abgase in der Regel zusammen mit elementarem Schwefel verbrannt. Die  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigen Gase weisen zum Teil bereits nach der Aufarbeitung erhebliche Feuchtigkeitsgehalte auf, zum Teil entstehen bei der Verbrennung größere Mengen an Wasser, welches in den Verbrennungsgasen in der Dampfphase vorliegt.

Die heißen und feuchten Verbrennungsgase werden in einem Abhitzeessel auf etwa  $400^\circ\text{C}$  gekühlt und direkt dem Kontaktturm zugeführt. Dabei reagiert der in den Gasen enthaltene Wasserdampf mit dem im Katalysatorbett entstehenden  $\text{SO}_3$  unmittelbar zu Schwefelsäure.

Im Gegensatz zum Nasskatalyseverfahren folgt nach der zweiten oder dritten Katalysatorhorde ein Zwischenabsorptionsschritt, wobei die gebildete Schwefelsäure absorbiert wird. Nicht absorbierte Schwefelsäurenebel werden mit Kerzenfiltern abgeschieden. Nach dem Zwischenabsorptionsschritt werden die Gase in der Folge in die anschließenden Horden geleitet, welche entsprechend einem Trockenkontaktverfahren  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$  umsetzen. In einem Endabsorber wird das gebildete  $\text{SO}_3$  in Schwefelsäure absorbiert.

Bei kombinierten Nass-/Trockenkatalyseverfahren werden gleiche Katalysatormaterialien wie bei einer konventionellen Doppelkontakanlage eingesetzt. Das Temperaturniveau in der Anlage muss über dem Taupunkt der Schwefelsäure liegen, um Korrosionen zu vermeiden. Mit diesem Verfahren sind Umsatzraten von 99,8 % erreichbar.

**Referenz Anlagen: LENZING AG** (siehe Kapitel 4).

## 2.5 Herstellung von Schwefelsäure mit regenerativen Abgasreinigungsverfahren aus Abgasen schwefelhaltiger fossiler Energieträger

Abgase schwefelhaltiger fossiler Energieträger weisen in der Regel geringere  $\text{SO}_2$ -Gehalte als die in Kap.2.2 beschriebenen Rohgase auf. Aufgrund der überaus großen Abgasmengen beispielsweise bei der Verbrennung in kalorischen Kraftwerken ist jedoch auch die Herstellung von Schwefelsäure aus diesen Abgasen möglich.

Mit regenerativen Abgasreinigungsverfahren wird einerseits direkt Schwefelsäure erzeugt (Desonox-Verfahren, SNOX) oder das aus dem Rauchgas entfernte  $\text{SO}_2$  in konzentrierter Form wieder abgegeben (Wellman-Lord, Bergbau-Forschungs-Verfahren).

Das **SNOX<sup>TM</sup> Verfahren** der Fa. Haldor Topsøe bzw. das **Desonox Verfahren** der Fa. LURGI sind Verfahren zur gleichzeitigen Abscheidung von  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_2$  aus Rauchgasen von kalorischen Verbrennungsanlagen.

Die Verfahren arbeiten nach dem Prinzip der Kombination eines SCR-Reaktors mit einem katalytischen Reaktor zur  $\text{SO}_2$ -Umsetzung. Die Verfahren unterscheiden sich lediglich in der unterschiedlichen Anordnung der einzelnen Aggregate. Abb. 2.4 zeigt die Anordnung nach dem SNOX<sup>TM</sup> Verfahren.

Die Rauchgase werden entstaubt und in einem SCR-Reaktor entstickt, wobei eine  $\text{NO}_x$ -Minderung um 97 % erreichbar ist. Für die anschließende Umsetzung im  $\text{SO}_2$ -Konverter müssen die Gase wieder erhitzt werden. Der  $\text{SO}_2$ -Konverter arbeitet als Nasskatalyseeinheit, wobei das entstehende  $\text{SO}_3$  mit dem Feuchtegehalt der Gase zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  umgesetzt wird, welche im anschließenden WSA-Kondensator kondensiert. Die Konzentration der gebildeten Schwefelsäure beträgt etwa 70%. Die Abscheideleistung für  $\text{SO}_2$  wird mit 95 % angegeben [HALDOR TOPSØE, 1998].

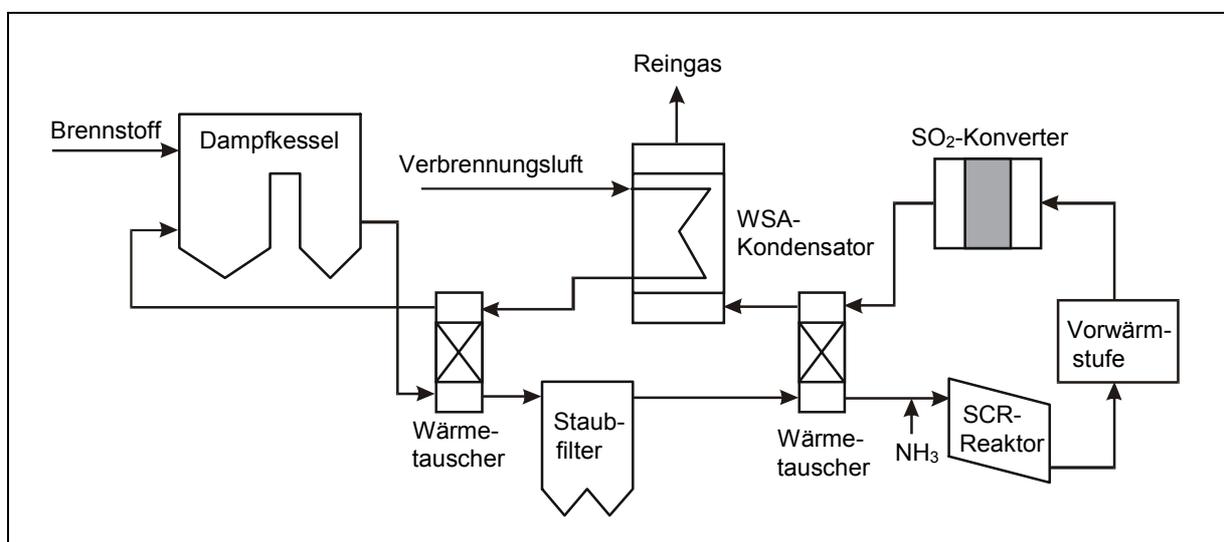


Abb. 2.4: SNOX<sup>TM</sup> Verfahren zur Minderung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  Emissionen [HALDOR TOPSØE, 1994]

Beim **Wellman-Lord-Verfahren** werden nach der Entstaubung der Rauchgase verbleibender Flugstaub sowie die sauren Schadstoffe  $\text{SO}_3$  und Halogenide in einem Vorwäscher abgeschieden.  $\text{SO}_2$  wird in der Vorwäsche nicht abgetrennt und gelangt in einen Absorberturm, wo es in einer  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Kreislaufsuspension unter Bildung von  $\text{NaHSO}_3$  absorbiert wird. Ein Teil der Kreislaufsuspension reagiert mit im Rauchgas enthaltenem Sauerstoff zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , welches laufend aus der Kreislaufsuspension entfernt wird und in der chemischen Industrie verwertet werden kann. Verbrauchte Kreislaufsuspension wird laufend mit  $\text{NaOH}$  erneuert.

Aus der beladenen Kreislaufsuspension wird  $\text{SO}_2$  unter Unterdruck desorbiert, wobei aus  $\text{NaHSO}_3$  wiederum  $\text{NaSO}_3$  gebildet wird, welches dem Absorberturm rückgeführt wird. Das  $\text{SO}_2$ -haltige Reichgas kann nach der Entfernung von Wasser zu Schwefelsäure weiterverarbeitet werden. Das relativ komplexe Wellman-Lord-Verfahren erfordert einen hohen Wartungsbedarf und eine intensive Prozesskontrolle und wird bis zu einem S-Gehalt im Brennstoff von 3% eingesetzt. Ein  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrad von 97% ist erreichbar [RENTZ et al., 1998]. Es wurden bis jetzt zwei Anlagen gebaut.

Beim **Bergbau-Forschung-Verfahren (BF-Verfahren)** werden die entstaubten Abgase durch einen Wanderbett-Reaktor geleitet, welcher Aktivkohle enthält.  $\text{SO}_2$  wird von der Aktivkohle zu 80–95% adsorbiert, wobei auch restlicher Flugstaub und andere Schadstoffe wie z.B. Halogene und Schwermetalle aus Abgasstrom entfernt werden. Schwefeldioxid wird durch vorhandenen Sauerstoff und Feuchtigkeit zu Schwefeltrioxid oxidiert und in Säure umgewandelt. Die beladene Aktivkohle wird in einem Regenerator kontinuierlich auf 350°C bis 450°C erhitzt, wobei die adsorbierte Schwefelsäure in Wasser und  $\text{SO}_3$  gespalten und  $\text{SO}_3$  durch die Aktivkohle wiederum zu  $\text{SO}_2$  reduziert wird. Das  $\text{SO}_2$ -haltige Reichgas aus dem Regenerator enthält Schadstoffen, wie Halogenide, Aktivkoksstaub, As, Hg, Se und  $\text{NH}_3$ , welche in nachgeschalteten Wäschern entfernt werden. Es wurden bis jetzt zwei Anlagen gebaut, welche jedoch aufgrund von Schwierigkeiten beim Betrieb wiederum stillgelegt wurden.

## **2.6 Einsatz der Schwefelsäureherstellungsverfahren in Abhängigkeit der Rohgaszusammensetzung**

Der Einsatz der verschiedenen weiter oben angeführten Kontaktverfahren in Abhängigkeit der  $\text{SO}_2$ -Gehalte der Rohgase, des zeitlichen Verlaufes des  $\text{SO}_2$ -Gehaltes und der Feuchte ist in Tab. 2.4 angeführt. In dieser Tabelle sind zudem  $\text{SO}_2$ -Gehalte im Rohgas bzw. nach einer Verdünnung angegeben. Zeitliche Schwankungen der  $\text{SO}_2$  Gehalte sind insbesondere bei diskontinuierlichen Prozessen von Bedeutung.

Tab. 2.4: Einsatz von Schwefelsäureherstellungsverfahren in Abhängigkeit der Rohgaszusammensetzung

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

## 2.7 Energie

Sowohl die Verbrennung von Schwefel bzw. die Abröstung von schwefelhaltigen Erzen als auch die Umsetzung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  sowie die Absorption von  $\text{SO}_3$  in Schwefelsäure sind exotherme Reaktionen, bei welchen thermische Energie frei wird bzw. abgeführt werden muss.

Ein wesentliches Kriterium für den Betrieb einer Kontaktanlage ist ihre autotherme Fahrweise. Die untere Grenze für eine autotherme Fahrweise bei modernen **Doppelkontaktanlagen** liegt bei etwa 4%  $\text{SO}_2$  im Prozessgas. Bei **Einzelkontaktanlagen** entfällt der mit Wärmeverlust verbundenen Zwischenabsorptionsschritt, weshalb bei Einzelkontaktanlagen Rohgase mit einem geringeren  $\text{SO}_2$ -Gehalt eingesetzt werden können.

### 2.7.1 Energie beim Doppelkontaktverfahren auf Basis Verbrennung von Schwefel bzw. schwefelhaltigen Gasen

Abb. 2.5 zeigt ein Energieflussdiagramm einer Doppelkontaktanlage auf Basis Schwefelverbrennung mit einem  $\text{SO}_2$ -Gehalt im Rohgas von 11% und einer Kapazität von 1.000 t  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /d. Dabei wird dem Prozess Energie einerseits in Form der chemisch gebundenen Energie der Schwefels und andererseits in Form von elektrischer Energie für das Gebläse (a) zugeführt.

Die Prozessabwärme wird als Hochdruckdampf in erster Linie bei der Abkühlung der Verbrennungsgase des Schwefels nach dem Verbrennungsofen (b) über einen Abhitzekegel (c) sowie bei der Abkühlung der aus den Katalysatorhornden (d), (f) und (k) austretenden Reaktionsgase in einem Dampfüberhitzer (e) einem Wärmetauscher (g) bzw. einem Economiser (l) rückgewonnen. Ein Teil der in der dritten Katalysatorhorde (h) freiwerdenden Abwärme wird dem Reaktionsgas nach dem Zwischenabsorber (j) über einen Wärmetauscher (i) rückgeführt.

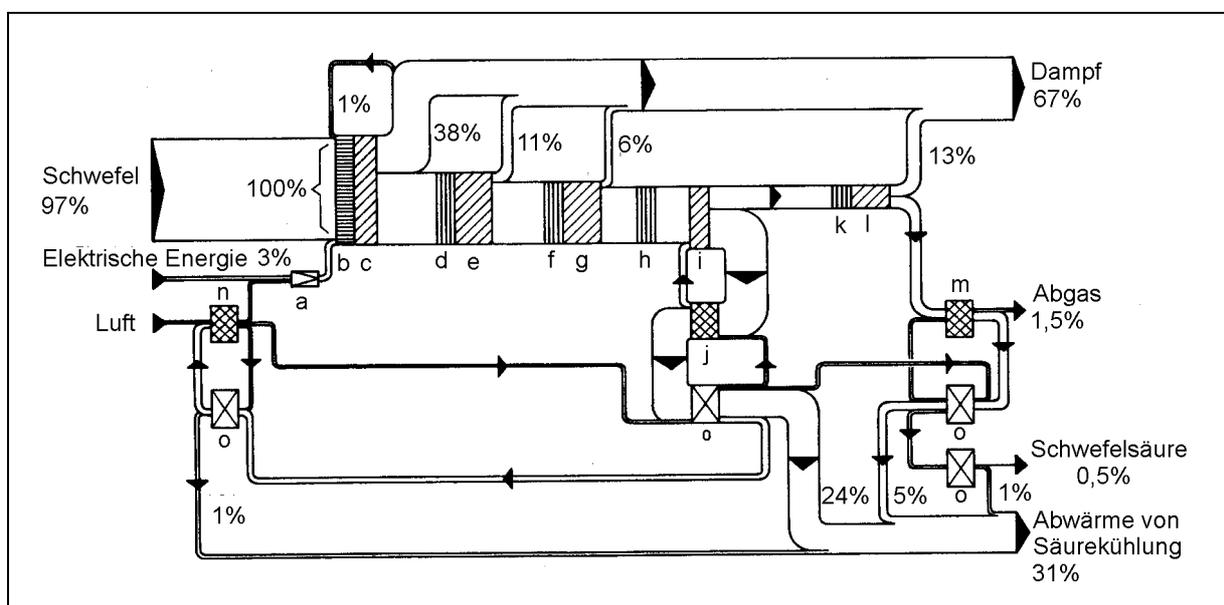


Abb. 2.5: Energieflussdiagramm einer Doppelkontaktanlage auf Basis Schwefelverbrennung (1000t  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /d, 11%  $\text{SO}_2$ -Gas); nach [MÜLLER, 1994]

Insgesamt beträgt die Rückgewinnung der Prozessabwärme als Hochdruckdampf bis zu etwa 67 %. Etwa 30 – 40 % der Prozessabwärme, und zwar die im Zwischenabsorber (n), im Endabsorber (o) und bei der Gastrocknung (m) freiwerdende Energie stehen über Säurekühler als Abwärme mit einer Temperaturniveau zwischen 85 und 120 °C zur Verfügung. Eine Nut-

zung dieser Abwärme ist möglich. Der Rest der eingesetzten Energie geht durch Wärmeverluste, sowie über das Abgas und über die Produktsäure verloren.

In Tab.2.5 ist die Energiebilanz einer Doppelkatalyseanlage auf Basis Schwefelverbrennung angegeben. Die Wärmeleistung einer 1.000 t/d Anlage ist dabei mit etwa 66 MW angegeben [PINCOVSCHI & BELCU, 1996].

Tab.2.5: Energiebilanz der wesentlichen Prozessschritte einer Doppelkatalyseanlage auf der Basis Schwefelverbrennung (1.000t/d 100% $H_2SO_4$ ) nach [PINCOVSCHI & BELCU, 1996]

Verfahrensschritt	[GJ/h]	[GJ/t 100% $H_2SO_4$ ]	[%]
Schwefelverbrennung	126,4	3,0	53,3
katalytische Umwandlung	41,9	1,0	17,7
Absorption von $SO_3$	58,2	1,4	24,5
Verdünnung der Produktsäure	5,4	0,1	2,3
Kondensationswärme Trockenturm	5,4	0,1	2,3
Kompressionsenergie	+ 6,7		
Wärmeverluste	7,1		
<b>Prozessabwärme</b>	<b>236,9</b>	<b>5,7</b>	<b>100</b>
<b>Energiebereitstellung:</b>			
Heißdampfproduktion	130-142	3,1-3,4	55-60
Säurekühlsystem	89-101	2,1-2,4	37,5-42,5
Abgas	4,6	0,11	2,0
Produktsäure	1,3	0,03	0,5

Eine effizient Energie- bzw. Abwärmenutzung ist möglich:

- Mit einem Einsatz von Venturi-Gleichstromabsorbern als Zwischenabsorber kann die Säure- und die Gasaustrittstemperatur erhöht und Wärmeverluste verringert werden [MÜLLER, 1994].
- Bei einer österreichischen Schwefelsäureanlage wird die fühlbare Säurewärme aus dem Säurekreis (Säurekühler) durch Bereitstellung von Warmwasser zur Trocknung von Gipsplatten genutzt [DONAUCHEMIE, 1998]. In Betrieben, bei welchen gleichzeitig eine Herstellung von Phosphorsäure oder Düngemittel erfolgt, ist eine Aufkonzentrierung oder Trocknung von Produkten möglich.
- Erzeugung von Niederdruckdampf durch Abwärmenutzung der Säure nach dem Zwischenabsorber [PURICELLI & SHAFER, 1991], [LURGI, 1997].

Durch eine Nutzung der Säureabwärme ist ein thermischer Gesamtwirkungsgrad von insgesamt 85-90% erreichbar. Mit modernsten Schwefelsäureanlagen ist eine Energiegewinnung von etwa 6 GJ/ t  $H_2SO_4$  erreichbar [KONGSHAUG, 1998].

Neben der thermischen Energie, welche bei der Schwefelsäureherstellung mit der chemisch gebundenen Energie des Einsatzstoffes in den Prozess eingebracht wird, wird für den Gas-transport Kompressionsenergie in Form von elektrischer Energie für das Gebläse benötigt. Diese für das Gebläse benötigte elektrische Energie, welche einen großen Anteil des elektrischen Energiebedarfs einer Schwefelsäureanlage ausmacht, liegt in Abhängigkeit vom Rohgasgehalt im Bereich von 35-50 kWh/t  $H_2SO_4$  und steigt mit abnehmenden  $SO_2$ -Gehalt im Rohgas.

## 2.7.2 Energie beim Doppelkontaktverfahren bei Einsatz von Rohgasen aus metallurgischen Prozessen zur NE-Metallgewinnung oder aus der Pyritabröstung

Bei der Herstellung von Schwefelsäure aus Abgasen der NE-Metallproduktion werden die kalten Rohgase nach der Reinigung auf die Reaktionstemperatur des Katalysators gebracht (Kaltgasverfahren), wofür die im Kontaktturm freiwerdende Energie genutzt wird.

Abb. 2.6 zeigt ein Energieflussdiagramm einer Doppelkatalyse-Schwefelsäure-Anlage auf Basis metallurgischer Röstgase mit einem  $\text{SO}_2$ -Gehalt im Rohgas von 8,5% und einer Kapazität von 1.000 t  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /d. Dabei wird dem Prozess Energie einerseits in Form der chemisch gebundenen Energie der Röstgase und andererseits in Form von elektrischer Energie für das Gebläse (b) zugeführt.

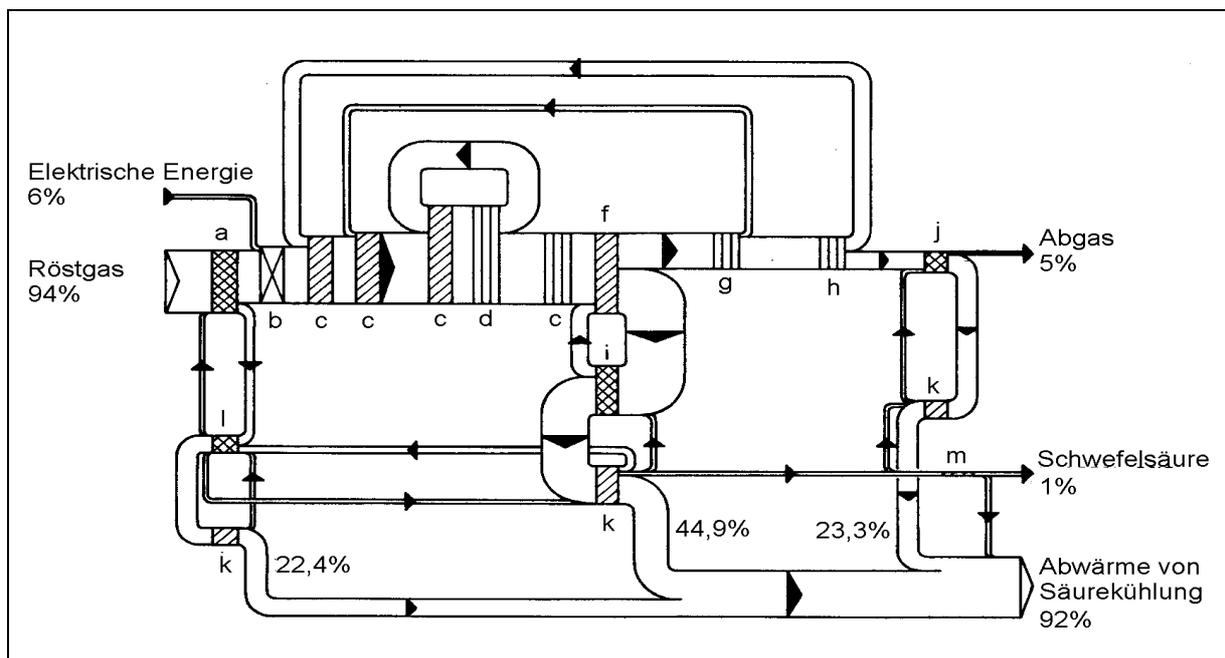


Abb. 2.6: Energieflussdiagramm einer Doppelkatalyseanlage auf Basis metallurgischer Abgase (1000t  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /d; 8,5%  $\text{SO}_2$ -Gas); nach [MÜLLER, 1994]

Die  $\text{SO}_2$ -Rohgase werden nach dem Trockner (a) über Wärmetauscher (c) mit der in den Katalysatorhorden (d), (g) und (h) freiwerdenden Abwärme erwärmt. Dem Trockner (a) wird über einen Säuretank (l) Schwefelsäure zugeführt. Ein Teil der in der zweiten Katalysatorhorde (e) freiwerdende Abwärme wird dem Reaktionsgas nach dem Zwischenabsorber (i) über einen Wärmetauscher (f) rückgeführt.

Etwa 92 % der Prozessabwärme fällt als Abwärme bei der Säurekühlung an. Diese Energie fällt bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen (120–180 °C) an. Bei einer Kupferschmelzhütte mit einer Kapazität von 100.000 t/a entspricht diese Energie ca. 100 GJ/h. Eine Nutzung dieser Energie zur Trocknung oder Aufkonzentrierung von anderen Produkten oder durch Erzeugung von Niederdruckdampf ist möglich [SEITZ & SCHULTE, 1985].

Hochdruckdampf werden bei der Schwefelsäureherstellung aus der Pyritröstung bzw. aus Abgasen der NE-Metallproduktion bei Röst-, Schmelz- oder Raffinationsprozessen der schwefelhaltigen Erze bzw. des Pyrit erzeugt. So wird beispielsweise bei der Abröstung von Zinkblende pro t Einsatzmaterial ca. 0,6-1 t Dampf bei 40 bar/400 °C gewonnen [MÜLLER, 1994]. Bei der Röstreaktion von Pyrit mit Luft wird ca. 13 GJ/t Pyrit Energie frei.

### 2.7.3 Energieeinsatz bei der Aufarbeitung von Abfallsäuren und Metallsulfaten

Die Spaltung von Abfallsäuren und Metallsulfaten zu  $\text{SO}_2$  ist im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verfahren ein endothermer Prozess. Bei diesen energieintensiven Prozessen spielen die Energiekosten eine bedeutende Rolle.

Der für die Aufarbeitung von **Abfallsäuren** erforderliche Energieeinsatz steigt mit der Verdünnung der Säure, da im Zersetzungsofen große Mengen an Wasser verdampft werden müssen. Aus energetischer Sicht ist es daher günstig, verunreinigte und verdünnte Säure auf ca. 60-75 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorzukonzentrieren. In Tab. 2.6 sind die Energiebilanzen für die Aufarbeitung einer 20 %igen Abfallschwefelsäure für die Vorkonzentrierung mit einer der Säure und anschließend einerseits für eine Hochkonzentrierung und andererseits für eine Säurespaltung angegeben.

Tab. 2.6: Energiebedarf für die Aufarbeitung einer Abfallsäure mit 20 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
[J.Schulze; M.Homann, 1986]

Aufbereitungsverfahren	Wärmebedarf GJ/t $\text{H}_2\text{SO}_4$	
	Hochkonzentrierung	Säurespaltung
zweistufige Vorkonzentrierung auf 70% $\text{H}_2\text{SO}_4$	ca.7,5	ca. 7,5
Hochkonzentrierung von 70% auf 96% $\text{H}_2\text{SO}_4$ mit oxidativer Reinigung	ca.3,0	
Säurespaltung bei 1000°C mit indirekter Beheizung		ca. 10,2
Wärmerückgewinnung		ca. - 4,5
<b>gesamter Energiebedarf</b>	<b>ca.10,5</b>	<b>ca. 13,2</b>

Der für eine Spaltung von **Abfallgips** benötigte Energiebedarf liegt für die Herstellung von 1t  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 1t Zement je nach Einsatzmaterial zwischen 6,4 GJ für Anhydrit und 13,8 GJ für Phosphorgips, wobei ein großer Teil der Energie für die Abtrennung von Kristallwasser und Feuchtigkeit aufgewendet werden muss. Mit dem Einsatz eines Gegenstromwärmetauschers vor dem Drehrohrföfen kann das Ofenmehl durch die heißen Ofenabgase vorgewärmt werden, womit eine Senkung des Wärmebedarfs um 20 % möglich ist [FLEISCHER et al. 1995].

### 2.7.4 Energieeinsatz bei Herstellung von Schwefelsäure mit regenerativen Abgasreinigungsverfahren aus Abgasen schwefelhaltiger fossiler Energieträger

Ein großer Teil des Energiebedarfs für das **DESONOX bzw. SNOX-Verfahren** wird für das Wiederaufheizen der Gase nach der Entstaubung bzw. vor dem  $\text{SO}_2$ -Konverter benötigt. Der Energiebedarf für das DESONOX-Verfahren zur Reinigung der Rauchgase eines Kraftwerkes wird mit 1-2% der gewonnenen elektrischen Energie angegeben [RENTZ, 1998].

Der Energiebedarf des **Wellman-Lord-Verfahrens** zur Reinigung der Rauchgase eines Kraftwerkes beträgt etwa 3% der gewonnenen elektrischen Energie [RENTZ, 1998].

Beim **Bergbau-Forschung-Verfahren (BF-Verfahren)** wird ein wesentlicher Teil des Energiebedarfs für das Aufheizen der mit Schadstoffen beladenen Aktivkohle zur Regenerierung benötigt. Der Energiebedarf für das BF-Verfahren zur Reinigung der Rauchgase eines Kraftwerkes wird mit 1,2-1,8% der gewonnenen elektrischen Energie angegeben [RENTZ, 1998].

## 2.8 Produkte

Bei der Schwefelsäureherstellung durch Schwefelverbrennung werden etwa 3 t Schwefelsäure/t Schwefel erzeugt. Bei der Herstellung von Kupfer fällt etwa 1,1 t Schwefelsäure (96 %ig) pro t Elektrolytkupfer an [FLEISCHER, 1995].

Die Reinheit der Schwefelsäure hängt insbesondere bei der Herstellung aus Abgasen der NE-Metallproduktion bzw. sulfathaltigen Abfall- und Reststoffen von der Vorreinigung der SO<sub>2</sub>-haltigen Reaktionsgase ab. Bei der Vorreinigung nicht abgetrennte Schadstoffe finden sich zumindest teilweise in der Produktsäure wieder.

Mit **trockenen und kombinierten nass/trockenen Verfahren** kann hochkonzentrierte Schwefelsäure (98,5%) und auch Oleum hergestellt werden. Für die **Herstellung von Oleum**, einer rauchenden Schwefelsäure mit Gehalten von 20 – 35 % freiem SO<sub>3</sub>, wird in einem eigenen Oleumturm das SO<sub>3</sub> reiche Gas in Oleum absorbiert. Die Türme sind mit den Absorbern zur Schwefelsäureherstellung vergleichbar und sind vor dem Zwischenabsorber oder dem Endabsorber einer Doppelkontakanlage angeordnet.

Mit **nasskatalytischen Verfahren** ist eine Schwefelsäurekonzentration bis lediglich etwa 78 % herstellbar, weshalb diese Verfahren an Bedeutung verloren haben. Modifizierte Kondensatoren (WSA), welche eine Kondensation bei höheren Temperaturen ermöglichen, erlauben auch hier die Herstellung einer höher konzentrierten Säure (bis 93 %).

### 3 SPEZIFISCHE UMWELTAUSWIRKUNGEN

Im Zusammenhang mit der Herstellung von Schwefelsäure sollen in der Folge nicht nur Emissionen des Kontaktverfahrens, sondern auch Emissionen der grundsätzlich verschiedenen Verfahrensweisen zur Herstellung von SO<sub>2</sub>-haltigen Reaktionsgasen betrachtet werden. So sind neben Schadstoffen aus dem Kontaktverfahren auch Stoffe aus der Verbrennung bzw. Abröstung der Einsatzmaterialien, aus der Verwertung von sulfathaltigen Rest- bzw. Abfallstoffen und aus den verschiedenen SO<sub>2</sub>-Emissionsminderungsverfahren, bei welchen SO<sub>2</sub>-haltige Gase zur Herstellung von Schwefelsäure entstehen, von Bedeutung.

#### 3.1 Abfälle und Reststoffe

##### 3.1.1 Rückstände bei der Produktion eines SO<sub>2</sub>-haltigen Rohgases

Bei der Verbrennung von aschereichem **Schwefel** kann Asche in den Kontakturm gelangen und sich an den ersten Katalysatorhorden ablagern. Um bei Schwefelsorten mit hohem Aschegehalt eine Verschmutzung des Katalysators zu vermeiden, wird der flüssige Schwefel heiß filtriert. Der **Filterrückstand** enthält 60-70 % Schwefel und wird in Wirbelschichtöfen zur Pyritröstung weiterbehandelt.

Bei der Abröstung von **Pyrit** fallen pro t Einsatzmaterial ca. 0,7 t **Abbrand** an. Dieser Abbrand enthält Schwermetalle wie Kupfer, Zink, Blei, Cadmium und Arsen und wird in der Regel deponiert. Bei einem Arsen-Gehalten unter 0,05 % kann der Abbrand nach Abtrennung der Begleitmetalle in der Eisen- oder gegebenenfalls bei höheren Gehalten an Cu oder Zn auch in der NE-Metallindustrie weiterverarbeitet werden. Zur Aufarbeitung des Abbrandes können die Begleitmetalle durch chlorierendes Rösten und anschließendes Laugen abgetrennt werden, wobei diese Verfahren jedoch aufwendig, unter Umweltschutzgesichtspunkten schwierig zu betreiben und derzeit kaum im Einsatz sind [FLEISCHER et al, 1995].

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

##### 3.1.2 Filterstäube und Rückstände aus der Gasreinigung vor dem Kontakturm

Bei der Abröstung von Pyrit sowie bei der Herstellung von NE-Metallen aus sulfidischen Erzen durch pyrometallurgische Prozesse fallen in der Regel Flugstäube an, welche bei der Gasreinigung der metallurgischen Abgase vor der Kontaktanlage abgetrennt werden.

Die Filterstäube bei der **Pyritabröstung**, welche zum Teil mit Arsen oder Thallium angereichert sind, werden deponiert.

Bei **metallurgischen Prozessen** abgetrennte Filterstäube, welche aus Oxiden der jeweils abgetrennten Begleitmetalle bestehen bzw. hohe Gehalte an NE-Metall aufweisen, werden in der NE-Metallindustrie verwertet oder deponiert.

In den Rohgasen enthaltene **Quecksilberverbindungen** werden entweder durch reaktive Filter oder durch nasse Verfahren mit elementarem Selen als Hg(I)Cl abgeschieden. Eine Verwertung der abgeschiedenen Quecksilberverbindungen ist derzeit nicht bekannt.

Im Zuge der Gasreinigung vor dem Kontaktturm fallen bei der **nassen Wäsche** Waschlamm an, welche deponiert oder in der NE-Metallindustrie verwertet werden. Im Waschwasser gelöstes Arsen, welches vor allem bei der Abröstung von Pyrit anfällt, wird aus der Waschlösung auskristallisiert und deponiert.

### 3.1.3 Rückstände beim Kontaktverfahren

Im Rohgas enthaltene Verunreinigungen lagern sich im Kontaktturm an den ersten Katalysatorhorde ab, weshalb die Katalysatoren in regelmäßigen Abständen (1-2 Jahre) gereinigt werden. Die Reinigung erfolgt durch Absieben des Katalysatormaterials der ersten Horden und führt zu Katalysatorverlusten.

Die Lebensdauer von Katalysatoren für die Schwefelsäureherstellung ist abhängig von der Belastung des Katalysators durch Verunreinigungen im Kontaktgas und beträgt etwa 10 Jahre. Der **Rückstand der Katalysatorreinigung** sowie **verbraucher Katalysator** wird in der Nichteisenmetall-Industrie verwertet, wobei mittels nasschemischer Verfahren Vanadium wiedergewonnen wird.

### 3.1.4 Rückstände bei der Herstellung von SO<sub>2</sub> bzw. Schwefelsäure mit regenerativen Abgasreinigungsverfahren aus Abgasen schwefelhaltiger fossiler Energieträger

Für den Einsatz von regenerativen Abgasreinigungsverfahren zur Abgasreinigung von kalorischen Kraftwerken müssen die Rauchgase zunächst entstaubt werden. Die dabei anfallenden **Filterstäube** werden deponiert.

Beim **Bergbau-Forschungs-Verfahren** enthält das SO<sub>2</sub>-haltige Reichgas aus dem Regenerator Schadstoffe, wie Halogenide, Aktivkoksstaub, As, Hg, Se, NH<sub>3</sub> und SO<sub>3</sub> welche in nachgeschalteten Wäschern entfernt werden müssen, wobei die **Wäscherschlämme** deponiert werden.

Beim **Wellman-Lord-Verfahren** reagiert ein Teil der Kreislaufsuspension mit im Rauchgas enthaltenem Sauerstoff zu **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**. Das gebildete Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird laufend aus der Kreislaufsuspension entfernt und kann in der chemischen Industrie verwertet werden. Zudem fallen bei der Vorwäsche **Waschschlämme** an, welche deponiert werden.

## 3.2 Luftemissionen

Bei der Herstellung von Schwefelsäure tritt als wesentlicher Schadstoff SO<sub>2</sub> auf, welches nach der Kontakanlage emittiert wird. Weitere wesentliche Luftemissionen der Kontakanlage sind SO<sub>3</sub> und Schwefelsäurenebel.

Daneben sind auch Emissionen von CO und C<sub>org</sub> insbesondere bei der Verwertung von Abfallsäuren mit organischen Verunreinigungen und bei der Aufarbeitung von metallurgischen Abgasen von Bedeutung. Bei höheren Temperaturen sind bei der Verbrennung von Schwefel bzw. schwefelhaltigen Gasen und bei der thermischen Spaltung von Abfallsäuren NO<sub>x</sub>-Emissionen zu berücksichtigen.

In metallurgischen Prozessen auftretende Schadstoffe wie Staub, flüchtige Substanzen z.B. As, Se, Cd und Hg sowie gasförmige Substanzen z.B. HCl, HF, AsO<sub>3</sub> müssen vor der Herstellung von Schwefelsäure aus den Abgasen abgetrennt werden und finden sich in Filterstäuben, Prozessabwässern und sonstigen Rückständen wieder.

### 3.2.1 Zusammensetzung der Abluft

#### 3.2.1.1 SO<sub>2</sub>-Emissionen

SO<sub>2</sub>-Emissionen entstehen im Kontaktturm durch eine unvollständige Umsetzung von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub>, da nicht umgesetztes SO<sub>2</sub> lediglich in sehr geringem Maß im Zwischen- bzw. Endabsorber einer Kontaktanlage absorbiert wird. Die SO<sub>2</sub>-Emissionen einer Kontaktanlage hängen vom SO<sub>2</sub>-Gehalt des Eingangsgases und von der Umsatzrate ab. In Abb. 3.1 ist der Zusammenhang zwischen Umsatzrate bzw. dem spezifischen SO<sub>2</sub>-Emissionsfaktor (kg SO<sub>2</sub>/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), dem SO<sub>2</sub>-Gehalt im Rohgas und den SO<sub>2</sub>-Emissionen (in mg/Nm<sup>3</sup> bzw. vppm) dargestellt.

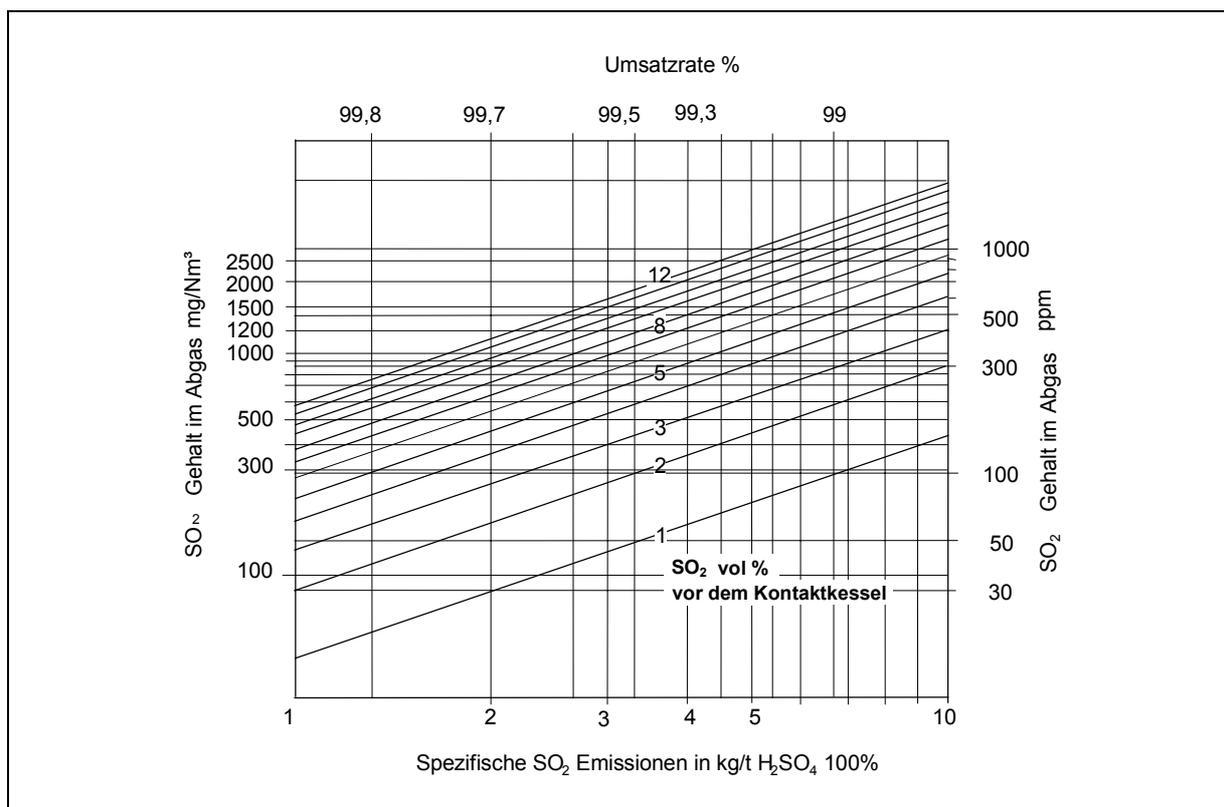


Abb. 3.1: SO<sub>2</sub> Emissionen in Abhängigkeit von der Umsatzrate

Die Umsatzrate und somit die SO<sub>2</sub>-Emissionen hängen einerseits von den baulichen Voraussetzungen wie der Anzahl der Katalysatorhorden, der Art des Katalysators, der Katalysatormenge in den einzelnen Horden und dem Alter bzw. Zustand des Katalysators ab.

Andererseits sind für den Umsatz und somit für die SO<sub>2</sub>-Emissionen die Betriebsbedingungen wie Temperaturführung, O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>-Verhältnis und der zeitliche Verlauf des SO<sub>2</sub>-Gehalts in den Rohgasen von wesentlicher Bedeutung. Schwefelsäureanlagen auf Basis Schwefelverbrennung, welche auf die Erzeugung eines Kontaktgases mit einem konstanten SO<sub>2</sub>-Gehalt abzielen, erreichen in der Regel höhere Umsätze als Schwefelsäureanlagen, welche zur Minderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen bei der NE-Metallgewinnung nachgeschaltet, da durch diskontinuierliche Verfahrensweisen Schmelz- bzw. Raffinationsaggregate der SO<sub>2</sub>-Gehalt im Rohgas starken Schwankungen unterworfen sein kann.

In Tab. 3.1 sind **erreichbare Umsatzraten und SO<sub>2</sub>-Emissionen** verschiedener Schwefelsäureherstellungsverfahren bei typischen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Kontaktgas zusammengestellt.

Tab. 3.1: erreichbare Umsatzraten und SO<sub>2</sub>-Emissionen verschiedener Schwefelsäureherstellungsverfahren bei typischen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Kontaktgas

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

1) [DONAUCHEMIE, 1998]: verringerter SO<sub>2</sub>-Gehalt im Rohgas; angegebene SO<sub>2</sub>-Emissionen und Umsatzraten werden typischerweise über 95% der Betriebszeit erreicht;

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

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

4) [RANTALATHI and KUIVALA, 1994]

5) [WINDHAGER, 1993]: SO<sub>2</sub>-Emissionen einer Doppelkontakthanlage mit 4 Katalysatorhorden zur Verarbeitung von SO<sub>2</sub>-haltigen Abgasen aus der Kupferherstellung;

6) [WINDHAGER, 1993]: durchschnittliche Umsatzrate und SO<sub>2</sub>-Emissionen einer Doppelkontakthanlage mit 5 Katalysatorhorden zur Verarbeitung von SO<sub>2</sub>-haltigen Abgasen aus der Kupferherstellung;

7) [CEFIC, 1999]: Doppelkontakthanlage mit 5 Horden zur 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 SO<sub>2</sub>-Emissionen sind vor und nach der Umrüstung angegeben;

10) [GLANZSTOFF, 2000];

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

Mit **Doppelkontakthanlagen mit 4 Horden** sind bei konstantem SO<sub>2</sub>-Gehalt im Kontaktgas Umsatzraten von 99,8 % erreichbar. Bei Einsatz von Abgasen aus der NE-Metallproduktion, bei welchen durch den diskontinuierlichen SO<sub>2</sub>-Anfall Schwankungen des SO<sub>2</sub>-Gehaltes auftreten, sind Umsatzraten von 99,7-99,8 % erreichbar. Mit dem Einsatz von Cs-dotierten Katalysator sind Umsatzgrade von 99,9 % erreichbar

Mit **Doppelkontakthanlagen mit 5 Horden** ist bei konstanten und bei wechselnden Gasbedingungen ein Umsatzgrade von 99,9 % erreichbar.

**Einzelkontaktverfahren** und **nasskatalytische Verfahren** werden nach dem Stand der Technik lediglich dann betrieben, wenn die SO<sub>2</sub>-Konzentration im Kontaktgas keinen autothermen Betrieb eines Doppelkontaktverfahrens mit einer trockenen bzw. kombiniert nass/trockenen Fahrweise ermöglicht. Ein autothermer Betrieb einer Doppelkontakthanlage ist ab einem SO<sub>2</sub>-Gehalt von 4% SO<sub>2</sub> möglich.

Ein Betrieb von Einzelkontaktanlagen ohne weitere SO<sub>2</sub>-Emissionsminderungsmaßnahmen entspricht nicht dem Stand der Technik. Mit primären Emissionsminderungsmaßnahmen ist bei einem Rohgasgehalt von 2 Vol. % ein Umsatzgrad von 99,5 % bzw. SO<sub>2</sub>-Emissionen von 500 mg/Nm<sup>3</sup> erreichbar.

Ein Betrieb von nasskatalytischen Verfahren entspricht lediglich bei geringen SO<sub>2</sub>-Gehalten (< 0,5 Vol. % SO<sub>2</sub>) dem Stand der Technik. Bei nasskatalytischen Verfahren sind bei einem SO<sub>2</sub>-Gehalt im Rohgas von 0,3 Vol. % ein Umsatzgrad von 99 % bzw. SO<sub>2</sub>-Emissionen von 120 mg/Nm<sup>3</sup> erreichbar.

### 3.2.1.2 SO<sub>3</sub> bzw. Schwefelsäurenebel

Emissionen an Schwefelsäurenebel bzw. SO<sub>3</sub> entstehen bei **trockenen Verfahren** einerseits durch eine unvollständige Absorption von SO<sub>3</sub> in den Absorbern und andererseits durch Bildung von Schwefelsäurenebel insbesondere bei der Verarbeitung von bitumenreichem Schwefel oder metallurgischen Abgasen. Bei der Schwefelverbrennung kommt es bei Einsatz sogenannter "dark sulphur" Qualitäten mit relativ hohen Gehalten an Bitumen und Kohlenwasserstoffen zur Bildung von CO<sub>2</sub> und Wasser und damit Bildung von schwer absorbierbaren Schwefelsäurenebel. Bei der Abröstung von sulfidischen Erzen und insbesondere bei der Aufarbeitung von Bleierzen kommt es im Abgas durch katalytische Wirkung z.B. von Eisenoxidteilchen zu erhöhter Bildung von SO<sub>3</sub> bzw. mit Feuchtigkeit zur Bildung von Schwefelsäurenebel. Das gebildete SO<sub>3</sub> wird zum Teil bei der Gasreinigung abgeschieden und bringt eine Aufkonzentrierung der Waschsäure bei der nassen Gaswäsche mit sich. Zum Teil gelangen die überaus schwer abscheidbaren Schwefelsäurenebel in das Abgas der Kontaktanlage.

Bei **nasskatalytischen Verfahren** können bei der Kondensation der im Kontaktturm gebildeten Schwefelsäure erhebliche Mengen an schwer abscheidbaren Schwefelsäurenebel gebildet werden.

Mit den folgenden Maßnahmen sind SO<sub>3</sub>-Emissionen bzw. Emissionen an Schwefelsäurenebel von 20-30 mg/Nm<sup>3</sup> erreichbar:

- Einsatz von Schwefel mit niedrigen Gehalten an organischen Stoffen wie Bitumen und Kohlenwasserstoffen;
- konstante SO<sub>2</sub>-Gehalte im Rohgas und kontinuierliche Verfahrensweise bei der Herstellung von SO<sub>2</sub>-Rohgas;
- bei trockenen Verfahren möglichst vollständige Trocknung der Verbrennungsluft (Schwefelverbrennung) bzw. der SO<sub>2</sub>-Rohgase (andere Verfahren zur Herstellung von SO<sub>2</sub>-Gasen);
- Bei nasskatalytischen Verfahren sollten die Kondensatoren so ausgelegt sein, dass die Kondensation möglichst an der Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Gas stattfindet. Dies kann durch optimale Verteilung zwischen Gas und Flüssigkeit sowie durch hohe Berieselungsdichten erreicht werden; Zur Kondensation von Schwefelsäure wurden Kondensationstürme mit hohen Oberflächen entwickelt (WSA-Verfahren).
- Abscheidung der gebildeten Schwefelsäurenebel mit Kerzenfilter; Kerzenfilter können als Glasfaser- oder als Teflonkerzenfilter ausgeführt sein und sind bei trockenen Verfahren nach dem Endabsorber, bei kombinierten nass/trockenkatalytischen Verfahren sowohl nach dem Zwischenabsorber als auch nach dem Endabsorber und bei nasskatalytischen Verfahren nach dem Kondensator im Einsatz.
- Insbesondere bei nasskatalytischen Verfahren, bei welchen hohe Belastungen an Schwefelsäureaerosolen auftreten können, werden zur Reduktion der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Emissionen auch Elektrofilter (aus Blei oder leitenden Kunststoffen) eingesetzt. Eine Emissionsminderung auf H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze ist möglich.

**Referenzanlage:** Bei der Glanzstoff Austria GmbH erfolgt nach der nasskatalytischen Umsetzung von  $\text{SO}_2$  die Schwefelsäurekondensation bei einer Temperatur  $250^\circ\text{C}$ , womit eine 88 % ige Schwefelsäure hergestellt werden kann. Durch die relativ hohe Temperatur bei der Kondensation weist der Abluftstrom erhebliche Konzentrationen an Schwefelsäureaerosolen auf. Zur Abscheidung dieser Schwefelsäureaerosole wird nach der Kondensation ein Nasselektrofilter eingesetzt. Die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration in der Abluft liegt nach Angaben der Betreiber unterhalb der Nachweisgrenze. Die im Elektrofilter abgeschiedene Schwefelsäure (ca. 30 %ig) wird im Schwefelsäurekondensator wiedereingesetzt.

### 3.2.1.3 $\text{NO}_x$

Bei der **Verbrennung von Schwefel bzw. schwefelhaltigen Gasen** steigt die Verbrennungstemperatur mit dem  $\text{SO}_2$ -Gehalt in den Verbrennungsgasen an und liegt bei  $\text{SO}_2$ -gehalten von 10% oberhalb  $1000^\circ\text{C}$ . Insbesondere bei höheren  $\text{SO}_2$ -gehalten muss daher mit einer Bildung von thermischen  $\text{NO}_x$  gerechnet werden.

Um die Bildung von Stickoxiden bei der Schwefelverbrennung zu vermindern, werden zweistufige Brenner eingesetzt, welche in der ersten Stufe den Schwefel bei unterstöchiometrischen Bedingungen verbrennen. Durch die reduzierenden Bedingungen und die Durchmischung der Verbrennungsluft und des Brennstoffs sind  $\text{NO}_x$ -Emissionen von  $20\text{ mg/Nm}^3$  erreichbar.

Auch bei der **thermischen Spaltung von Abfallsäuren**, welche bei Temperaturen von  $800\text{--}1.300^\circ\text{C}$  vorgenommen wird, muss ebenso wie bei der **Verwertung von Abfallgips** nach dem Müller-Kühne Verfahren, welches in mehreren Reaktionsstufen bei Temperaturen zwischen  $700$  und  $1.450^\circ\text{C}$  durchgeführt wird, mit der Bildung thermischen  $\text{NO}_x$  gerechnet werden.

Eine geringere Stickoxidbildung kann mit Brennern mit niedrigem Luftanteil im Zentrum der Flamme sogenannten " $\text{NO}_x$ -armen" Brennern erzielt werden. Dabei wird im heißesten Teil der Flamme eine reduzierende Atmosphäre gehalten, wodurch die Bildung von thermischen  $\text{NO}_x$  vermindert wird. Insbesondere bei den prozesstechnischen notwendigen hohen Temperaturen des Müller-Kühne Verfahrens kann es trotzdem zu hohen Belastungen an  $\text{NO}_x$  kommen, welche bei vergleichbaren Verfahren mit sekundären Emissionsminderungsmaßnahmen (SNCR, SCR) reduziert werden.

### 3.2.1.4 VOC, CO und $\text{CO}_2$

Bei reduktiven Verfahren, welche zur Gewinnung von NE-Metallen bzw. zur Spaltung von Abfallsäuren durchgeführt werden, werden Emissionen an VOC, CO und  $\text{CO}_2$  freigesetzt.

Bei der **NE-Metallgewinnung** kommt es insbesondere in Aggregaten, welche unter reduzierenden Bedingungen gefahren werden, zu Emissionen an CO. Insbesondere mit dem Einsatz von mit organischem Material verunreinigten Sekundärrohstoffen können auch Emissionen an VOC und Dioxinen entstehen.

Eine **reduktive Spaltung von Abfallsäuren**, welche meist einen sehr hohen Gehalt an organischen Verunreinigungen aufweisen wird auf einem Koksbedt unter reduzierenden Bedingungen bei Temperaturen deutlich unter  $1.000^\circ\text{C}$  durchgeführt. Im Abgas sind daher große Mengen an verschwelen bzw. unverbrannten organischen Stoffen enthalten.

Emissionen an CO und VOC werden nach dem Stand der Technik mit einer thermischen oder katalytischen Nachverbrennung gemindert, wobei auf eine gute Durchmischung mit der Verbrennungsluft, auf entsprechende Verweilzeiten und Verbrennungstemperaturen geachtet werden muss.

### 3.2.2 Maßnahmen zur SO<sub>2</sub>-Emissionsminderung

Die eingesetzten Emissionsminderungsmaßnahmen zielen in erster Linie auf die Reduktion des Schwefeldioxids im Abgas ab. Grundsätzlich können dazu alle Verfahren verwendet werden, die nach dem Stand der Technik zur Entschwefelung von Abgasen verfügbar sind. Da im Abgasstrom einer Schwefelsäureanlage aber weder andere saure Bestandteile noch Staub vorhanden sind, können insbesondere Verfahren eingesetzt werden, welche eine Umsetzung des SO<sub>2</sub> zu weiterer Schwefelsäure ermöglichen.

#### 3.2.2.1 primäre Maßnahmen zur SO<sub>2</sub>-Emissionsminderung bei Schwefelsäureanlagen

##### Einsatz von Katalysatoren, welche gegenüber herkömmlichen Katalysatoren eine höhere Aktivität aufweisen

Bei Schwefelsäureanlagen, welche für die Umsetzung von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> herkömmliche Katalysator einsetzen und geringere Umsatzraten (z.B. 99,6 %) aufweisen, lässt sich eine Reduktion der SO<sub>2</sub>-Emissionen durch Austausch des Katalysators und der Verwendung von modernen Katalysatoren, welche gegenüber herkömmlichen Katalysatoren eine höhere Aktivität aufweisen, erreichen. Mit dem Einsatz von modernen Katalysatoren, mit welchen auch ohne Cäsium-Dotierung Umsatzraten von 99,8 % erreichbar sind, ist eine SO<sub>2</sub>-Minderung bis 50 % erreichbar.

**Referenzanlage:** Bei der LENZING AG wurde durch Austausch des Katalysators und durch Verwendung von Katalysatoren, welche gegenüber herkömmlichen Katalysatoren eine höhere Aktivität aufweisen und somit höhere Umsatzraten ermöglichen, eine Emissionsminderung auf etwa 700 – 800 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> erreicht, wobei die emittierte SO<sub>2</sub>-Fracht etwa halbiert wurde [LENZING, 1999].

Die **Mehrkosten** für einen Katalysatortausch und eine **Verwendung von aktiveren Katalysator** wurden für eine Doppelkontakanlage mit 4 Horden und einer Abgasmenge von 36.000 Nm<sup>3</sup>/h abgeschätzt. Dabei wurde eine Jahresproduktion von 145.000 t/a und eine Umsatzsteigerung von 99,6 auf 99,75-99,8 % bzw. eine SO<sub>2</sub>-Minderung von 1.200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 700 mg/Nm<sup>3</sup> (für einen SO<sub>2</sub>-Gehalt von 10,5 Vol % SO<sub>2</sub> vor dem Kontaktkessel) angenommen. Die wesentlichen Positionen der Kosten dieser Maßnahme sind in Tab. 3.2 angegeben.

Bei dieser Maßnahme entstehen keine wesentlichen Investkosten oder Wartungskosten. Die zusätzlichen Betriebskosten ergeben sich aus den Mehrkosten für die Erneuerung des Katalysators, welche gegenüber der Verwendung von herkömmlichen Katalysatoren anfallen. Bei Kosten von 45.000 ATS/m<sup>3</sup> für den aktiveren Katalysator und Kosten von 30.000 ATS/m<sup>3</sup> für herkömmlichen Katalysator ergeben sich Mehrkosten für die Verwendung von aktiveren Katalysator von 15.000 ATS/m<sup>3</sup>. Mit einem Katalysatorvolumen von 120 m<sup>3</sup> ergeben sich bei einer angenommenen Standzeit des Katalysators von 10 Jahren und 6 % Zinsen die Kosten für die Erneuerung des Katalysators mit 240.000 ATS/a. Da durch die Umrüstung keine Änderung des Druckverlustes auftritt, ist auch keine zusätzliche Energie für den Saugzug erforderlich. Zusätzliche Personalkosten fallen bei dieser Maßnahme ebenfalls nicht an. Durch den höheren Umsatz kann mehr Schwefelsäure produziert werden, wobei der Erlös der zusätzlich anfallenden Schwefelsäure mit etwa 160.000 ATS/a abgeschätzt wird.

Insgesamt ergeben sich bei einer Doppelkontakanlage mit einem Gasdurchsatz von etwa 36.000 m<sup>3</sup> für einen Einsatz von Katalysatoren mit einer höheren Aktivität gegenüber dem Einsatz herkömmlicher Katalysatoren jährliche Mehrkosten von etwa 80.000 ATS/a. Bezogen auf die abgeschiedene Fracht ergeben sich Mehrkosten von etwa 550 ATS/t SO<sub>2</sub>. Bezogen auf eine Schwefelsäureproduktion von 145.000 t/a ergeben sich spezifische Mehrkosten von etwa 0,57 ATS/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tab. 3.2: wesentliche Positionen der Mehrkosten für einen Katalysatortausch und einen Einsatz von Katalysatoren mit höherer Aktivität für eine Doppelkontakanlage (10,5 Vol % SO<sub>2</sub> vor dem Kontaktturm) mit einem Abgasvolumen von 36.000 Nm<sup>3</sup>/h bei einer Umsatzsteigerung von 99,6 % auf 99,75-99,8 % und einer SO<sub>2</sub>-Emissionsminderung von 1.200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 700 mg/Nm<sup>3</sup>

		ATS/Einheit	Mio. ATS/a
Abgasvolumenstrom [Nm <sup>3</sup> /h]	36.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Reingaskonzentration vor Emissionsminderung [mg/Nm <sup>3</sup> ]	1.200		
Reingaskonzentration nach Emissionsminderung [mg/Nm <sup>3</sup> ]	700		
SO <sub>2</sub> -Emissionsminderung [kg/h]	18		
<b>zusätzliche Investkosten</b>	-		
<b>Mehrkosten f. Katalysator (inkl. 6% Zinsen)</b>			<b>0,24</b>
durchschn. Lebensdauer des Katalysators [a]	10		
Katalysatorvolumen [m <sup>3</sup> ]	120		
spezifische Mehrkosten des Katalysators		15.000 ATS/m <sup>3</sup>	
<b>zusätzlich anfallende Schwefelsäure [kg/h]</b>	28	0,7 ATS/kg	<b>- 0,16</b>
<b>bewertete jährliche Mehrkosten (Mio. ATS/a)</b>			<b>0,08</b>
<b>bewertete Kosten bezogen auf abgedehntes SO<sub>2</sub> (ATS/t SO<sub>2</sub>)</b>			<b>550</b>
<b>spezifische Mehrkosten bezogen auf die Schwefelsäureproduktion (ATS/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>			<b>0,57</b>

### Erhöhung des O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>-Verhältnis im Rohgas

Mit einem hohen O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>-Verhältnisses wird die Umsetzung von SO<sub>2</sub> durch ein allgemein niedrigeres Temperaturniveau in den einzelnen Horden thermodynamisch begünstigt, wobei zudem Aktivitätsverluste des Katalysators vermieden werden. Eine Reduktion der SO<sub>2</sub>-Fracht um etwa 30 % ist erreichbar. Höhere O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>-Verhältnisse können einerseits durch eine Reduktion des SO<sub>2</sub>-Gehaltes im Rohgas und andererseits durch Einblasen von Luft oder technischen Sauerstoff in einzelne Horden erreicht werden.

Andererseits verschlechtert sich durch eine Verdünnung der Rohgase die energetische Situation einer Schwefelsäureanlage, da weniger Energie rückgewonnen werden kann und mehr Energie für den Gastransport benötigt wird. Diese Maßnahme kann bei bestehenden Anlagen dann eingesetzt werden, wenn die Produktion der Anlage geringer als die Produktionskapazität ist. Bei Neuanlagen ist eine entsprechend größere Auslegung der Anlage zu berücksichtigen.

**Referenzanlage:** Bei der Donauchemie GmbH wird eine Erhöhung des SO<sub>2</sub>-Umsatzgrades durch den Einsatz von Rohgasen mit geringerem SO<sub>2</sub>-Gehalt erreicht. Mit einer Reduktion des SO<sub>2</sub>-Gehaltes vor dem Kontaktturm von 10,5 Vol.% auf 9,5 Vol % wird ein Steigerung des Umsatzgrades von etwa 99,6% auf 99,74 % erreicht. Bezogen auf die spezifischen SO<sub>2</sub>-Emissionen ergibt sich eine Reduktion der SO<sub>2</sub>-Emissionen von etwa 2,5 kg SO<sub>2</sub>/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf etwa 1,6 kg SO<sub>2</sub>/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Die **Mehrkosten** für diese Maßnahme wurden auf Basis von Angaben von [DONAUCHEMIE, 2000] für eine Doppelkontakanlage mit 4 Horden und einer Jahresproduktion von 145.000 t/a abgeschätzt. Es wurde davon ausgegangen, dass die Produktionskapazität der Anlage bei einem Betrieb mit einem Rohgasgehalt von 10,5 Vol. % SO<sub>2</sub> nicht erreicht wird. Bei einer Verringerung des SO<sub>2</sub>-Gehaltes von 10,5 Vol % auf 9,5 Vol % wird eine Umsatzsteigerung von 99,6 % auf 99,74 % bzw. eine SO<sub>2</sub>-Minderung von 1.200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 700 mg/Nm<sup>3</sup> angenommen. Der Abgasvolumenstrom erhöht sich dabei von etwa 36.000 Nm<sup>3</sup>/h (10,5 Vol % SO<sub>2</sub>) auf 40.000 Nm<sup>3</sup>/h (9,5 Vol % SO<sub>2</sub>). Die wesentlichen Positionen der Kosten dieser Maßnahme sind in Tab. 3.3 angegeben.

Tab. 3.3: wesentliche Positionen der Mehrkosten für eine Verringerung des SO<sub>2</sub>-Gehaltes im Rohgas von 10,5 Vol % SO<sub>2</sub> auf 9,5 Vol % SO<sub>2</sub> bei einer Doppelkontakanlage (Produktion 145.000 t/a, Produktion geringer als Produktionskapazität); eine Erhöhung des Abgasvolumens von 36.000 Nm<sup>3</sup>/h auf 40.000 Nm<sup>3</sup>/h, eine Umsatzsteigerung von 99,6 % auf 99,74 % und einer Reduktion der SO<sub>2</sub>-Emissionen von 1.200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 700 mg/Nm<sup>3</sup> wird angenommen.

		ATS/Einheit	Mio. ATS/a
Abgasvolumenstrom [Nm <sup>3</sup> /h] bei einem SO <sub>2</sub> -Gehalt von 10,5 Vol % SO <sub>2</sub>	36.000		
Abgasvolumenstrom [Nm <sup>3</sup> /h] bei einem SO <sub>2</sub> -Gehalt von 9,5 Vol % SO <sub>2</sub>	40.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Reingaskonzentration vor Emissionsminderung [mg/Nm <sup>3</sup> ]	1.200		
Reingaskonzentration nach Emissionsminderung [mg/Nm <sup>3</sup> ]	700		
SO <sub>2</sub> -Emissionsminderung [kg/h]	15		
<b>zusätzliche Investkosten</b>	-		
<b>zusätzlicher Energieverbrauch:</b>			
zusätzl. Gebläseleistung [kWh/h] bei SO <sub>2</sub> Gehalt 9,5 Vol %	68	0,6 ATS/kWh	<b>0,34</b>
geringerer Dampfproduktion (40 bar) [t/h] bei einem SO <sub>2</sub> -Gehalt von 9,5 Vol %	1,1		
Verlust an elektrischer Energie [kWh/h] durch geringere Dampfproduktion bei einem SO <sub>2</sub> -Gehalt von 9,5 Vol %	40	0,6 ATS/kWh	<b>0,20</b>
<b>zusätzlich anfallende Schwefelsäure [kg/h]</b>	23	0,7 ATS/kg	<b>- 0,13</b>
<b>bewertete jährliche Mehrkosten (Mio. ATS/a)</b>			<b>0,41</b>
<b>bewertete Mehrkosten bezogen auf abgeschiedenes SO<sub>2</sub> (ATS/t SO<sub>2</sub>)</b>			<b>3,190</b>
<b>spezifische Mehrkosten bezogen auf die Schwefelsäureproduktion (ATS/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>			<b>2,81</b>

Unter der Voraussetzung, dass die Produktionskapazität der Anlage bei einem Rohgasgehalt von 10,5 Vol. % SO<sub>2</sub> nicht erreicht wird, entstehen keine wesentlichen Investkosten. Die zusätzlichen Betriebskosten ergeben sich aus den Mehrkosten für die zusätzliche Gebläseleistung sowie aus den energetischen Verlusten bedingt durch eine geringere Dampfproduktion.

Durch die Verringerung des SO<sub>2</sub>-Gehaltes im Rohgas von 10,5 Vol % auf 9,5 Vol % erhöht sich der Abluftstrom von etwa 36.000 Nm<sup>3</sup>/h auf 40.000 Nm<sup>3</sup>/h, womit sich ein zusätzlicher Stromverbrauch des Gebläse von etwa 68 kWh/h ergibt. Zudem wird aufgrund der Verdün-

nung der Rohgase weniger Heißdampf (40 bar) produziert. Der Verlust an Heißdampf ergibt sich mit etwa 1,1 t/h und entspricht einer reduzierten Stromproduktion von etwa 40 kWh/h sowie einer verringerten Heizdampfmenge (4 bar) von 1,1 t/h. Der Verlust an Heizdampf (4 bar) wird in dieser Kostenabschätzung vernachlässigt, da eine generelle Bewertung aufgrund der unterschiedlichen Nutzung schwer möglich ist. Insgesamt ergibt sich eine zusätzlicher Energiebedarf bzw. Energieverluste von etwa 108 kWh/h.

Die jährliche Mehrkosten für eine Reduktion des SO<sub>2</sub> Gehaltes im Rohgase von 10,5 Vol % auf 9,5 Vol % betragen somit etwa 410.000 ATS/a. Bezogen auf die abgeschiedene Fracht ergeben sich Mehrkosten von etwa 3.190 ATS/t SO<sub>2</sub>. Bezogen auf eine Schwefelsäureproduktion von 145.000 t/a ergeben sich spezifische Mehrkosten von etwa 2,81 ATS/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Einsatz von Cäsium-dotierten Katalysatoren

Katalysatoren auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Basis werden in der Regel bei einer unteren Einsatztemperatur von ca. 420 – 440 °C betrieben, ab welcher die Katalysatoren ihre maximale Aktivität erreichen. Die üblichen Betriebstemperaturen dieser Katalysatoren liegen bei etwa 420-660°C. Demgegenüber erreichen mit Cäsium dotierte Katalysatoren bei einer niedrigeren unteren Einsatztemperatur von ca. 380 – 400 °C ihre maximale Aktivität und können bei Einsatztemperaturen von etwa 380 – 620 °C betrieben werden. Da die Reaktion von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> stark exotherm ist, wird durch die niedrigere Temperatur die Umsetzung thermodynamisch begünstigt. Eine Verminderung der SO<sub>2</sub>-Emissionen wird dabei insbesondere mit dem Einsatz von Cäsium-dotierten Katalysatoren in der letzten Horde erreicht. Ein Einsatz von Cs-dotierten Katalysatoren in der ersten Horde ermöglicht eine geringere Eintrittstemperatur des SO<sub>2</sub>-Gases, bringt jedoch keine Emissionsminderung mit sich [ENVIRO-CHEM, 1999].

Cäsium-dotierte Katalysatoren können nachträglich sowohl in bestehende Einzelkontaktanlagen als auch in bestehende Doppelkontaktanlagen implementiert werden. Durch diese Maßnahme, mit welcher eine SO<sub>2</sub>-Minderung um bis zu 50 – 70 % (Einzelkontaktanlage) bzw. 30 – 70 % (Doppelkontaktanlage) erreichbar ist, entstehen keine zusätzlichen Emissionen oder Abfälle. Verbrauchte Katalysatoren werden wie konventionellen Katalysatoren naschemisch aufgearbeitet.

**Referenzanlage:** Bei der VOEST-ALPINE STAHL LINZ GmbH wurde durch verfahrenstechnische Modifikationen einer Einzelkontaktanlage (Verarbeitung von H<sub>2</sub>S-hältigen Gasen, welche bei der Reinigung des Kokereigases anfallen) die SO<sub>2</sub>-Emissionen von etwa 1.500 mg/Nm<sup>3</sup> auf unter 500 mg/Nm<sup>3</sup> vermindert. Um den behördlichen Auflagen Rechnung zu tragen, wurden bei dieser Einzelkontaktanlage mit vier Katalysatorhorden drei vergrößerte Horden mit Vanadiumpentoxid-Katalysator und eine vierte Horde mit Cäsium-dotiertem Katalysator installiert. Zusätzlich wurde zwischen der dritten und vierten Horde getrocknete Oxidationsluft eingedüst. Tab.3.4 zeigt unterschiedliche Anwendungsbeispiele, bei welchen eine Reduktion der Emissionen erreicht wurde.

Tab.3.4: SO<sub>2</sub>-Minderung bei bestehenden Anlagen mit dem Einsatz von Cs-dotierten Katalysatoren

Art der Anlage	Umsatz, SO <sub>2</sub> -Emissionen vor dem Cs-Kat. Einsatz		Umsatz, SO <sub>2</sub> -Emissionen nach dem Cs-Kat. Einsatz		Quelle
	Umsatz	SO <sub>2</sub> -Emissionen	Umsatz	SO <sub>2</sub> -Emissionen	
Einzelkontaktanlage Kokereiabgase (2%SO <sub>2</sub> )	98%	1.500 mg/Nm <sup>3</sup>	99,5%	< 500 mg/Nm <sup>3</sup>	[HUBER et al., 1996]
Doppelkontaktanlage Schwefelverbrennung (11,5% SO <sub>2</sub> )	99,8%	700 mg/Nm <sup>3</sup>	99,9 %	250 mg/Nm <sup>3</sup>	[VAVERE et al., 1994]

Die **Kosten für einen Einsatz von Cs-dotieren Katalysator bei einer Einzelkontaktanlage** wurden für eine Anlage mit einem Abgasvolumen von etwa 10.000 Nm<sup>3</sup>/h abgeschätzt. Dabei wurde eine SO<sub>2</sub>-Minderung von 1.500 mg/Nm<sup>3</sup> auf 500 mg/Nm<sup>3</sup> (bei einem SO<sub>2</sub>-Rohgas-

gehalt von etwa 2 Vol.%) und eine Produktion von 6.000 - 7.000 t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/a angenommen. Die wesentlichen Positionen der Kosten dieser Maßnahme sind in Tab. 3.5 abgeschätzt.

Tab. 3.5: wesentliche Positionen der Mehrkosten für eine Umrüstung und den Einsatz von Cs-dotierten Katalysator bei einer Einzelkontaktanlage (2 Vol % SO<sub>2</sub> vor dem Kontaktturm) mit einer Abgasvolumenstrom von etwa 10.000 mg/Nm<sup>3</sup> und einer Umsatzsteigerung von 98% auf 99,5 % bzw. einer SO<sub>2</sub>-Emissionsminderung von 1.500 mg/Nm<sup>3</sup> auf < 500 mg/Nm<sup>3</sup>

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

Die Investkosten fallen durch Umbaumaßnahmen (Vergrößerung der Katalysatorhorden) an und wurden auf Basis von Angaben für das Jahr 1991 [VOEST LINZ; 1998] mit etwa 8 Mio. ATS abgeschätzt. Bei jährlichen Zinsen von 6% und einer Laufzeit von 15 Jahren ergibt sich eine jährliche Belastung aus den Investkosten von 0,82 Mio. ATS/a.

Die Betriebskosten setzen sich aus den zusätzlichen jährlichen Wartungskosten sowie aus den Kosten für die Erneuerung des zusätzlich benötigten Katalysators zusammen. Die Kosten für Wartung und Verschleiß wurden mit 2 % der Investkosten angenommen und können mit 0,16 Mio. ATS/a abgeschätzt werden.

Zur Abschätzung der Mehrkosten für den Kosten wurde ein Vergrößerung der ersten drei Katalysatorhorden auf das bisherige Katalysatorgesamt volumen angenommen, womit für die ersten drei Horden kein zusätzliches Katalysatorvolumen anfällt. Für die 4. Horde wurde ein zusätzliches Katalysatorvolumen von 14 m<sup>3</sup> angenommen. Die spezifischen Kosten für den

Cäsium-dotierten Katalysator betragen etwa das 2,5- bis 3-fache der Kosten für konventionellen Katalysator und wurden mit 85.000 ATS/Nm<sup>3</sup> angenommen. Mit einer durchschnittlichen Standzeit des Katalysators von 10 Jahren und Zinsen von 6% ergeben sich Kosten für zusätzlichen Katalysators von 0,18 Mio. ATS/a. Ein Teil der Betriebskosten kann aus dem Erlös der zusätzlich anfallenden Schwefelsäure abgedeckt werden, wobei der Wert der zusätzlich anfallenden Schwefelsäure mit etwa 0,09 Mio. ATS/a abgeschätzt werden kann.

Insgesamt ergeben sich für eine Umrüstung einer Einzelkontakanlage mit einem Gasdurchsatz von etwa 10.000 m<sup>3</sup> für einen Einsatz von Cs-dotierten Katalysatoren jährliche Mehrkosten von etwa 1,08 Mio. ATS. Bezogen auf die abgeschiedene Fracht ergeben sich Mehrkosten von etwa 13.500 ATS/t SO<sub>2</sub>. Da entsprechende Einzelkontakanlagen nicht hauptsächlich zur Produktion von Schwefelsäure, sondern in erster Linie zur Emissionsminderung von schwefelhaltiger Abluft betrieben werden, wurde von einer Angabe der Kosten in Bezug auf die produzierte Schwefelsäure abgesehen.

**Die Kosten für einen Einsatz von Cs-dotieren Katalysator bei Doppelkontakanlagen.** wurde für eine Anlage mit einem Abgasvolumen von etwa 36.000 Nm<sup>3</sup>/h abgeschätzt, wobei eine Jahresproduktion von etwa 145.000 t und eine Umsatzsteigerung auf 99,85 – 99,9 % bzw. eine SO<sub>2</sub>-Minderung von 1.200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 400 mg/Nm<sup>3</sup> (für einen SO<sub>2</sub>-Gehalt von 10,5 % SO<sub>2</sub> vor dem Kontakturm) angenommen wurde. Die wesentlichen Positionen der Kosten dieser Maßnahme sind in Tab. 3.6 angegeben.

Tab. 3.6: wesentliche Positionen der Mehrkosten für einen Einsatz von Cs-dotierten Katalysator in der 4. Horde einer **Doppelkontakanlage** (10,5 Vol. % SO<sub>2</sub> vor dem Kontakturm) mit einer Produktion von 145.000 t/a und einem Abgasvolumen von 36.000 Nm<sup>3</sup>/h bei einer Umsatzsteigerung von 99,6 % auf 99,85 % - 99,9 % bzw. einer SO<sub>2</sub>-Emissionsminderung von 1.200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 400 mg/Nm<sup>3</sup>

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

Auch bei dieser Maßnahme kann davon ausgegangen werden, dass keine wesentlichen Betriebs oder Wartungskosten anfallen. Die Betriebskosten ergeben sich aus den Mehrkosten für die Erneuerung des Katalysators, welche gegenüber der Verwendung von herkömmlichen Katalysatoren anfallen. Bei Kosten von 85.000 ATS/m<sup>3</sup> für Cs-dotierten Katalysator und Kosten von 30.000 ATS/m<sup>3</sup> für herkömmlichen Katalysator ergeben sich Mehrkosten für die Verwendung von Cs-dotierten Katalysator gegenüber herkömmlichen Katalysatoren von 55.000 ATS/m<sup>3</sup>. Mit einem Katalysatorvolumen der letzten Horde von 40 m<sup>3</sup> errechnen sich bei einer angenommenen Katalysatorstandzeit von 10 Jahren und 6 % Zinsen die Kosten für die Erneuerung des Katalysators mit 300.000 ATS/a. Auch hier wurde wiederum davon ausgegangen, dass durch die Umrüstung keine Änderung des Druckverlustes auftritt bzw. keine zusätzliche Energie für den Saugzug erforderlich ist. Die durch den höheren Umsatz zusätzlich anfallende Schwefelsäure weist einen Verkaufswert von etwa 260.000 ATS/a auf.

Insgesamt können die jährlichen Mehrkosten bei Einsatz von Cs-dotiertem Katalysator in einer Doppelkontakanlage mit einem Gasdurchsatz von etwa 36.000 m<sup>3</sup> auf etwa 40.000 ATS/a abgeschätzt werden. Bezogen auf die abgeschiedene Fracht ergeben sich Mehrkosten von etwa 165 ATS/t SO<sub>2</sub>. Bezogen auf eine Schwefelsäureproduktion von 150.000 t/a ergeben sich spezifische Mehrkosten von 0,27 ATS/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### **Einbau einer fünften Kontakthorde in eine Doppelkontakanlage**

Bei entsprechender Dimensionierung des Kontaktturmes kann eine bestehende Doppelkontakanlage mit 4 Horden in eine Doppelkontakanlage mit 5 Horden umgebaut werden. Dabei wird fünfte Horde so installiert, dass der Zwischenabsorptionsschritt nach der dritten Horde erfolgt. Mit dieser Maßnahme kann eine SO<sub>2</sub>-Minderung von 50 – 70 % erreicht werden.

Mit Doppelkontakanlagen mit 5 Horden sind Umsatzgrade von 99,9 % erreichbar. Neben der Umsatzsteigerung hat eine 5. Horde auch die Funktion, eventuelle Schwankungen des SO<sub>2</sub>-Gehaltes auszugleichen. Mit der Umrüstung einer Doppelkontakanlage auf eine fünften Horde entstehen keine zusätzlichen Emissionen oder Abfälle.

Die Kosten für eine derartige Maßnahme wurden für eine Doppelkontakanlage mit 4 Horden und einer Abgasmenge von 36.000 Nm<sup>3</sup>/h abgeschätzt. Dabei wurde eine Jahresproduktion von 145.000 t/a und eine Umsatzsteigerung auf 99,9 % bzw. eine SO<sub>2</sub>-Minderung von 1.200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 300 mg/Nm<sup>3</sup> (für einen SO<sub>2</sub>-Gehalt von 10,5 % SO<sub>2</sub> vor dem Kontaktkessel) angenommen. Die wesentlichen Positionen der Kosten dieser Maßnahme sind in Tab. 3.7 angeführt.

Die Investitionskosten für die Umrüstung einer Doppelkontakanlage auf 5 Horden wurden auf Basis von Abschätzungen für das Jahr 1991 [DONAUCHEMIE, 1998] mit 15 Mio. ATS angenommen. Bei einem Zinssatz von 6% und einer Laufzeit von 15 Jahren errechnet sich eine Belastung aus den Investkosten von 1,54 Mio. ATS/a.

Die zusätzlichen Betriebskosten ergeben sich im wesentlichen aus den zusätzlichen Wartungskosten, dem zusätzlichen Bedarf an elektrischer Energie und den Kosten für die Erneuerung des zusätzlich benötigten Katalysatorvolumens. Ein Teil der Betriebskosten kann durch zusätzlich anfallende Schwefelsäure aufgebracht werden. Die jährlichen Kosten für Wartung und Verschleiß, welche mit 2 % der Investkosten angenommen wurden, werden auf 0,30 Mio. ATS/a geschätzt.

Der zusätzliche Energiebedarf ergibt sich aus dem zusätzlichen Verbrauch des Saugzuges sowie der Umlaufpumpen des Absorbers. Mit einem zusätzlichen Druckverlust von 60 mbar, einer Betriebstemperatur des Saugzuges von 20 °C und einem Wirkungsgrad des Saugzuges von 70% errechnet sich der zusätzliche Strombedarf für den Saugzug mit 92 kWh/h. Mit dem erhöhten Druckverlust ergibt sich auch ein zusätzlicher Stromverbrauch der Umlaufpumpen des Absorbers. Der zusätzliche Energiebedarf der Umwälzpumpen ergibt sich aus der Wassermenge, aus dem zusätzlichen Förderdruck der Pumpen, welcher mit 1,5

bar angenommen wurde, und einem angenommenen Pumpenwirkungsgrad von 75%. Der Strombedarf für zusätzliche Verbraucher wurde mit 20% des Energiebedarfs der Umlaufpumpen angenommen, womit sich ein Energiebedarf der Umwälzpumpen und zusätzlicher Verbraucher von etwa 41 kWh/h ergibt. Insgesamt können die zusätzlichen Energiekosten auf etwa 0,67 Mio. ATS/a geschätzt werden.

Tab. 3.7: wesentliche Positionen der Mehrkosten für eine Nachrüstung einer fünften Horde bei einer **Doppelkontaktanlage** (10,5 Vol. % SO<sub>2</sub> vor dem Kontaktturm) mit einer Produktion von 145.000 t/a mit einem Abgasvolumen von 36.000 Nm<sup>3</sup>/h bei einer Umsatzsteigerung von 99,6 auf 99,9 % bzw. einer SO<sub>2</sub>-Emissionsminderung von 1.200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 300 mg/Nm<sup>3</sup>

		ATS/ Einheit	Mio. ATS/a
Abgasmenge [Nm <sup>3</sup> /h]	36.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Reingaskonzentration vor Emissionsminderung [mg/Nm <sup>3</sup> ]	1.200		
Reingaskonzentration nach Emissionsminderung [mg/Nm <sup>3</sup> ]	300		
SO <sub>2</sub> -Emissionsminderung [kg/h]	32		
<b>zusätzliche Investkosten [Mio. ATS]</b>	<b>15</b>		
<b>Belastung aus den Investkosten inkl. Zinsen [Mio. ATS/a]</b>	<b>1,54</b>		<b>1,54</b>
Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz [%]	6		
<b>zusätzl. Kosten Wartung und Verschleiß [Mio. ATS/a]</b>	<b>0,30</b>		<b>0,30</b>
Wartung und Verschleiß [% der Investkosten]	2		
<b>Energieverbrauch:</b>			
zusätzlicher Druckverlust für 5.Katalysatorlage [mbar]	60		
zusätzlicher Energieverbrauch des Saugzuges [kWh/h]	92	0,6 ATS/kWh	<b>0,46</b>
Zusätzlicher Energieverbrauch der Umwälzpumpen sowie zusätzliche Stromverbraucher [kWh/h]	42	0,6 ATS/kWh	<b>0,21</b>
<b>jährliche Mehrkosten f. Katalysator (inkl. 6 % Zinsen)</b>			<b>0,12</b>
zusätzliche Katalysatormenge für 5. Horde [m <sup>3</sup> ]	30		
durchschnittliche Lebensdauer des Katalysators [a]	10		
spezifische Katalysatorkosten		30.000 ATS/m <sup>3</sup>	
<b>zusätzlich anfallende Schwefelsäure [kg/h]</b>	<b>50</b>	<b>0,7 ATS/kg</b>	<b>- 0,29</b>
<b>bewertete jährliche Mehrkosten [Mio. ATS/a]</b>			<b>2,35</b>
<b>bewertete Mehrkosten bezogen auf abgeschiedenes SO<sub>2</sub> [ATS/t SO<sub>2</sub>]</b>			<b>8.650</b>
<b>spezifische Mehrkosten bezogen auf die Schwefelsäureproduktion [ATS/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>			<b>16,2</b>

Das für die 5. Horde zusätzlich benötigte Katalysatorvolumen wurde mit  $30 \text{ m}^3$  angenommen. Bei spezifischen Katalysatorkosten von  $30.000 \text{ ATS/m}^3$ , einer durchschnittlichen Lebensdauer des Katalysators von 10 Jahren und einem Zinssatz von 6 % ergeben sich jährliche Kosten für die Erneuerung des Katalysators von 0,12 Mio. ATS/a.

Mit der durch den Einbau einer 5. Horde erreichten Umsatzverbesserung fallen etwa  $50 \text{ kg/h}$  zusätzliche Schwefelsäure an, wobei der Wert dieser zusätzlich anfallenden Schwefelsäure etwa 0,29 Mio. ATS/a beträgt. Zusätzliche Personalkosten fallen nicht an.

Insgesamt ergeben sich für den Einbau einer 5. Horde in eine bestehende Doppelkontakanlage zusätzliche jährliche Mehrkosten von etwa 2,35 Mio. ATS/a. Bezogen auf die abgechiedene Fracht ergeben sich Mehrkosten von etwa  $86.500 \text{ ATS/t SO}_2$ . Bezogen auf eine Schwefelsäureproduktion von  $145.000 \text{ t/a}$  ergeben sich spezifische Mehrkosten von etwa  $16,2 \text{ ATS/t H}_2\text{SO}_4$ . Bei der Hamburger Affinerie AG werden die Abgase der Kupferhütte zur primären Kupferherstellung nach entsprechender Reinigung in einer dreisträngigen Schwefelsäureanlage umgesetzt. Die zwei älteren Stränge aus dem Jahre 1972 sind Doppelkontakanlagen mit 4 Horden. Der dritte Strang, welcher 1991 installiert wurde, ist als 5 Horden Doppelkontakanlage ausgeführt. Mit dieser 5 Horden Anlage wurden den Auflagen einer maximalen  $\text{SO}_2$ -Emission von  $800 \text{ mg/Nm}^3$  Rechnung getragen [WINDHAGER et al., 1993].

Bei der Errichtung dieser Doppelkontakanlage mit 5 Horden mit einer Kapazität von  $900 \text{ t/d}$  wurden die Mehrkosten für die zusätzliche fünfte Horde mit ca. 2 Mio. DM angegeben (1991). Die  $\text{SO}_2$ -Emissionen dieses Stranges betragen durchschnittlich  $300 \text{ mg/Nm}^3$  entsprechend einem durchschnittlichen Umsatz von 99,89 % [WINDHAGER et al., 1993].

### Umbau einer Einzelkontakanlage in eine Doppelkontakanlage

Ab einem durchschnittlichen  $\text{SO}_2$ -Gehalt im Rohgas von 4 %  $\text{SO}_2$  ist der autotherme Betrieb einer Doppelkontakanlage möglich. Bestehende Einzelkontakanlagen mit höheren  $\text{SO}_2$ -Gehalten im Rohgas können durch Einbau eines Zwischenabsorptionsschrittes in Doppelkontakanlagen umgewandelt werden. Abb. 3.2 zeigt einen Vergleich des  $\text{SO}_2$ -Umsatzes in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen einer Einfachkontakt- und einer Doppelkontakanlage.

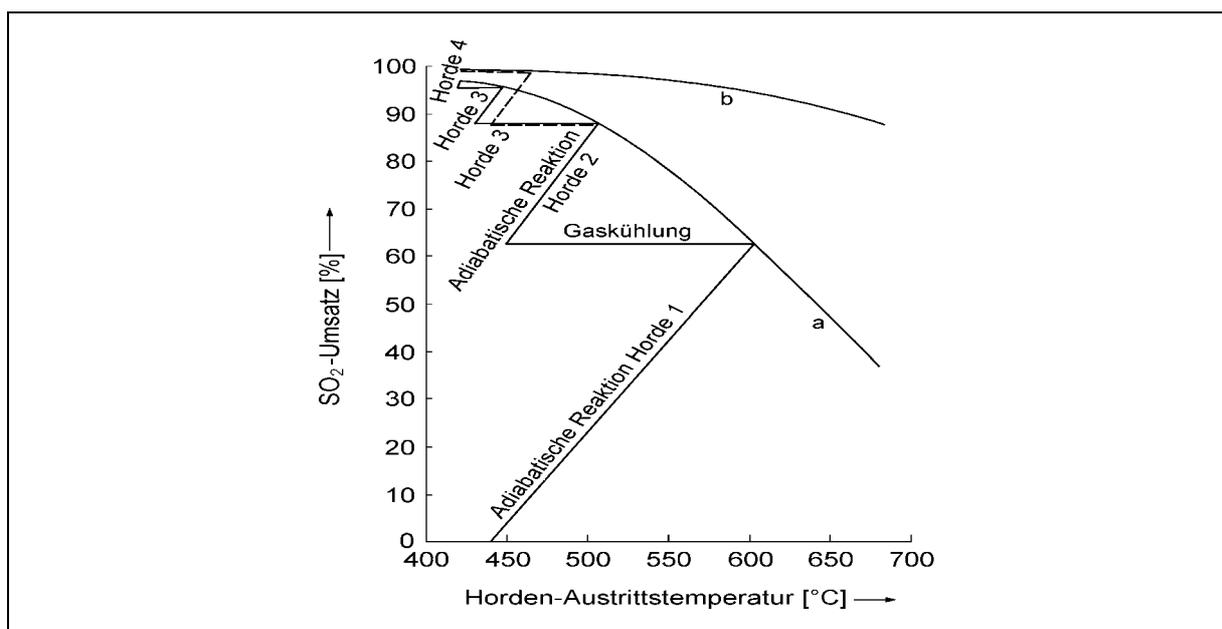


Abb. 3.2: Vergleich des Umsatzes einer Einzelkontakanlage mit einer Doppelkontakanlage [SANDER, 1982]

Durch die Zwischenabsorption des  $\text{SO}_3$  nach der zweiten Horde verschiebt sich aufgrund des geänderten  $\text{SO}_3/\text{SO}_2$ -Verhältnisses die Gleichgewichtskurve von (a) nach (b), womit in der dritten und vierten Horde bei einer Doppelkontakanlage (strichlierte Linie) ein höherer Umsatz und damit verminderte  $\text{SO}_2$ -Emissionen erreicht werden können. Eine Emissionsverminderung um 75 % bezogen auf  $\text{SO}_2$  ist durch die Umwandlung einer Einzelkontakanlage in eine Doppelkontakanlage möglich [BOL & KOHEN, 1993]. Es fallen weder zusätzliche Emissionen noch Abfälle an. Die Minderung der  $\text{SO}_2$ -Emissionen resultiert direkt in eine höhere Produktausbeute.

### 3.2.2.1 Sekundärmaßnahmen zur Minderung von $\text{SO}_2$ -Emissionen

#### Ammoniakwaschverfahren:

Ammoniakwaschverfahren werden derzeit in erster Linie als Emissionsminderungsmaßnahmen bei Einzelkontakanlagen eingesetzt. Beim Ammoniakwaschverfahren wird das im Abgas enthaltene  $\text{SO}_2$  in einem zweistufigen Wäscher mit einer wässrigen Ammoniaklösung ausgewaschen und als Ammoniumsulfid bzw. Ammoniumhydrogensulfid gelöst.  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fallen als Ammoniumsulfat bzw. Ammoniumhydrogensulfat an. Die Waschlösung wird mit konzentrierter Schwefelsäure zu  $\text{SO}_2$  und Ammoniumsulfat umgesetzt. Das in der Waschlösung gelöste  $\text{SO}_2$  wird sodann mit Luft ausgetrieben und dem Lufttrockner der Schwefelsäureanlage zugeführt.

Mit dem Einsatz eines Ammoniakwäschers fallen Ammoniumsalze an, deren Deponierung aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit aufwendig und mit hohen Betriebskosten verbunden ist. Eine Verwertung der Ammoniumsalze für die Düngemittelproduktion ist bei Einsatz eines Ammoniakwäschers als Emissionsminderungsanlage einer Kontakanlage möglich, womit sich ein Einsatz eines Ammoniakwäschers insbesondere bei kleineren Schwefelsäureanlage anbietet, welche Teil einer Düngemittelproduktion sind. Weitere Kriterien für den Einsatz dieses Verfahrens sind sicherheitstechnische Aspekte bei der Handhabung von Ammoniak.

Mit dem Ammoniakwaschverfahren ist eine Verlagerung der  $\text{SO}_2$ - bzw.  $\text{SO}_3$ -Emissionen als wasserlösliche Ammoniumsalze verbunden. Für den Einsatz dieses Verfahrens ist somit eine Verwertungsmöglichkeit der Ammoniumsalze von Bedeutung. Eine Kostenabschätzung ist aufgrund dieser für den Einzelfall unterschiedlichen Voraussetzungen nur schwer möglich.

Durch den Einsatz einer  $\text{NH}_3$ -Endgaswäsche können die  $\text{SO}_2$  Emissionen um 88 % [RENTZ, 1998] und die  $\text{SO}_3$  Emissionen um 50-75 % vermindert werden [VDI, 1984; BOL & KOHEN, 1993]. Bei einer holländischen Einzelkontakanlage konnten die  $\text{SO}_2$ -Emissionen mit dem Einsatz eines Ammoniakwäscher auf 210 mg/Nm<sup>3</sup> gemindert werden [BOL & KOHEN, 1993].

#### Natriumwaschverfahren:

Beim Natriumwaschverfahren wird zur Verminderung der  $\text{SO}_2$ -Emissionen als Waschlösung eine Salzlösung auf der Basis von Natriumhydroxid oder Soda herangezogen. Das absorbierte  $\text{SO}_2$  reagiert mit der Waschlösung dabei zu Natriumsulfid, welches mit im Abgas vorhandenem Sauerstoff quantitativ zu Natriumsulfat reagiert.

Mit dem Einsatz eines Natriumwäschers fallen Natriumsalze an, deren Deponierung aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit aufwendig und mit hohen Kosten verbunden ist. Zur Verwertung können die Natriumsalze in einer Aufbereitungsstufe mit Kalkmilchsuspension versetzt, wobei der anfallende Gips industriell genutzt und das regenerierte Natriumhydroxid in den Prozess rückgeführt werden kann. Wesentliches Kriterium für den Einsatz des Natriumwaschverfahrens ist somit die Verwertungsmöglichkeit der entstehenden Natriumsalze. Die Abscheidung von  $\text{SO}_2$  liegt bei Natriumwaschverfahren bei etwa 85 – 95 % [RENTZ, 1998].

### Gipssuspensionswäscher:

Gipssuspensionswäscher dienen zur Abscheidung von  $\text{SO}_2$  nach Kraftwerken, Abfallverbrennungsanlagen und Industrieanlagen. Bei diesen Verfahren wird  $\text{SO}_2$  im Abgas in einer Kalk-(stein)suspension absorbiert, und durch zusätzliches Einblasen von Luft zu  $\text{SO}_3$  oxidiert, welches wiederum mit der eingesetzten Suspension zu Gips reagiert. Mit dem Einsatz eines Gipssuspensionswäschers können die  $\text{SO}_2$ -Emissionen um 90-95 % gemindert werden [RENTZ; 1998]

Ein Einsatz von Gipssuspensionswäscher bei Schwefelsäureanlagen ist prinzipiell möglich. Insbesondere bei kleineren Einzelkontaktanlagen werden derzeit als Emissionsminderungsmaßnahmen Ammoniak- bzw. Natriumwaschverfahren eingesetzt, wobei jedoch ein Einsatz dieser Verfahren von der jeweiligen Verwertungsmöglichkeit des anfallenden wasserlöslichen Reststoffes abhängt (Weiterverarbeitung zu Düngemittel bzw. Gips). Eine Kostenabschätzung dieser Verfahren ist aufgrund dieser für den Einzelfall unterschiedlichen Voraussetzungen nur schwer möglich. Gegenüber Natrium- bzw. Ammoniakwaschverfahren den Vorteil, dass mit Gips unmittelbar ein wasserunlöslicher Reststoff anfällt, welcher problemlos weiterverarbeitet oder deponiert werden kann, womit hier auch der Einsatz dieses bei verschiedensten Industrieanlagen eingesetzten Verfahrens auch für Schwefelsäureanlagen in Betracht gezogen werden kann.

Gipssuspensionswäscher sind meist als Gegen- oder Gleichstromwäscher mit mehreren Zerstäubungsebenen ausgeführt. Eine Umlaufsuspension wird aus dem Wäschersumpf zu Düsenebenen gefördert, wobei die Düsenebenen so ausgelegt sind, dass eine gute Verteilung des Umlaufwassers in Form kleiner Tropfen im Abgas erfolgt. Der Großteil der Tropfen des Umlaufkreises fällt direkt in den Wäschersumpf. Der mit den Abgasen mitgerissene Teil der Waschsuspension wird durch Tropfenabscheider abgeschieden und ebenfalls in den Wäschersumpf geleitet. Zur Oxidation des absorbierten  $\text{SO}_2$  wird in den Wäschersumpf Luft eingeblasen. Durch eine geregelte Ausschleusung von Gips wird im Umlaufwasser die Suspension mit konstantem Feststoffgehalt gefahren. Der ausgeschleuste Teilstrom wird in Zentrifugen oder Vakuumfiltern entwässert.

Die Kosten für diese Technologie können aus vergleichbaren Anlagen der Abfallentsorgung und der Kraftwerkstechnik abgeschätzt werden. Zur Abschätzung der Kosten für eine  $\text{SO}_2$ -Minderung einer Doppelkontakanlage wurde ein Gipssuspensionswäscher für einen Abgasvolumenstrom von  $36.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  und eine  $\text{SO}_2$ -Minderung von  $1.200 \text{ mg/Nm}^3$  auf  $100 \text{ mg/Nm}^3$  vorausgesetzt, wobei die Produktion der Schwefelsäureanlage mit  $145.000 \text{ t/a H}_2\text{SO}_4$  angenommen wurde. In Tab. 3.8 sind die wesentlichen Positionen der Kosten angeführt.

Da bei Schwefelsäureanlagen ausschließlich  $\text{SO}_2$  abgeschieden wird und keine anderen mitabzuscheidenden sauren Schadstoffe enthalten sind, ist bei Einsatz eines Gipssuspensionswäschers weder ein Vorwäscher noch eine Abwasseraufbereitungsanlage erforderlich. Die Investkosten für einen Gipswäscher ohne Vorwäscher und Abwasserreinigung betragen etwa 20,1 Mio. ATS, womit sich bei einem Zinssatz von 6% und einer Laufzeit von 15 Jahren eine jährliche Belastung von 2,07 Mio. ATS/a ergibt.

Die Betriebskosten des Gipssuspensionswäschers ergeben sich aus den Wartungskosten, aus dem elektrischen Energiebedarf, aus dem Betriebsmittelbedarf und aus der Entsorgung der Rückstände. Die Wartungskosten, welche mit 2 % der Investkosten angesetzt wurden, ergeben sich mit etwa 0,40 Mio. ATS/a.

Der Energiebedarf wird im wesentlichen vom gaseitigen Druckverlust der Anlage und von den Umwälzpumpen für die Waschwasserkreise bestimmt. Für den Saugzug ergibt sich der Energiebedarf bei einem Druckverlust von 25 mbar, einer Saugzug-Betriebstemperatur von  $100^\circ\text{C}$  bei einem Gesamtwirkungsgrad von 70 % mit etwa  $49 \text{ kWh/h}$ . Der Energiebedarf der Umwälzpumpen ergibt sich aus der Wasserumlaufmenge, welche sich wiederum aus dem Abgasvolumenstrom und der abgeschiedenen  $\text{SO}_2$ -Fracht errechnet, weiters aus der Förder-

höhe der Umwälzpumpen, welche mit 2,5 bar angenommen wurde, sowie aus dem Pumpenwirkungsgrad, welcher mit 70 % angenommen wurde. Der Strombedarf für zusätzliche Verbraucher wurde mit 20 % des Energiebedarfs der Umlaufpumpen angenommen, womit sich ein Energiebedarf der Umwälzpumpen und zusätzlicher Verbraucher von etwa 100 kWh/h ergibt. Insgesamt betragen die jährlichen Energiekosten 0,75 Mio. ATS/a.

Tab. 3.8: Wesentliche Positionen der Kosten eines Gipssuspensionswäschers zur SO<sub>2</sub>-Minderung einer Doppelkontakanlage (10,5 Vol. % SO<sub>2</sub> vor dem Kontakturm) mit einer Produktion von 145.000 t/a und einem Abgasstrom von 36.000 Nm<sup>3</sup>/h Abgas bei einer Emissionsminderung von 1.200 mg/Nm<sup>3</sup> auf 100 mg/Nm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>

		ATS/Einheit	Mio. ATS/a
Abgasvolumenstrom [Nm <sup>3</sup> /h]	36.000		
Betriebsstunden [h/a]	8.400		
Rohgaskonzentration [mg/Nm <sup>3</sup> ]	1.200		
Reingaskonzentration [mg/Nm <sup>3</sup> ]	100		
SO <sub>2</sub> -Emissionsminderung [kg/h]	40		
<b>Investkosten [Mio. ATS]</b>	<b>20,1</b>		
<b>Belastung aus den Investkosten inkl. Zinsen [Mio. ATS/a]</b>	<b>2,07</b>		<b>2,07</b>
Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz [%]	6		
<b>Kosten Wartung und Verschleiß [Mio. ATS/a]</b>	<b>0,40</b>		<b>0,40</b>
Wartung und Verschleiß [% der Investkosten]	2		
<b>Energieverbrauch</b>			
Druckverlust [mbar]	25		
zusätzl. Energieverbrauch des Saugzuges [kWh/h]	49	0,6 ATS/kWh	<b>0,25</b>
zusätzliche Stromverbraucher [kWh/h]	100	0,6 ATS/kWh	<b>0,50</b>
<b>Betriebsmittel</b>			
CaO-Verbrauch [kg/h]	35	1 ATS/kg	<b>0,29</b>
Entsorgung der Rückstände [kg/h]	118	0,2 ATS/kg	<b>0,20</b>
Wasserbedarf [m <sup>3</sup> /h]	2,7	2 ATS/m <sup>3</sup>	<b>0,04</b>
<b>bewertete jährliche Gesamtkosten [Mio. ATS/a]</b>			<b>3,76</b>
<b>bewertete Kosten bezogen auf abgeschiedenes SO<sub>2</sub> [ATS/t SO<sub>2</sub>]</b>			<b>11.900</b>
<b>bewertete Kosten bezogen auf die Schwefelsäureproduktion [ATS/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>			<b>25,1</b>

An Betriebsmittel werden Kalk sowie Wasser eingesetzt. Der CaO-Bedarf verhält sich stöchiometrisch zur abzuscheidenden Fracht an SO<sub>2</sub> und ergibt sich mit etwa 35 kg/h. Auch die zu entsorgenden Rückständen fallen stöchiometrisch zur abgeschiedenen SO<sub>2</sub>-Fracht an, wobei in den Rückständen ein Wassergehalt von 10 % angenommen wurde. Es fallen etwa

118 kg/h Rückstände an. Das mit den Rückständen ausgeschleuste Wasser muss laufend erneuert werden, wobei sich die zu erneuernde Wassermenge mit 2,7 m<sup>3</sup>/h errechnet. Insgesamt ergeben sich Kosten für Betriebsmittel und für die Entsorgung von 0,53 Mio. ATS/a.

Die jährlichen Gesamtkosten eines Gipssuspensionswäschers betragen insgesamt ca. 3,76 Mio. ATS. Bezogen auf die abgeschiedene Fracht ergeben sich Kosten von etwa 11.900 ATS/t SO<sub>2</sub>. Bezogen auf eine Schwefelsäureproduktion von 145.000 t/a ergeben sich spezifische Mehrkosten von 25,1 ATS/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Zur Abschätzung der Kosten für eine SO<sub>2</sub>-Minderung einer **Einzelkontakanlage** wurde ein Gipssuspensionswäscher für einen Abgasvolumenstrom von 10.000 Nm<sup>3</sup>/h und eine SO<sub>2</sub>-Minderung von 1.500 mg/Nm<sup>3</sup> auf 100 mg/Nm<sup>3</sup> vorausgesetzt wurde. Die Produktion der Schwefelsäureanlage wurde mit 6.000 - 7.000 t/a angenommen. In Tab. 3.9 sind die wesentlichen Positionen der Kosten angeführt.

Tab. 3.9: Wesentliche Positionen der Kosten eines Gipssuspensionswäschers zur SO<sub>2</sub>-Minderung einer Einzelkontakanlage (2 Vol % SO<sub>2</sub> vor dem Kontaktturm) mit einem Abgasstrom von 10.000 Nm<sup>3</sup>/h Abgas bei einer Emissionsminderung von 1.500 mg/Nm<sup>3</sup> auf 100 mg/Nm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>

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

Die Investkosten für einen Gipswäscher ohne Vorwäscher und Abwasserreinigung betragen etwa 10,5 Mio. ATS, womit sich bei einem Zinssatz von 6% und einer Laufzeit von 15 Jahren eine jährliche Belastung von 1,08 Mio. ATS/a ergibt.

Die Betriebskosten des Gipsuspensionswäschers ergeben sich aus den Wartungskosten, aus dem elektrischen Energiebedarf, aus dem Betriebsmittelbedarf und aus der Entsorgung der Rückstände. Die Wartungskosten, welche mit 2% der Investkosten angesetzt wurden, ergeben sich mit etwa 0,21 Mio. ATS/a.

Der Energiebedarf wird im wesentlichen vom gaseitigen Druckverlust der Anlage und von den Umwälzpumpen für die Waschwasserkreise bestimmt. Für den Saugzug ergibt sich der Energiebedarf bei einem Druckverlust von 25 mbar, einer Saugzug-Betriebstemperatur von 100°C bei einem Gesamtwirkungsgrad von 70 % mit etwa 14 kWh/h. Der Energiebedarf der Umwälzpumpen ergibt sich aus der Wasserumlaufmenge, welche sich wiederum aus dem Abgasvolumenstrom und der abgeschiedenen SO<sub>2</sub>-Fracht errechnet, weiters aus der Förderhöhe der Umwälzpumpen, welche mit 2,5 bar angenommen wurde, sowie aus dem Pumpenwirkungsgrad, welcher mit 70 % angenommen wurde. Der Strombedarf für zusätzliche Verbraucher wurde mit 20 % des Energiebedarfs der Umlaufpumpen angenommen, womit sich ein Energiebedarf der Umwälzpumpen und zusätzlicher Verbraucher von etwa 26 kWh/h ergibt. Insgesamt betragen die jährlichen Energiekosten 0,21 Mio. ATS/a.

An Betriebsmittel werden Kalk sowie Wasser eingesetzt. Der CaO-Bedarf verhält sich stöchiometrisch zur abzuscheidenden Fracht an SO<sub>2</sub> und ergibt sich mit etwa 12,3 kg/h. Auch die zu entsorgenden Rückständen fallen stöchiometrisch zur abgeschiedenen SO<sub>2</sub>-Fracht an, wobei etwa 108 kg/h Rückstände mit einem angenommenen Wassergehalt von 10% anfallen. Das mit den Rückständen ausgeschleuste Wasser muss laufend erneuert werden, wobei sich die zu erneuernde Wassermenge mit 0,7 m<sup>3</sup>/h errechnet. Insgesamt ergeben sich Kosten für Betriebsmittel und für die Entsorgung von 0,18 Mio. ATS/a.

Die jährlichen Gesamtkosten eines Gipsuspensionswäschers betragen insgesamt ca. 1,70 Mio. ATS. Bezogen auf die abgeschiedene Fracht ergeben sich Kosten von etwa 15.200 ATS/t SO<sub>2</sub>. Da entsprechende Einzelkontaktanlagen nicht hauptsächlich zur Produktion von Schwefelsäure, sondern in erster Linie zur Emissionsminderung von schwefelhaltiger Abluft betrieben werden, wurde von einer Angabe der Kosten in Bezug auf die produzierte Schwefelsäure abgesehen.

### **Sulfacidverfahren:**

Beim Sulfacidverfahren wird das Abgas nach dem SO<sub>3</sub>-Absorber mit Dampf befeuchtet und durch einen mit Aktivkohle beladenen Reaktor geleitet. SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden an der Aktivkohle festgehalten, wobei SO<sub>2</sub> durch vorhandenen Sauerstoff zu SO<sub>3</sub> oxidiert wird. Die Aktivkohle wird in regelmäßigen Abständen mit Wasser regeneriert, wobei 20-25 %ige Schwefelsäure anfällt, welche als Prozesswasser bei der Schwefelsäureanlage verwendet werden kann. Mehr als 90 % des SO<sub>2</sub> kann aus dem Abgas entfernt werden [MÜLLER, 1994]. Für dieses Verfahren konnten keine Daten für eine Kostenabschätzung in Erfahrung gebracht werden.

### **oxidierende Waschverfahren (Peracidoxverfahren)**

Mit dem Peracidoxverfahren werden die im Abgas enthaltenen schwefelsauren Bestandteile mit Wasserstoffperoxyd oder elektrochemisch erzeugter Monoperoxy-Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>) zu reiner Schwefelsäure oxidiert. Da die Abgase aus einer Schwefelsäureanlage meist frei von anderen Verunreinigungen sind, kann mit diesem Verfahren unmittelbar reine Schwefelsäure hergestellt werden. Mit oxidierenden Waschverfahren ist die Herstellung von Schwefelsäure aus dem Schwefelgehalt der Abgase möglich, womit beim Einsatz als Emissionsminderungsverfahren in einer Schwefelsäureanlage keine zusätzlichen Reststoffe anfallen, da die Schwefelsäure als Prozesswasser verwendet werden kann. Der Abscheidgrad für SO<sub>2</sub> liegt über 98 % [RENTZ et al., 1998].

Der Waschturm ist als Zweikreisreaktor ausgeführt. Die Zugabe von Wasserstoffperoxyd erfolgt im oberen Kreislauf, wobei der Überlauf des oberen Kreislaufes in den unteren Kreislauf fließt. Der untere Kreislauf wird aus dem Sumpf gespeist, aus welchem gleichzeitig Schwefelsäure abgezogen wird.

Aufgrund des  $H_2O_2$ -Verbrauchs bzw. des Energiebedarfs zur Herstellung der Monoperoxy-Schwefelsäure ist eine Einsatz dieses Minderungsverfahrens mit verhältnismäßig hohen Betriebskosten verbunden.  $H_2O_2$ -Waschverfahren werden insbesondere in kleineren Anlagen bzw. für das Anfahren oder Abschalten von Schwefelsäureanlagen eingesetzt.

Eine  $H_2O_2$ -Wäsche ist bei der Fa. Degussa AG (Wesseling, BRD) einer Doppelkontakanlage nachgeschaltet, welche Spaltgas aus Abfallsäure verarbeitet. Der  $SO_2$ -Gehalt nach der Doppelkontakanlage beträgt etwa  $1.100 \text{ mg/Nm}^3$ . Mit dem Einsatz des Wäschers liegen die  $SO_2$ -Emissionen unterhalb  $100 \text{ mg/Nm}^3$  [FLEISCHER et al., 1995].

### 3.2.3 Übersicht der $SO_2$ -Emissionsminderungsverfahren

Tab. 3.10 gibt einen Überblick über Maßnahmen zur  $SO_2$ -Minderung bei Schwefelsäureanlagen, wobei Wirkungsgrade der einzelnen  $SO_2$ -Minderungsverfahren, Anlagenbeispiele sowie Verlagerungseffekte, welche mit Einsatz der Minderungsverfahren entstehen, angegeben sind.

Maßnahmen zur Minderung von  $SO_2$ -Emissionen sind bei **Einzelkontakanlagen** Stand der Technik. Bei einem  $SO_2$ -Rohgasgehalt von 2 Vol. % sind mit primären Emissionsminderungsmaßnahmen  $SO_2$ -Emissionen unter  $500 \text{ mg/Nm}^3$  erreichbar.

Ein Betrieb von **nasskatalytischen Verfahren** ohne weitere  $SO_2$ -Emissionsminderungsmaßnahmen entspricht lediglich bei geringen  $SO_2$ -gehalten ( $< 0,5 \text{ Vol. \% } SO_2$ ) dem Stand der Technik.

Bei **Doppelkontakanlagen** mit 4 Horden sind bei einem konstanten  $SO_2$ -Rohgasgehalt zwischen 9,5 und 11 Vol. %  $SO_2$ , Emissionen von  $600\text{-}800 \text{ mg } SO_2/\text{Nm}^3$  erreichbar. Mit dem Einsatz von Cs-dotierten Katalysator bzw. bei einer Umrüstung auf eine 5 Horden-Anlage durch den Einbau einer 5 Kontakthorde (bei entsprechender Dimensionierung des Kontaktturmes möglich) sind Umsatzgrade von 99,9 % und  $SO_2$ -Emissionen von  $300 \text{ mg/Nm}^3$  erreichbar.

Ein Einsatz von **sekundären Emissionsminderungsverfahren** ist sowohl bei Einzel- als auch bei Doppelkontakanlagen möglich, wobei je nach Verfahren  $SO_2$ -Emissionen von  $100\text{-}200 \text{ mg/Nm}^3$  erreichbar sind.

Tab. 3.10: Übersicht von Emissionsminderungsmaßnahmen

Emissionsminderungsmaßnahme	Minderung von SO <sub>2</sub>	Reingaskonzentrationen von Anlagenbeispielen		Verlagerungseffekte
		ohne Emissionsminderung	mit Emissionsminderung	
Umbau Einzelkontaktanlage zu Doppelkontaktanlage	75 %	k. A.	k. A.	keine
Verdünnung des SO <sub>2</sub> -haltigen Rohgases	ca. 35 %	2,5 kg SO <sub>2</sub> /t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,6 kg SO <sub>2</sub> /t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Energieverbrauch bzw. Energieverluste
zusätzliche fünften Horde in Doppelkontaktanlage	50-70%	k. A.	300 mg/Nm <sup>3</sup>	keine
Katalysator austausch bzw. Einsatz von aktiveren Katalysator in Doppelkontaktanlage	bis 50 %	ca. 1500 mg/Nm <sup>3</sup>	700 mg/Nm <sup>3</sup>	keine
Cs-dotierter Katalysator in Einzelkontaktanlage	50-70 %	ca. 1500 mg/Nm <sup>3</sup>	< 500 mg/Nm <sup>3</sup>	keine
Cs-dotierter Katalysator in Doppelkontaktanlage	50-70 %	700 mg	250 mg	keine
Gipssuspensionswäscher	90-95%	k. A.	k. A.	Chemikalienverbrauch; Anfall von Gips
Ammoniakwäscher	> 88%	k. A.	210 mg/Nm <sup>3</sup>	Chemikalienverbrauch; Anfall von NH <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub>
Natriumwäscher	85-95%	k. A.	k. A.	Chemikalienverbrauch; Anfall von Gips
Oxidierende Wäscher	98%	1100 mg/Nm <sup>3</sup>	100 mg/Nm <sup>3</sup>	Chemikalien- bzw. Energieverbrauch
Sulfacidverfahren	90%	k. A.	k. A.	keine

### 3.3 Abwasser

Potentielle Emissionsquellen für Abwasseremissionen bei der Schwefelsäureherstellung sind Abwässer aus der nassen Abgasreinigung von metallurgischen Abgasen, von Röstgasen der Pyritabröstung und von Spaltgasen der Abfallsäurespaltung. Auch bei der Aufbereitung von H<sub>2</sub>S-haltigen Gasen für die Schwefelsäureherstellung fallen Abwässer an.

#### Abwässer aus der Gasreinigung

Die bei metallurgischen Prozessen, bei der Abröstung von Pyrit sowie bei der Aufarbeitung von Abfallsäuren und Metallsulfaten anfallenden SO<sub>2</sub>-haltigen Rohgase, werden vor der Kontaktanlage u.a. mit nassen Wäschern gereinigt (siehe Kap. 2.3), wobei flüchtige Schadstoffe wie Arsen trioxid, HCl, HF und SO<sub>3</sub> sowie Reststäube abgetrennt werden. Die Schadstoffe reichern sich im Waschwasser an. Ein Teil der Waschlösung wird laufend abgezogen und ersetzt. In der abgezogenen Waschlösung enthaltene Feststoffe sedimentieren in Absetzkammern und werden als Waschschlämme abgezogen und deponiert. In der Waschsäure gelöstes Arsen wird durch Fällung abgetrennt und deponiert.

Bei der Norddeutschen Affinerie wird die bei der Rohgasrasreinigung abgezogene Kreislaufsäure dekantiert und zusammen mit Abfallsäuren aus anderen Betriebsteilen thermisch gespalten, wobei die Spaltgase nach einer weiteren Wäsche der Kontakтанlage zugeführt werden. Über 90% des Säureeintrags in die Spaltanlage wird in Form von  $\text{SO}_2$  der Doppelkontakтанlage rückgeführt. Das Waschwasser des Spaltofenabgases wird als Hüttenabwasser abgeleitet. [FLEISCHER et al., 1995]

Die Abtrennung von  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigen Abgasen aus **Kokereien** zur Herstellung von Schwefelsäure erfolgt in  $\text{H}_2\text{S}$ -Wäschern, wobei das beladene Waschwasser in einen  $\text{NH}_3$ -Abtreiber-Entsäurer gelangt, in welchem zuerst  $\text{H}_2\text{S}$  und in der Folge  $\text{NH}_3$  ausgetrieben wird. Das ausgetriebene  $\text{H}_2\text{S}$  wird zur Schwefelsäureherstellung verbrannt, das ausgetriebene  $\text{NH}_3$  zum Teil im  $\text{H}_2\text{S}$ -Wäscher wiedereingesetzt. Erhebliche Mengen  $\text{NH}_3$  gelangen jedoch zusammen mit nicht ausgetriebenen  $\text{H}_2\text{S}$  nach dem  $\text{NH}_3$ -Abtreiber-Entsäurer ins Abwasser.

### **Diffuse Emissionen**

Aufgrund der äußerst korrosiven Bedingungen kann durch Leckbildung es bei der Säurekühlung zu diffusen Emissionen kommen. Im Bereich von Säurekühlern sind Auffangbecken für die Kühlwässer vorgesehen. Der pH-Wert der Kühlwässer wird mit NaOH korrigiert. Abfüllanlagen sind mit Auffangtassen versehen.

### **Kühlkreislaufwässer**

Kühlkreislaufwässer verschmutzen mit der Zeit und werden durch Abschlämmen und Zusatz von Frischwasser auf dem notwendigen Qualitätspegel gehalten.

## 4 SCHWEFELSÄUREANLAGEN IN ÖSTERREICH

In Österreich sind derzeit fünf Anlagen zur Herstellung von Schwefelsäure in Betrieb. In Tab. 4.1 sind Daten über Kapazität, Einsatzstoffe, Umsatzraten und Emissionen dieser Anlagen angegeben.

Tab. 4.1: Schwefelsäureanlagen in Österreich [Herstellerangaben]

	Donau Chemie	VOEST Linz	Lenzing AG	Lenzing AG	Glanzstoff Austria GmbH
<b>Kapazität bezogen auf 100 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	690 t/d	20 t/d	270 t/d	66 t/d	5.000 t/a
<b>SO<sub>2</sub> Quelle</b>	Elementarer Schwefel	H <sub>2</sub> S im Kokereigas	Elementarer Schwefel	Verbrennung von Spinnereiabgasen (CS <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S) u. Schwefel	katalytische Umsetzung von Spinnereiabgasen (CS <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S)
<b>Prozess</b>	Doppelkontaktverfahren (4 Horden)	Einzelkontakt mit modifizierter vierten Horde	Doppelkontaktverfahren (4 Horden)	kombiniertes nass/trockenes Doppelkontaktverfahren (4 Horden)	nasskatalytisches Verfahren (1 Horde)
<b>SO<sub>2</sub> Gehalt vor dem Kontakturm</b>	9,5 Vol %	ca. 2 Vol %	11-11,5 Vol %	8 Vol %	ca. 8.400 mg/Nm <sup>3</sup>
<b>Umsatzgrad [%]</b>	99,7 - 99,8	99,5	99,8	99,8	99
<b>SO<sub>2</sub>-Emissionen [mg/Nm<sup>3</sup>]</b>	600 - 700	< 500	810	500	120
<b>[kg/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>	2,1	ca. 4,5	ca. 1,4	1,18	ca. 9
<b>SO<sub>3</sub>-Emissionen [mg/Nm<sup>3</sup>]</b>	10 - 15	30	< 50	ca. 30	nicht nachweisbar
<b>[kg/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>	0,01 - 0,02	ca. 0,3	< 0,08	ca. 0,07	-
<b>Emissionsminderungsmaßnahmen</b>	erhöhter SO <sub>2</sub> -Umsatz durch verringerten SO <sub>2</sub> -Gehalt vor dem Kontakturm	erhöhter SO <sub>2</sub> -Umsatz durch Einsatz von Cs-dotiertem Katalysator im Kontakturm	erhöhter SO <sub>2</sub> -Umsatz durch Einsatz von aktiveren Katalysatoren	kombinierte nass-/trockene katalytische Verfahrensweise	Nasselektrofilter zur Reduktion von SO <sub>3</sub> -Emissionen

- Die **DONAU CHEMIE GmbH** stellt 94-96%ige Schwefelsäure aus elementarem Schwefel nach dem trockenen Doppelkontaktverfahren mit 4 Katalysatorhorden her, wobei zwei Stränge in Einsatz sind.
- Die **LENZING AG** produziert Schwefelsäure aus dem Starkgas (40-45 Vol. %  $H_2S$  und 10-15 Vol. %  $C_2S$ ) der Viskosespinnerei. Die Starkgase werden verbrannt, wobei durch die Verbrennung einer entsprechenden Menge an elementarem Schwefel die  $SO_2$ -Konzentration im Rohgas konstant auf 8 Vol. %  $SO_2$  gehalten wird. Die Umsetzung zu Schwefelsäure erfolgt mit einem kombinierten nass-/trockenkatalytischen Doppelkontaktverfahren. In einer zweiten Anlage wird elementarer Schwefel verbrannt und in einer trockenen Doppelkontakthanlage umgesetzt. Die produzierte Säure (98,5%ig) wird intern verwendet.
- Die **VOEST ALPINE Stahl Linz** erzeugt 95 %ige Schwefelsäure aus  $H_2S$ -haltigen Gasen, welche bei der Reinigung des Kokereigases anfallen. Die  $H_2S$ -haltigen Gase werden in liegenden Öfen bei ca. 1.000-1.150 °C verbrannt, worauf die Verbrennungsgase unter Heißdampfgewinnung abgekühlt werden und das in den Verbrennungsgasen enthaltene Wasser kondensiert wird. Die Verbrennungsgase (ca. 2 Vol. %  $SO_2$ ) werden getrocknet und mit einem modifizierten Einzelkontaktverfahren mit 4 Katalysatorhorden zu Schwefelsäure verarbeitet. In der vierten Horde dieser Einzelkontakthanlage wird Cäsium-dotierter Katalysator eingesetzt, wobei vor dieser Horde zusätzlich getrocknete Oxidationsluft eingeblasen wird. Die Katalysatorhorden wurden zudem vergrößert. Damit kann ein Emissionsgrenzwert von 150 kg  $SO_2/d$  und ein HWM von ca. 500 mg/ $Nm^3$  eingehalten werden. Eine technische Beschreibung der Anlage liefert [HUBER et al., 1996].
- Die **GLANZSTOFF Austria GmbH** erzeugt 88 %ige Schwefelsäure aus  $H_2S$ - und  $CS_2$ -haltiger Abluft der Viskoseherstellung (ca. 22 000  $Nm^3/h$  bei einer Beladung von 2,4 g/ $Nm^3$   $H_2S$  und 2,3 g/ $Nm^3$   $CS_2$ ). Insgesamt werden vier Abluftströme zur Herstellung von Schwefelsäure herangezogen (Abluft der Sulfidierungsanlage, der Löseanlagen, der Vakuummentgasung, und der Spinnbadaufbereitung). Die Abluftströme werden durch Wärmeverschiebung (Abwärme aus der Umsetzung von  $SO_2$ ) vorgewärmt und mittels Stützfeuerung weiter erhitzt. Die katalytische Umsetzung der  $H_2S$ -haltigen Gase zu  $SO_2$  erfolgte an einem Edelmetallkatalysator bei Temperaturen zwischen 350°C und 400 °C. Die  $SO_2$ -haltigen Gase (ca. 0,3 Vol. %  $SO_2$ ) werden unmittelbar nach der Umsetzung zu  $SO_2$  im gleichen Reaktor an einem  $V_2O_5$ -Katalysator nasskatalytisch umgesetzt, wobei ein Umsatzgrad von 99 % (Katalysatormenge 20 t) erreicht wird. Aufgrund des geringen  $SO_2$ -Gehaltes ist lediglich eine Katalysatorhorde für die Umsetzung vorgesehen. Durch anschließende Kondensation wird 88 %ige  $H_2SO_4$  gebildet. Durch die relativ hohe Temperatur bei der Kondensation (180°C) weist der Abluftstrom erhebliche Konzentrationen an Schwefelsäureaerosolen auf. Zur Abscheidung dieser Schwefelsäureaerosole wird nach der Kondensation ein Nasselektrofilter eingesetzt. Die im Elektrofilter abgeschiedene Schwefelsäure (ca. 30 %ig) wird im Schwefelsäurekondensator wiedereingesetzt.  $SO_2$ -Emissionen von 120 mg werden erreicht. Die  $SO_3$ - bzw. ( $H_2SO_4$ -) Konzentration in der Abluft wurde unterhalb der Nachweisgrenze angegeben. Die Investkosten für die Gesamtanlage (inkl. Einrichtungen zur Gaserfassung) beliefen sich auf etwa 68 Mio. ATS. Die produzierte Schwefelsäure deckt etwa 20 % des für die Viskoseherstellung benötigten Schwefelsäurebedarfs. Die Anlage wurde 1999 in Betrieb genommen. Ein Emissionsgrenzwert von 200 mg/ $Nm^3$  wurde behördlich festgelegt. [GLANZSTOFF, 2000].

## 5 GESETZLICHE RAHMENBEDINGUNGEN FÜR DEN BETRIEB VON SCHWEFELSÄUREANLAGEN

### 5.1 Österreich

In Österreich unterliegen die Anlagen zur Schwefelsäureherstellung der Gewerbeordnung. Es gibt keine Einzelverordnung; bei den zu erteilenden Genehmigungen wird von den zuständigen Sachverständigen auf die TA-Luft bzw. die VDI-RL 2298 und den aktuellen Entwicklungen in der Industrie zurückgegriffen.

### 5.2 Deutschland

Als Verwaltungsvorschrift ist in Deutschland die Deutsche Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft in der aktuellen Fassung maßgeblich, wobei in der 4. BImSchV die Herstellung von Schwefelsäure in Nr 4.1a angeführt ist.

In der TA Luft in der gültigen Fassung (1986) sind unter Nr. 3.3.4.1a.2 für die Begrenzung der Schwefeldioxidemissionen aus dem behandelten Industriekreis vor allem Umsatzgrade aber auch einzusetzende Emissionsminderungsverfahren festgeschrieben.

#### Doppelkontaktverfahren

Gehalt an SO <sub>2</sub> im Einsatzgas	Umsatzrate
< 8 Vol. %	min 99%
> 8 Vol. %	min 99,5% bei schwankenden Gasbedingungen. min 99,6% bei konstanten Gasbedingungen.

*Die Emissionen an SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> sind durch Einsatz des Peracidox-Verfahrens, einer fünften Horde oder gleichwertigen Maßnahmen weiter zu vermindern.*

#### Kontaktverfahren ohne Zwischenabsorption (Einzelkontaktverfahren)

Gehalt an SO <sub>2</sub> im Einsatzgas	Umsatzrate
< 6 Vol. %	min 97,5%

*Die Emissionen an SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> sind durch Einsatz einer Ammoniakwäsche weiter zu vermindern.*

#### Nasskatalyse

Eine Umsatzrate von min 97,5% ist einzuhalten.

#### Emissionen an SO<sub>3</sub> dürfen

- bei konstanten Gasbedingungen .....60 mg/Nm<sup>3</sup>
  - in den übrigen Fällen .....0,12 g/Nm<sup>3</sup>
- nicht überschreiten.

### 5.3 Vereinigte Staaten

In den Vereinigten Staaten gibt es den Clean Air Act einen Code of Regulation, welcher Bestimmungen für die Emissionsstandards von Industrieanlagen enthält. In diesem Code sind für Schwefelsäureanlagen, welche elementaren Schwefel, Alkylierungsäure, H<sub>2</sub>S, organische Sulfide, Mercaptane und Säureschlamm verbrennen, Bestimmungen vorgesehen. Diese Anlagen dürfen nicht mehr als 2 kg SO<sub>2</sub> /t 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (entspricht einem Umsatz von 99,7%) und nicht mehr als 0,25 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> emittieren.

Ausgenommen von dieser Bestimmung sind die Schwefelsäureanlagen, die als Emissionsminderungsverfahren für andere Prozesse in Betrieb sind.

Für die Emissionen aus Hütten zur primären Erzeugung von Kupfer, Zink und Blei ist ein SO<sub>2</sub>-Emissionsgrenzwert von 650 vppm (1850 mg/Nm<sup>3</sup>) vorgeschrieben. [EPA, 1998]

## 6 MONITORING

Die Messung von Schadstoffen in den Abgasen von Schwefelsäureanlagen beschränkt sich auf  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ . Für die Messung sind den betreffenden Normen entsprechende Messmethoden und -geräte zu verwenden.

Für Schwefelsäureanlage ist die kontinuierliche Messung der  $\text{SO}_2$  - Konzentration im Abgas Stand der Technik. Es sind Messgeräte mit zwei Messbereichen im Einsatz, welche sowohl die  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen bei An- und Abfahrvorgängen als auch während des normalen Betriebs erfassen können.

Derzeit ist die kontinuierlich Messung von  $\text{SO}_3$  bzw. Schwefelsäurenebel noch nicht Stand der Technik. Die Probenahme erfolgt manuell; der Schwefelsäure- bzw.  $\text{SO}_3$  Gehalt kann mit titrimetrischen Methoden bestimmt werden.

## 7 LITERATURVERZEICHNIS

- BOL, B; KOHEN, E.A.E.M. (1993): Produktie van Zwavelzuur, Rapportnr. 773006143, RIVM, The Netherlands.
- BENDIXEN, O. R.; HANSEN, H.K. (1996): Topsøe WSA Technology Provides Efficient Desulphurization of Off-gases from Non-ferrous Roasters. In Proc. TMS Annual Meeting, Anaheim, Kalifornien.
- CEFIC (1999): Best available Techniques Reference Document on the Production of Sulfuric acid, [www.cefic.org](http://www.cefic.org), 20.7.1999
- COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES (1990): Technical Note on the Best Available Technologies not Entailing Excessive Costs for Sulfuric Acid Production, Report EUR 13006 EN.
- CHIDESTER, S. (1992): Improving Acid Plant Performance with Caesium-Promoted Catalyst. In Proc. AIChE Spring National Meeting, New Orleans, Louisiana.
- CRU (1998): Persönliche Mitteilung vom 22.12.1998.
- DONAU CHEMIE (1998): Persönliche Mitteilung vom 23.7.1998.
- EFMA (1995): Production of sulfuric acid. In Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry, Band 3, Brussels.
- ENVIRO-CHEM (1999): Cesium-promoted Catalyst, <http://www.enviro-chem.com/plant-tech/3rdtier/sulfcattop.html>, 1999
- EPA (1997): Code of Federal Regulation Title 40 , Part 60 (Updated 1997) – Standards of performance for new stationary sources, <http://www.epa.gov/docs/epacfr40/chapt-I.info/subch-C/40P0060/>.
- FELLINGER (1994): Einsatzgebiete und Einsatzmengen von Säuren und Laugen in Österreich – Endbericht, IB 479, UBA, Wien.
- FLEISCHER, G.; BARGFREDE, M.; & SCHILLER, U. (1995): Untersuchung des Standes der Technik zur Vermeidung und Verwertung von Abfallsäuren und Gipsen mit produktionspezifischen Beimengungen, Texte 8/95 Band I und II, UBA, Berlin.
- GLANZSTOFF, 2000: Persönliche Mitteilung vom 10.5.2000.
- HALDOR TOPSØE (1998): Persönliche Mitteilung vom 7.10.1998.
- HALDOR TOPSØE (1994): The Topsøe SNOX™ Process, Kurzinformation, Lyngby.
- HUBER, W.; KANDLER, W.; KRAINER, E.; WEGERER, J (1996): New Methods for the reduction of SO<sub>2</sub> in Waste Gas of Sulfuric Acid Plants. In Int. Cokemaking Congr. Proc., 3rd, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, Germany: 180-183.
- KOLAR, J. (1990): Stickoxide und Luftreinhaltung, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- KONGSHAUG (1998): Energy consumption and greenhouse gas emissions in fertilizer production; In: IFA technical conference papers - Marrakech (Marocco) 28 September - 1 October 1998
- LAHL, U.; ZESCHMAR-LAHL, B.; STUBENVOLL, J. (1997): Restmüllverbrennung in Anlagen zur Zementherzeugung, BE-097, UBA, Wien.
- LENZING (1999): Persönliche Mitteilung vom 13.07.99.
- LURGI (1998): Persönliche Mitteilungen 11.11. und 16.12.98.
- LURGI (1997): HEROS, The LURGI Heat Recovery System in Sulphuric Acid Plants, Firmeninformation, Frankfurt/Main.
- LÜDTKE, P.; WINKLER, E. (1991): Converter replaced in 18 days. In: Proc. AIChE Clearwater convention 1991, LURGI AG, Frankfurt.
- MÜLLER, H. (1994): Sulfur Dioxide and Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A25, VCH, Weinheim: 569-703.
- RANTALATHI, R.; KUIVALA, A. (1994): Bigger smelters, smaller emissions, Sulphur Bd. 230: 31-37.

- RENTZ, O.; SCHIEEF, H.J.; DORN, R.; SASSE, H.; KARL, U. (1998): Maßnahmen zur Emissionsminderung bei stationären Quellen in der Bundesrepublik Deutschland, Texte 25/98, UBA, Berlin.
- SANDER, U. (1976): Verfahrensentwicklungen zur SO<sub>2</sub> –Endgasreinigung mit Schwefelsäure als Endprodukt, DECHEMA Monographien, Nr. 80, Frankfurt/Main.
- SANDER, U.; ROTHE, U.; GERKEN, R. (1982): Schwefel und Anorganische Schwefelverbindungen. In Winnacker-Küchler, Band 2, Anorganische Technologie I, Carl Hanser Verlag, München Wien.
- SCHULTES, M. (1996): Abgasreinigung, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- SEITZ, E.; SCHULTE, A. (1985): Energy management and optimization in sulphuric acid plants, LURGI, Frankfurt / Main.
- SULPHUR (1991): Wet catalysis sulphuric acid processes dispose of problem waste gas, Sulphur, Bd. 215: 29-37.
- SULPHUR (1994): Acid recycling on the Rhine, Sulphur, Bd. 235: 55-57.
- VAVERE, A.; BHAMBRI, N.; HORNE, J.R.; HOULLE, L.S. (1994): New products and technologies for the sulfuric acid industry. In Proc. of the IFA Conference in Amman, Jordan.
- VDI – KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT (ed. 1984): Emissionsminderung Schwefelsäureanlagen, VDI-Richtlinien 2298, Düsseldorf.
- VOEST LINZ (1998): Persönliche Mitteilung vom 2.11.98 und 10.11.98
- WINDHAGER, H. J.; LÜDTKE, P.; E. WINKLER (1993): A Modern Metallurgical Sulphuric Acid Plant for an Urban Environment. In. Proceedings of Sulfur 93, 4-7 April, Hamburg, Germany. Published by British Sulphur Publishing, London, England.