

## IV. Schwefelreinigung und Schwefelgewinnung.

### A. Die volkswirtschaftliche Bedeutung des Schwefels.

Die Verwendung des Schwefels in einem Industrieland wie z. B. Deutschland ist außerordentlich groß. Im Gegensatz z. B. von Amerika oder Italien hat Deutschland kein natürliches Vorkommen von elementarem Schwefel. Die Einfuhr läßt sich deshalb nicht umgehen, sie kann nur durch Verarbeitung von schwefelhaltigen Bodenschätzen auf Elementarschwefel gemildert bzw. bei intensivster Ausnützung aller zur Verfügung stehenden technischen Verfahren weitgehend ersetzt werden. Der Bedarf an Elementarschwefel für das Jahr 1937 kann für den deutschen Verbrauch auf nahezu 70 000 t geschätzt werden. Die Gewinnung an elementarem Schwefel betrug 1934 insgesamt fast 30 000 t. Sie wird in der Zwischenzeit um etwa 20% erhöht worden sein, so daß immer noch eine entsprechend große Fehlmenge durch Einfuhr gedeckt werden muß. Die Gewinnung von Schwefelsäure erfordert im Gegensatz zu den nachfolgend aufgeführten Erzeugnissen keinen Elementarschwefel. Hierzu werden in der Hauptsache sulfidische Erze geröstet. Auch diese gelangen aus dem Ausland, und zwar vielfach aus Spanien zu uns.

Die nachstehende Zahlentafel 1 gibt über die Schwefel- und Schwefelsäure-Rohstoffbilanz Deutschlands Aufschluß<sup>1)</sup>.

Der Verbrauch des elementaren Schwefels läßt sich entsprechend den technischen Verwendungszwecken in nachfolgende Gruppen aufteilen<sup>2)</sup>. Die größte Menge wird zu Schwefelkohlenstoff aufgearbeitet. Diese dient zur Herstellung von Zellwolle und von viskoser Seide, weiter als Lösungsmittel und außerdem zur Schädlingsbekämpfung. Für 1 kg Zellwolle werden etwa 0,25 kg Schwefelkohlenstoff benötigt. Zur Vulkanisation von Kautschuk wird etwa 3% Schwefel, auf die Gesamtmenge des vulkanisierten Kautschuks gerechnet, verbraucht. Im Gegensatz zu früher ist hier ein Rückgang feststellbar, da die Hartgummi-Erzeugnisse, welche einen größeren Schwefelzusatz fordern, durch Kunstharze großenteils ersetzt werden konnten. Für pharmazeutische Produkte, für Farben und andere chemische Erzeugnisse wird ungefähr  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  des Gesamtverbrauchs angegeben. Elementarer Schwefel wird außerdem noch zur Schädlingsbekämpfung im Weinbau angewandt. Der gesamte

<sup>1)</sup> Chem. Fabrik 11 (1938), S. 10; Bähr H.

<sup>2)</sup> Schwefel, 1936, Verlag Steinkopf, Dresden und Leipzig, S. 127; Thieler, E.

Zahlentafel 1.  
Schwefel- und Schwefelsäure-Rohstoffbilanz Deutschlands.  
Angaben in 1000 t.

|   | 1929         | 1930         | 1931         | 1932         | 1933         | 1934         | 1935         |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Elementarschwefel:</b>                                       |              |              |              |              |              |              |              |
| Verbrauch . . . . .   | 70,0         | 37,0         | 33,0         | 48,0         | 42,0         | 52,0         | 58,0         |
| Erzeugung . . . . .   | 10,0         | 11,0         | 13,0         | 20,0         | 25,0         | 28,0         | 31,0         |
| Einfuhr . . . . .   | 60,0         | 26,0         | 20,0         | 28,0         | 17,0         | 24,0         | 27,0         |
| <b>Schwefelerze:</b>  |              |              |              |              |              |              |              |
| Verbrauch an SO   | —            | —            | —            | —            | 1034,0       | 1116,7       | 1324,5       |
| Schwefelanteil 3 . . . . .                                      | —            | —            | —            | —            | 258,5        | 279,1        | 331,1        |
| Deutsche Erzeugung als<br>Schwefel . . . . .                    | 150,0        | 124,1        | 96,6         | 75,3         | 81,6         | 96,9         | 117,5        |
| Einfuhr berechnet als Schwefel                                  | —            | —            | —            | —            | 356,6        | 414,7        | 427,8        |
| <b>Ammonsulfat aus Gips:</b>                                    |              |              |              |              |              |              |              |
| Schwefel in Ammonsulfat . .                                     | —            | 65,9         | 53,9         | 108,8        | 111,0        | 81,0         | 101,0        |
| <b>Gesamte deutsche Erzeugung als<br/>S berechnet . . . . .</b> | <b>160,0</b> | <b>201,0</b> | <b>163,5</b> | <b>204,1</b> | <b>217,6</b> | <b>205,9</b> | <b>249,5</b> |
| Einfuhr als S berechnet . . .                                   | —            | —            | —            | —            | 313,6        | 438,7        | 454,8        |
| <b>Welterzeugung:</b>   |              |              |              |              |              |              |              |
| Elementarer Schwefel <sup>1)</sup> . . . .                      | 2851,4       | 3073,1       | 2624,7       | 1394,1       | 1995,9       | 2009,1       | 2161,6       |
| Schwefel in Kies . . . . .                                      | 7925,0       | 7620,0       | 5791,0       | 5385,0       | 6604,0       | —            | —            |
| Gesamte Erzeugung . . . . .                                     | 10786,4      | 10704,1      | 8428,7       | 6799,1       | 8624,9       | —            | —            |

Schwefelbedarf Deutschlands betrug 1935 über 700000 t. Hierin sind auch die Schwefelmengen einbezogen, welche über die sulfidischen Erze zur Schwefelsäuregewinnung benötigt werden.

Aus dem eben Gesagten geht hervor, daß der Schwefel für die chemische Industrie und ganz allgemein für die kulturellen Bedürfnisse Deutschlands lebensnotwendig ist. Wenn auch die Deckung des gesamten Schwefelbedarfs aus eigener Kraft zunächst noch nicht restlos gelingt, so wird es doch immerhin möglich sein, durch Ausnützung aller Quellen die eigene Erzeugung im Lande zu steigern. Unsere großen Schwefellager sind in unserem Kohlenvorkommen vorhanden. Leider ist es nur über die Gewinnung von Kokerei- bzw. Stadtgas möglich, den Schwefel aus der Kohle zu erhalten.

Im Jahre 1936 wurden in Deutschland 158,4 Mio t Steinkohlen gefördert. Der Gehalt der einzelnen Kohlen an Schwefel geht aus nachfolgender Zahlentafel 2 hervor, in welcher wir nur einige wenige Vertreter der verschiedenen Fundgebiete aufgeführt haben<sup>2)</sup>.

Im Gegensatz zu englischen Kohlen sind die deutschen Steinkohlen im allgemeinen schwefelarm. Auch die Braunkohle enthält verhältnis-

<sup>1)</sup> Ausschließlich der deutschen Erzeugung.

<sup>2)</sup> Der Kohlenschwefel. Halle (Saale) 1930, S. 6; Muhlert, F.

Zahlentafel 2.  
Schwefelgehalte von Steinkohlen.

| Kohlenreviere:                    | Gesamtschwefel<br>‰      |                             |  |
|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------|--|
| <b>Westfalen:</b>                 |                          |                             |  |
| Wilhelm. Viktoria . . . . .       | 0,92                     |                             | F. Fischer, Chem. Technologie<br>der Brennstoffe                 |
| Hibernia . . . . .                | 0,81                     |                             | Derselbe   |
| Zollverein . . . . .              | 1,20                     |                             | »  |
| Unser Fritz . . . . .             | 0,85                     |                             | »  |
| Westfälische Kohlen . . . . .     | 0,59—2,48                |                             | Drehschmidt  |
| <b>Saar:</b>                      |                          |                             |  |
| Heinitz Dechen . . . . .          | 0,66                     |                             | Terres und Meier   |
| Maybach . . . . .                 | 0,89                     |                             | Dieselben  |
| Klein Rosseln . . . . .           | 1,40                     |                             | Holliger   |
| Saarkohlen . . . . .              | 0,40—1,03                |                             | Lehr- und Versuchsgasanstalt<br>Karlsruhe                        |
| <b>Oberschlesien:</b>             |                          |                             |  |
| Königin Luise . . . . .           | 0,80                     |                             | F. Fischer, Chem. Technologie<br>der Brennstoffe                 |
| Oberschlesische Kohlen . . . . .  | 0,59—2,15                |                             | Geisenheimer, Fischers Jahres-<br>bericht 1906                   |
| <b>Niederschlesien:</b>           |                          |                             |  |
| Friedenshoffnungsgrube . . . . .  | 1,25                     |                             | F. Fischer   |
| <b>Sachsen:</b>                   |                          |                             |  |
| Planitz I . . . . .               | 0,55                     |                             | Stein, Chem. Unters. der Stein-<br>kohlen Sachsens. Leipzig 1857 |
| Zwickau I . . . . .               | 2,28                     |                             | Derselbe   |
| Kohlenreviere:                    | Gesamt-<br>schwefel<br>‰ | Verbrennt-<br>Schwefel<br>‰ |  |
| <b>Westfalen:</b>                 |                          |                             |  |
| Westfälische Steinkohle . . . . . | 1,20                     | 0,26                        | Simmersbach, Kokschemie  |
| » . . . . .                       | 1,60                     | 0,40                        | Derselbe   |
| <b>Saar:</b>                      |                          |                             |  |
| Heinitz Dechen . . . . .          | 0,66                     | 0,26                        | Terres und Meier   |
| Maybach . . . . .                 | 0,89                     | 0,33                        | Dieselben  |
| Klein Rosseln . . . . .           | 1,40                     | 1,00                        | Holliger   |
| <b>Oberschlesien:</b>             |                          |                             |  |
| Oberschlesische Kohlen . . . . .  | 1,42                     | 1,37                        | Fischers Jahresbericht 1906                                      |
| » . . . . .                       | 0,59                     | 0,35                        | Derselbe   |
| <b>Sachsen:</b>                   |                          |                             |  |
| Planitz I . . . . .               | 0,55                     | 0,01                        | Stein, Chem. Unters. der Stein-<br>kohlen Sachsens. Leipzig 1857 |
| Zwickau I . . . . .               | 2,28                     | 1,27                        | Derselbe   |

mäßig viel Schwefel. Würde das gesamte Kokerei- und Gaswerksgas entschwefelt, so würden dieser Menge etwa 150000 t elementarer Schwefel entsprechen. Da aus technischen und wirtschaftlichen Gründen eine

vollständige Entschwefelung nicht immer möglich ist (z. B. Unterfeuerungsgas), wird bis heute nur die obengenannte Menge gewonnen.

Der Schwefelwasserstoffgehalt des Rohgases beträgt etwa 5—10 g/m<sup>3</sup>. Er kann aber bei besonders schwefelreichen Kohlen auf über 15 g/m<sup>3</sup> ansteigen. Zur Herausnahme des Schwefels aus dem Stadt- bzw. Verbrauchsgas werden heute mehrere Methoden angewandt. Am häufigsten ist noch immer die der trockenen Schwefelreinigung anzutreffen, bei welcher mit Hilfe von eisenoxydhaltigen Massen der Schwefelwasserstoff des Gases zunächst als Eisensulfid und dieses nach entsprechender Umwandlung zu elementarem Schwefel umgesetzt wird. Ein zweiter Weg der trockenen Behandlung schwefelwasserstoffhaltiger Gase mit aktiver Kohle erlaubt ebenfalls, den Schwefel besonders aus Generator- und Wassergas herauszunehmen. Die dritte Möglichkeit ist die der nassen Schwefelreinigung, wobei eine große Anzahl von Verfahren ausgearbeitet worden ist, den Schwefelwasserstoff mit Hilfe von flüssigen Waschlösungen möglichst als elementären Schwefel zu gewinnen. In den nachfolgenden Ausführungen beschränken wir uns auf die neueste Entwicklung der technischen Vorgänge der Reinigung. Einrichtungen, welche seit langem bekannt und auch sonst beschrieben sind<sup>1)</sup>, werden nur insoweit behandelt, als sie zum Verständnis der neueren Verfahren notwendig sind. Dabei soll besonders auf die wesentlichen Unterschiede und die Vorteile der neueren technischen Reinigungsverfahren gegenüber der älteren eingegangen werden.

## B. Die trockene Schwefelreinigung.

### 1. Geschichtliche Entwicklung.

Nach Einführung der Gasbeleuchtung war die bei der Verbrennung des ungereinigten Gases auftretende schweflige Säure mit ihrem stechenden Geruch die unmittelbare Ursache, nach Mitteln zu suchen, das Gas von seinen Schwefelverbindungen zu reinigen. Die ersten Versuche wurden von Clegg 1806 durch Waschen mit Kalkmilch durchgeführt. Phillips nahm an Stelle von Kalkmilch unvollständig abgelöschten Kalk in grobkörniger Form. Der Vorteil dieses Verfahrens war, daß außer dem Schwefelwasserstoff auch ein Teil des Schwefelkohlenstoffs dem Gas entnommen wurde. Als Nachteil wurde empfunden, daß die ausgebrauchte Schwefelkalzium-Masse nicht verwertbar war und außerdem die Nachbarschaft durch den äußerst unangenehmen Geruch belästigte. Zum erstenmal wurde Eisenoxyd von Palmer 1819 angewandt. Der

<sup>1)</sup> Einrichtung und Betrieb eines Gaswerks. München-Berlin, Verlag von R. Oldenbourg; Schäfer A.

bekannteste Gasfachmann auf dem Gebiet der Reinigung dürfte Laming gewesen sein, welcher etwa um das Jahr 1850 eine Masse herstellte, welche aus gepulvertem Eisenvitriol mit gelöschtem Kalk bestand. Diese sog. »Lamingsche Masse« wurde jedoch allmählich auf den Vorschlag Howitz (1860) durch natürliche Raseneisenerze ersetzt. Die Aluminium-Industrie, welche um das Jahr 1900 einen immer größeren Aufschwung nahm, verarbeitete als Rohprodukt sog. Bauxit. Beim Aufschluß dieses Minerals mit Soda fällt im Gegensatz zu dem neuerdings geübten Druckaufschluß mit Natronlauge ein alkalisches Eisenoxyd an, welches sich besonders gut zur Aufnahme von Schwefelwasserstoff eignet. Eine solche künstliche Masse ist z. B. die Luxmasse und die Lautamasse. Damit war ein Produkt vorhanden, welches sich in der Zwischenzeit voll bewährt hat und welches namentlich als Mischung mit den natürlichen Raseneisenerzen noch heute in den meisten Gaserzeugungswerken Verwendung findet. Außer Schwefelwasserstoff wird dabei auch die Blausäure oder Cyanwasserstoff durch die Reinigungsmasse aufgenommen. Große wirtschaftliche Bedeutung hat jedoch die Gewinnung der Blausäure nicht mehr, da die synthetische Gewinnung den Preis für das Blau in der Masse stark drückt. Außerdem ist die Anreicherung an Blau nur gering, so daß vielfach eine Bewertung nicht erfolgen kann.

Durch die Entwicklung von Großraumreinigern (Turmreiniger) hat die von der Naßreinigung stark bedrängte Eisenoxydreinigung wieder erneut an Bedeutung gewonnen. Dazu trägt außerdem noch die von keinem anderen Reinigungsverfahren (außer Aktivkohle) erreichte Schwefelreinheit des mit Eisenoxyd behandelten Gases bei.

Das Aktivkohleverfahren eignet sich vorzüglich zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus Wasser- und Generatorgas. Auch Kokerei- und Stadtgas dürften bei genügender Entfernung der teerigen Anteile oder aber durch Verwendung einer für Teer unempfindlichen Katalysatorkohle für dieses elegante Reinigungsverfahren in Betracht kommen. Der Teergehalt des Rohgases hat überhaupt auf alle Reinigungsverfahren maßgebenden Einfluß. Die für eine möglichst vollständige Teerentfernung aufgewendeten, oft nicht geringen Kosten werden vielfach durch den erhöhten Gewinn in der nachfolgenden Nebenprodukten-Erzeugung mehr als aufgewogen.

Nach den Richtlinien des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern<sup>1)</sup> wird von einem gereinigten Stadtgas verlangt, daß nicht mehr als 2 g Schwefelwasserstoff in 100 m<sup>3</sup> Gas vorhanden sind. Bei geordneter Reinigungsführung wird dieser Wert nie überschritten. Der Gehalt des Stadtgases an organisch gebundenem Schwefel beträgt durchschnittlich 15 bis 25 g/100 m<sup>3</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Band VI, 1, 95.

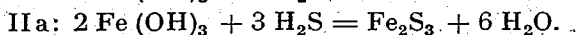
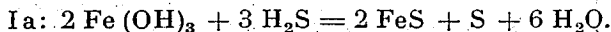
## 2. Eisenoxydreiniger.

### a) Die chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Eisenoxydreinigung.

Für die chemischen Vorgänge bei der Eisenoxydreinigung und besonders für die Aufnahmefähigkeit des Raseneisenerzes oder anderer eisenoxydhaltigen Reinigungsmassen für Schwefelwasserstoff ist der Gehalt dieser Produkte an wirksamem Eisenoxydhydrat ausschlaggebend. Diese Masse soll entweder neutral oder schwach alkalisch reagieren. Saure Massen sollten nur bei höherem Ammoniakgehalt verwendet werden. Die grobe Feuchtigkeit soll nur eine solche Höhe erreichen, als diese zur Bildung von Eisenoxydhydrat notwendig ist. Im allgemeinen liegt dieser Wert zwischen 43 und 48% Wasser. Die Beurteilung der Massen auf ihre Aufnahmefähigkeit kann nur durch einen praktischen Versuch und nicht auf Grund einer Analyse geschehen. Die betreffenden Untersuchungsmethoden sind in einem besonderen Teil des Buches aufgeführt (Band V). Der Anteil an Sand hat nur eine gewisse Auflockerungsbedeutung. Im übrigen sinkt der Wert der Masse bei steigender Sandmenge. In den künstlichen Reinigungsmassen wie Lux- oder Lautamassen ist dieser unwirksame Sandanteil meist sehr gering.

Im Gegensatz zu den natürlich vorkommenden Raseneisenerzen, bei welchen der Gehalt an wirksamem Eisenoxydhydrat von 6 bis 80%, auf die lufttrockene Probe gerechnet, schwankt, ist dieser bei den künstlichen Massen sehr gleichbleibend und verhältnismäßig hoch (etwa 80 bis 90%).

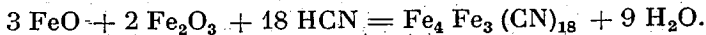
Die Aufnahme des Schwefelwasserstoffes durch das Eisenhydroxyd erfolgt wahrscheinlich unter Bildung von wasserhaltigen Sulhydraten, welche als Zwischenverbindungen auftreten. Die allgemein bekannten Formeln für die Bindung des Schwefelwasserstoffes geben nur eine Übersicht über den Verlauf der Reaktion, ohne auf die Zwischenverbindungen Rücksicht zu nehmen.



Je nachdem die Masse neutral oder alkalisch reagiert, wird entweder die Formel Ia oder die Formel IIa bei der Umsetzung bevorzugt. Da im Steinkohlengas trotz vorhergehender Ammoniakwäsche stets noch etwas Ammoniak im Gas vorhanden ist, wird auch ohne Sauerstoff außer dem Sulfid freier Schwefel in geringer Menge gebildet. Bei der Umsetzung nach der Formel IIa werden je m<sup>3</sup> Schwefelwasserstoff 222 kcal frei.

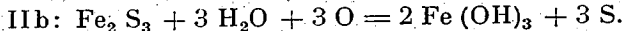
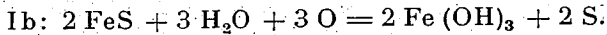
Die Aufnahme von Cyanwasserstoff ist bei frischer Reinigungsmasse weniger günstig als bei bereits gebrauchter. Die Masse muß schon eine Regeneration durchgemacht haben, wobei sich Eisen(2)-Oxyd bildet.

Die Umsetzung mit der Blausäure des Gases ist je nach den Bildungsbedingungen sehr verschieden. Der Umsatz kann nach folgender Gleichung angegeben werden:



Außerdem ist es auch möglich, daß bei Anwesenheit von Ammoniak sich dieses in die oben angegebene Verbindung an Stelle eines Eisenmoleküles einlagert. Zur besseren Aufnahme von Cyanwasserstoff wird von vielen Werken eine häufige Rückwärtsschaltung (s. u.) besonders empfohlen. Unsere Ansicht ist jedoch, wie bereits oben gesagt, die, daß im allgemeinen eine Anreicherung an Blau in der Masse kaum soweit geht, daß der Blaugehalt in der ausgebrauchten Reinigungsmasse vom Käufer im Preis berücksichtigt wird.

Nach der Formel Ia und IIa bilden sich bei der Aufnahme von Schwefelwasserstoff Eisensulfide, welche allmählich das Eisenhydroxyd aufbrauchen. Damit sinkt die Aktivität der Reinigungsmasse, bis sie schließlich nicht mehr fähig ist, Schwefelwasserstoff aufzunehmen. Zur Wiederbelebung müssen die Eisensulfide in ihre Bestandteile, Eisen und Schwefel, zerlegt und außerdem muß das Eisen wieder in Hydroxyd zurückverwandelt werden. Der Vorgang der Regeneration läßt sich wie folgt darstellen:



Die praktische Durchführung der Wiederbelebung wurde früher so gehandhabt, daß die Reinigungskasten, welche an ihrem Ausgang Schwefelwasserstoff zeigten, geöffnet, die Masse entnommen und auf Regenerierböden umgeschaufelt und dort einige Zeit gelagert wurde. Gleichzeitig wurde durch gründliche Befeuchtung die Hydratisierung des Eisens begünstigt. Heute wird wohl in den meisten Fällen die Wiederbelebung der Masse im Kasten selbst durchgeführt. Zu diesem Zweck gibt man dem Gas eine gewisse Menge Luft zu, wobei sich der in ihr enthaltene Sauerstoff größtenteils gemäß den obigen Formeln Ib und IIb mit den Eisensulfiden umsetzt. Der Zusatz an Luft läßt sich wie folgt berechnen:

Nach den Richtlinien des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern sollen im fertigen Gas nicht mehr wie 2,5% Luft enthalten sein. Dies entspricht etwa 0,5% Sauerstoff. Es ist dann die dem Gas vor der Reinigung zuzusetzende Luftmenge

$$L = 5 \cdot \left( 0,5 \text{ Vol.-% Sauerstoff} + \frac{\text{Vol.-% Schwefelwasserstoff}}{2} \right)$$

z. B. würde sich bei einem Gehalt von 0,7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{S}$  ergeben:

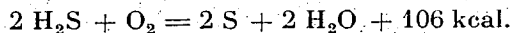
$$L = 5 \cdot \left( 0,5 + \frac{0,7}{2} \right) = 5 \cdot 0,85 = 4,25 \text{ Vol.-% Luft.}$$

Bei Vorhandensein von Luft im Rohgas muß auch diese mit berücksichtigt werden. Ist z. B. 0,35% Sauerstoff im Gas bereits enthalten, so darf nur noch 2,58% Luft vor der Reinigung zugesetzt werden.

Auf die Art des Sauerstoffzusatzes wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

Die Umwandlung der Eisensulfide zu Eisenhydroxyd kann so lange wiederholt werden, bis die Anreicherung an elementarem Schwefel 50 bis 60% der Rohmasse erreicht hat. Die einzelnen Masseteilchen sind dann vielfach von Schwefel eingehüllt, so daß weder Schwefelwasserstoff aufgenommen, noch die Wiederbelebung mit Luft erreicht werden kann. Bei der Regenerierung der Reinigungsmasse wird ebenfalls, wie bei der Aufnahme des Schwefelwasserstoffes, Wärme frei, und zwar ist die Wärmetönung mit 2160 kcal nahezu 10mal größer wie dort. Insgesamt beträgt also die Wärmetönung bei der Schwefelwasserstoffaufnahme und bei der Regenerierung 2382 kcal je 1 m<sup>3</sup> Schwefelwasserstoff.

Betrachtet man den Reaktionsverlauf der Schwefelwasserstoffaufnahme und der Wiederbelebung gemeinsam, so ergibt sich eine Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefel und Wasser nach folgender Gleichung:



Es werden demnach je 2 Mol.-Volumina, also 44,8 l Schwefelwasserstoff, 106 kcal frei. Für 1 m<sup>3</sup> Schwefelwasserstoff ergibt sich der gleiche Wert, wie eben gefunden, nämlich 2382 kcal. Es genügt demnach, die beiden Vorgänge der Schwefelwasserstoffaufnahme und der Regeneration nur nach der zuletzt angegebenen Formel zu betrachten, namentlich dann, wenn beide Vorgänge gleichzeitig im Kasten erfolgen. Bei der üblichen Gasgeschwindigkeit von 7 mm/s scheint dies der Fall zu sein. Hierauf wird noch zurückgekommen.

Die Aktivität einer Reinigungsmasse wird beeinflusst durch Temperatur und Feuchtigkeit. Zunächst kann man feststellen<sup>1)</sup>, daß bei steigender Temperatur die Aktivität von Oxydmassen bis zu einem Bestwert ansteigt, welcher für jede Masse verschieden ist. Von da ab setzt jeder weitere Temperaturanstieg die Aktivität herab. Als Höchstgrenze werden 37° C angegeben. Meist liegen jedoch die Bestwerte bei etwa 28 bis 30°. Der Einfluß des Wassergehaltes ist auf die Aufnahmefähigkeit von Schwefelwasserstoff meist unbedeutend. Wohl tritt von etwa 45% an eine Steigerung der Aktivität ein, welche auf eine Ionisierung des Eisens zurückzuführen sein wird. Da jedoch bei übermäßiger Feuchtigkeit der Widerstand sehr rasch ansteigt, ist schon dadurch der an sich günstigen Wirkung eines hohen Wassergehaltes eine Grenze gesetzt (s. auch nasse Schwefelreinigung Ferroxyd-Verfahren C 4 a).

<sup>1)</sup> Engl. Gas Journal 195, 83. Jahrg., Nr. 3566 (1931), S. 742; Reid. — GWF 79 (1936), S. 669/689; Bunte K., Brückner H., Lenze A.



Die Reinigerkasten werden im allgemeinen so bemessen, daß die Aufsteige-Geschwindigkeit des Gases durch die Masse hindurch etwa 5 bis 9 mm/s beträgt. Wahrscheinlich kommt es bei der Sulfidbildung nicht sosehr auf die Gasgeschwindigkeit an als auf die Berührungsdauer des Gases mit der Masse, also auf das Verhältnis von Gas- zu Massevolumen. Die Gasgeschwindigkeit spielt nur insofern eine Rolle, als bei größerer Geschwindigkeit die Reibungsverluste sich ebenfalls vergrößern, wodurch die Druckverhältnisse ungünstig beeinflußt werden. Auch scheinen sich dabei Schwefelaufnahme und Regeneration örtlich zu trennen.

Auf die Vorgänge, welche sich bei der Schwefelwasserstoffaufnahme und bei der Wiederbelebung der Masse abspielen, ist schon viel Forscherarbeit aufgewendet worden<sup>1)</sup>. Die Fragestellung war meist auf die Reihenfolge der chemischen Vorgänge bzw. den Ablauf der Aufnahme und Regenerierung gerichtet. Die Untersuchungen wurden meist so durchgeführt, daß durch Gasprobenahmen an verschiedenen Stellen der Reinigung und Ermittlung der Gaszusammensetzung das Verhältnis von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff festgestellt worden ist. Von diesem Verhältnis aus wurde dann auf die Vorgänge selbst geschlossen. Die zu untersuchenden Mengen Schwefelwasserstoff und Sauerstoff sind jedoch sehr gering, wodurch auch unbedeutende Fehler in der Bestimmung leicht zu Fehlschlüssen Anlaß geben.

Ehe auf eigene Untersuchungen eingegangen wird, wollen wir die in der Praxis üblichen Schaltweisen wenigstens insoweit besprechen, als sie heute noch angewendet werden. Es ist unmöglich, auf alle vorgeschlagenen Schalt-Kombinationen einzugehen, wobei wir daran erinnern, daß vor nicht allzu langer Zeit noch fast jedes Werk eine andere Art der Schaltung durchführte. Der Grund für diese Vielheit der Reinigungsführung lag erstens in dem Bestreben, den Schwefelwasserstoff so vollständig wie möglich aus dem Gas herauszunehmen, zweitens durch eine hochangereicherte Reinigungsmasse einen günstigen Verkaufspreis der Masse zu erhalten und drittens den Cyanwasserstoff restlos zu entfernen und gleichzeitig eine hohe Blauanreicherung zu erhalten. Es wurde dabei angenommen, daß die Wiederbelebung der Masse viel langsamer und nicht gleichzeitig mit der Schwefelaufnahme erfolge. Als Beispiele der Schaltung mit 4 Kasten geben wir folgende an<sup>2)</sup>:

Bei der Vorwärtsschaltung stehen zunächst die 4 Kasten in der Reihenfolge 1—2—3—4. Der erste Kasten bleibt etwa 8 Tage im Gasstrom und tritt dann an letzte Stelle. Der zweite Kasten steht jetzt im Eingang des Reinigersystems. Die Reihenfolge ist demnach 2—3—4—1.

<sup>1)</sup> Engl. Gas Journal 14 (1933), S. 922; Proteus. — GWF 75 (1932), S. 544; Rettenmaier A.

<sup>2)</sup> GWF ~~93~~ (1910), S. 740; Allner, W.

Nach weiteren 8 Tagen wird der Kasten 2 Schlußkasten, Kasten 3 rückt an den Gaseingang vor. Die Reihenfolge ist hierauf 3—4—1—2 usw.

Bei der Rückwärtsschaltung wird etwa nach derselben Schaltzeit, also nach etwa 8 Tagen der letzte Kasten an den Gaseingang gesetzt, während die übrigen Kasten in ihrer Reihenfolge verbleiben. Der letzte Kasten wandert also stets beim Schalten dem Gasstrom entgegen, wobei 3 Kasten übersprungen werden. Die Rückwärtsschaltung kann schematisch wie folgt dargestellt werden: 1—2—3—4; 4—1—2—3; 3—4—1—2; 2—3—4—1. Gerade die letztbeschriebene Schaltung wird häufig auch in großen Werken angewandt<sup>1)</sup>. Eine Nachreinigung durch einen besonderen Kasten im Gasausgang wird unterlassen. Daß bei dieser Art der Schaltung eine ziemlich gleichmäßige Anreicherung der Gasmasse an Schwefel in allen Kasten eintritt, ist verständlich. Bei beiden Reinigungsarten wird angestrebt, daß an den Eingang der Reinigung stets ein Kasten kommt, welcher durch seine vorhergehende Stellung eine weitgehende Wiederbelebung der Masse erfahren hat.

Alle diese Schaltungsweisen mit ihren vielen Kombinationen sind dann nicht mehr notwendig, wenn nachgewiesen werden kann, daß die Aufnahme und die Regenerierung ohne Rücksicht auf die Stellung des Kastens im Reinigungssystem gleichzeitig erfolgt. Ist dies der Fall, so kann die auch sonst im Gasfach übliche Führung der Reinigung im Gegenstrom also nach folgendem Schema erfolgen: 1—2—3—4. Kasten 1 bleibt an erster Stelle, bis sich Schwefelwasserstoff am Ausgang zeigt. Hierauf wird Kasten 2 an erster Stelle gesetzt, Kasten 1 entleert und kommt mit frischer Masse gefüllt in den Gasausgang. Die Reihenfolge ist dann: 2—3—4—1. Nachdem Kasten 2 Schwefelwasserstoff durchläßt, wird auch dieser wieder neu beschickt und ans Ende des Gasstromes gestellt. Die Reihenfolge ist dann: 3—4—1—2 usw.

Bei einer derartigen Reinigungsführung wird der an erster Stelle stehende Kasten stets die größte Schwefelanreicherung zeigen. Wir kommen unten noch auf eine weitere Verbesserung zu sprechen, bei welcher auch bei größer werdendem Druckverlust das Maximum an Schwefelanreicherung erreicht werden kann.

Im nachfolgenden erbringen wir den Nachweis, daß die Regeneration des gebildeten Schwefeleisens zu Schwefel und Eisenhydroxyd auch dann eintritt, wenn der Kasten an erster Stelle stehenbleibt und wenigstens bei der allgemein eingehaltenen Gasgeschwindigkeit von 7 mm/s umständliche Schaltungen nicht notwendig sind. Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen sind wir davon ausgegangen, die wirklichen Umsätze in den Kasten festzustellen. Die Aufgabe, die wir uns gestellt haben, war, eine Klärung in bezug auf den Chemismus der

<sup>1)</sup> GWF 75 (1932), S. 543; Rettenmaier, A.

Schwefelwasserstoffaufnahme und der Wiederbelebung herbeizuführen. Alle Untersuchungen, die in dieser Richtung bisher durchgeführt worden sind, waren auf Gasproben aufgebaut, welche vor und nach den Reinigerkasten abgenommen worden sind. Unsere Untersuchungen fußen auf der tatsächlichen Zusammensetzung der Reinigungsmassen in den verschiedenen Phasen des Reinigungsbetriebes. Die Durchführung der Aufgabe war deshalb schwierig, weil ein Weg gefunden werden mußte, der bei möglichst kurzer Untersuchungszeit von der Wirklichkeit nicht abweicht. Dabei mußte auch der Vorgang der Schwefelwasserstoffaufnahme und der Wiederbelebung, wie er im großen erfolgt, dem Kleinversuch genau gleich sein. Es mußte deshalb die Strömungsgeschwindigkeit des Gases durch die Masse trotz der ins kleine übertragenen Ver-

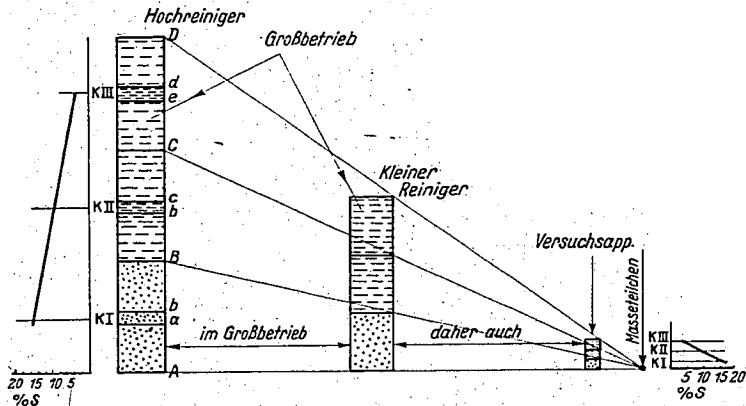


Abb. 80. Vergleich zwischen Kleinversuch und großtechnischer Schwefelreinigung.

hältnisse auf gleicher Höhe gehalten werden, wie diese im Großbetrieb üblich ist (ca. 7 mm/s). In der Zeiteinheit kommt dann im Klein- wie im Großversuch dieselbe Menge Gas mit der gleichen Menge Eisenhydroxyd in Berührung (s. Abb. 80). Bei Einhaltung dieser Voraussetzung besteht ein Unterschied zwischen einer Massenschicht von 1 cm und einer solchen von z. B. 1 m grundsätzlich nicht. Selbstverständlich wird die niedrigere Schicht im vorliegenden Fall nur den 100. Teil an Gas reinigen können wie die höhere Schicht.

Auch andere Überlegungen führen zu dem Ergebnis, daß eine Übertragung der Untersuchungsbefunde des Kleinversuchs auf den Großbetrieb berechtigt ist. Gemäß dem Grundsatz der Integration muß sich bereits im einzelnen Masseteilchen derselbe Vorgang abspielen wie in großen Masseschichten, welche eben aus diesen Teilchen bestehen. In Abb. 80 sind diese Überlegungen graphisch dargestellt.

Entsprechend der in der Praxis meist angewandten Anzahl von Reinigungskasten wurden auch für die vorliegenden Versuche 4 solcher Kästen verwendet. Um den Vorgang der Schwefelaufnahme leicht beobachten zu können und um Nebenreaktionen auszuschließen, wurden die Reaktionsgefäße aus Glas ausgeführt (Abb. 81). Vier derartiger Gefäße sind durch Glasschliff so miteinander verbunden, daß das Gas entweder über den Kasten 1—2—3—4 strömt oder in irgendeiner der bekannten bereits oben geschilderten Weise umgeleitet werden kann

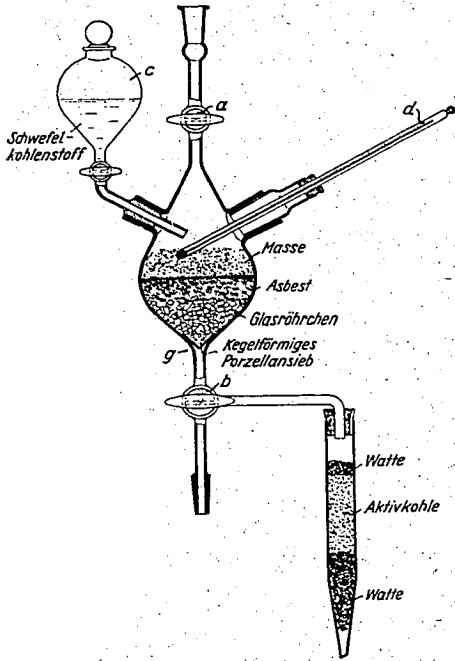


Abb. 81. Versuchskasten aus Glas.

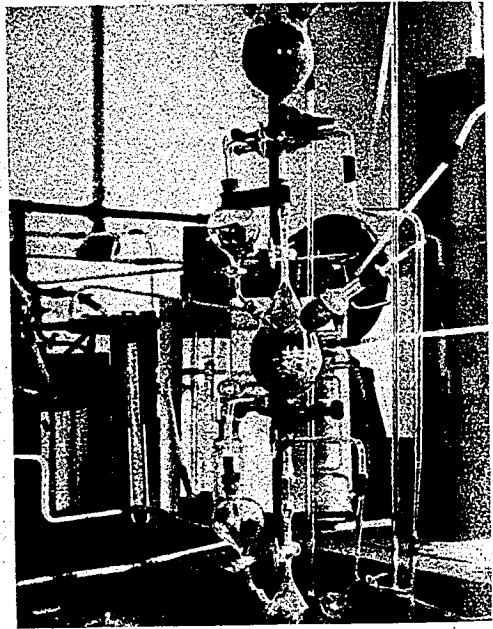


Abb. 82. Versuchsanordnung der Glaskästen.

(Abb. 82). Die Herausnahme des Schwefelwasserstoffes und die Umwandlung des Eisenhydroxydes in Eisensulfid konnte bei den Versuchen durch gleichmäßig fortschreitende Farbänderung von Braunrot nach Schwarz gut verfolgt werden. Die Versuche wurden unterbrochen, nachdem das Gas am Ausgang des Kastens 4 gerade Bleiazetat leicht färbte. Die einzelnen Kästen wurden hierauf, ohne daß die Masse vorher mit Luft in Berührung kam, mit Schwefelkohlenstoff beschickt. Der bereits vorhandene elementare Schwefel wurde dabei durch den Schwefelkohlenstoff herausgelöst. Die Auswaschung wurde solange durchgeführt, bis der ablaufende Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel

mehr enthielt. Hierauf wurde die verbleibende Masse aus dem Versuchsgefäß entfernt und der an Eisen gebundene Schwefel im Verbrennungsrohr ermittelt (s. Abb. 82).

Mit dieser Methode gelingt es demnach, die Vorgänge der Schwefelwasserstoffaufnahme und die Wiederbelebung, wie sie innerhalb der Reinerer vor sich gehen, zu erfassen. Bei der ersten Versuchsreihe A wurde nicht geschaltet. Der Luftgehalt vor der Apparatur war 0,2, 0,4, 2,2 und 4,0%. Die Befunde haben wir nachfolgend zusammengestellt:

|           | Kasten | freier Schwefel % | Sulfid-schwefel % | Gesamt-schwefel % | aufgenommener Schwefel in g |
|-----------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|
| 0,2% Luft | I      | 2,10              | 22,39             | 24,49             | 7,614                       |
|           | II     | 1,14              | 21,48             | 22,62             | 6,664                       |
|           | III    | 0,96              | 19,31             | 20,27             | 6,331                       |
|           | IV     | 0,59              | 6,19              | 6,78              | 2,290                       |
| 0,4% Luft | I      | 4,89              | 20,91             | 25,80             | 8,50                        |
|           | II     | 3,72              | 20,42             | 24,14             | 8,16                        |
|           | III    | 3,14              | 18,68             | 21,82             | 7,02                        |
|           | IV     | 2,93              | 17,92             | 20,85             | 7,20                        |
| 2,2% Luft | I      | 22,30             | 18,68             | 40,98             | 10,89                       |
|           | II     | 16,33             | 17,17             | 33,50             | 8,00                        |
|           | III    | 6,63              | 14,38             | 21,01             | 5,94                        |
|           | IV     | 3,51              | 1,08              | 4,59              | 1,14                        |
| 4,0% Luft | I      | 49,38             | 21,55             | 70,93             | 32,32                       |
|           | II     | 36,35             | 18,63             | 54,98             | 19,27                       |
|           | III    | 10,84             | 18,56             | 29,40             | 11,02                       |
|           | IV     | 6,26              | 6,80              | 13,06             | 4,903                       |

Die Versuchsreihe B umfaßt Versuche, bei denen eine Art Rückwärtsschaltung zur Anwendung kam, wobei jedoch ein Kasten als letzter, und zwar als Nachreiner unverändert stehenblieb. Die Schaltung

|            | Kasten | freier Schwefel % | Sulfid-schwefel % | Gesamt-schwefel % | aufgenommener Schwefel in g |
|------------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|
| 1,24% Luft | I      | 9,00              | 13,92             | 22,92             | 6,763                       |
|            | II     | 6,05              | 12,54             | 18,59             | 7,696                       |
|            | III    | 5,24              | 16,33             | 21,57             | 6,094                       |
|            | IV     | 3,14              | 1,94              | 5,08              | 1,538                       |
| 2,17% Luft | I      | 33,02             | 25,39             | 58,41             | 19,08                       |
|            | II     | 27,96             | 15,00             | 42,96             | 11,87                       |
|            | III    | 14,82             | 18,11             | 32,93             | 9,90                        |
|            | IV     | 4,43              | 8,83              | 13,27             | 4,12                        |
| 3,0% Luft  | I      | 45,98             | 22,06             | 68,04             | 20,288                      |
|            | II     | 24,31             | 25,32             | 49,63             | 13,263                      |
|            | III    | 25,74             | 13,75             | 39,49             | 11,561                      |
|            | IV     | 3,07              | 4,68              | 7,75              | 2,384                       |
| 4,06% Luft | I      | 47,39             | 15,81             | 63,20             | 20,76                       |
|            | II     | 40,98             | 20,33             | 61,31             | 19,97                       |
|            | III    | 22,81             | 14,87             | 37,68             | 12,74                       |
|            | IV     | 5,24              | 3,46              | 8,70              | 2,73                        |

war also: Kasten 1—2—3—4, bis Kasten 3 Schwefelwasserstoff durchläßt. Dann: Kasten 2—3—1—4, bis Kasten 1 Schwefelwasserstoff durchläßt; dann wiederum wie zu Anfang also Kasten 1—2—3—4, und zwar bis am Ausgang bei Kasten 4 Schwefelwasserstoff auftritt. Wie bei der Versuchsreihe A wurde auch bei B frische, noch nicht verwendete Luxmasse in die Reaktionsgefäße eingefüllt. Die Angaben der Schwefelgehalte beziehen sich auf lufttrockene Luxmasse. Der Luftgehalt des Gasgemisches war vor der Apparatur 1,24, 2,17, 3,0 und 4,06%.

Die in den Zahlentafeln aufgeführten Versuchsergebnisse sind außerdem noch in den Abb. 83 und 84 dargestellt. Der Gesamtschwefel steigt mit dem sich erhöhenden Luftgehalt an. Die immer größer werdende Steilheit der Kurven I bis IV zeigt die vorwiegende Bildung des freien Schwefels in den Kasten, welche dem Gaseingang am nächsten liegen. Unabhängig von der im Gas befindlichen Luftmenge liegt der Gehalt des Eisensulfides in den Kasten 1, 2 und 3 der Versuchsreihe A auf die Trockenmasse bezogen ungefähr zwischen 15 und 20%. Je mehr Sauerstoff in dem zu reinigenden Gas vorhanden ist, um so mehr steigt die Schwefelmenge besonders im ersten Kasten, wobei jedoch die absolute Höhe des Eisensulfides sich nicht wesentlich ändert. Damit ist die häufig geäußerte Ansicht widerlegt, daß im Kasten 1 eine Anreicherung an nicht umgesetztem Eisensulfid eintritt und dieses erst dann in elementaren Schwefel umgewandelt werden könne, wenn der Kasten durch geeignete Schaltung eine Stelle des Gasstromes gesetzt werde, an der das Verhältnis von  $H_2S$  zu  $O_2$  für die Regeneration günstiger sei. Daß diese Auffassung nicht stimmen kann, zeigen auch die Untersuchungen der übrigen Versuchskasten, wonach auch die Kasten an 2. und 3. Stelle keinen wesentlich niedrigeren Sulfidgehalt besitzen wie der Kasten, welcher sich am Eingang des Gasstromes befindet. Die Bildung von freiem Schwefel vollzieht sich offenbar erst von einem bestimmten Gehalt der Masse an Sulfidschwefel ab (Abb. 83). Da gerade die Bildung von Sulfidschwefel besonders im ersten Kasten eintritt, wird auch die Regeneration dort am frühesten einsetzen.

Der Vergleich des Kurvenverlaufs beider Versuchsreihen zeigt eine gewisse Ähnlichkeit. Die Kurven der Versuchsreihe B sind jedoch flacher. Alle Kasten hatten Gelegenheit, wenigstens einmal an erster Stelle zu stehen und damit mehr Schwefelwasserstoff aufzunehmen als an zweiter und dritter Stelle. Alle Kasten standen aber auch mindestens einmal an dritter Stelle. Falls die Ansicht richtig wäre, daß durch Schaltung die Umwandlungen von Eisensulfid in Schwefel rascher erfolge, müßte z. B. der Kasten 1 beim geschalteten Versuch einen höheren Schwefelgehalt besitzen wie beim nichtgeschalteten. Das Ergebnis ist aber umgekehrt. Der Gesamtschwefelgehalt beträgt beim nichtgeschalteten Kasten bei etwa 4% Luft 71,0%, während er beim geschalteten Versuch und ungefähr derselben Luftmenge nur 63,2% beträgt. Im fla-

cheren Verlauf der Kurven für die Versuche mit Schaltung zeigt sich, daß die Verteilung des aus dem Gas herausgenommenen Schwefels gleichmäßiger ist als bei der Versuchsreihe A. Für den praktischen Betrieb ist es jedoch wichtiger, daß nur ein Kasten sich hoch mit

Versuchsreihe A

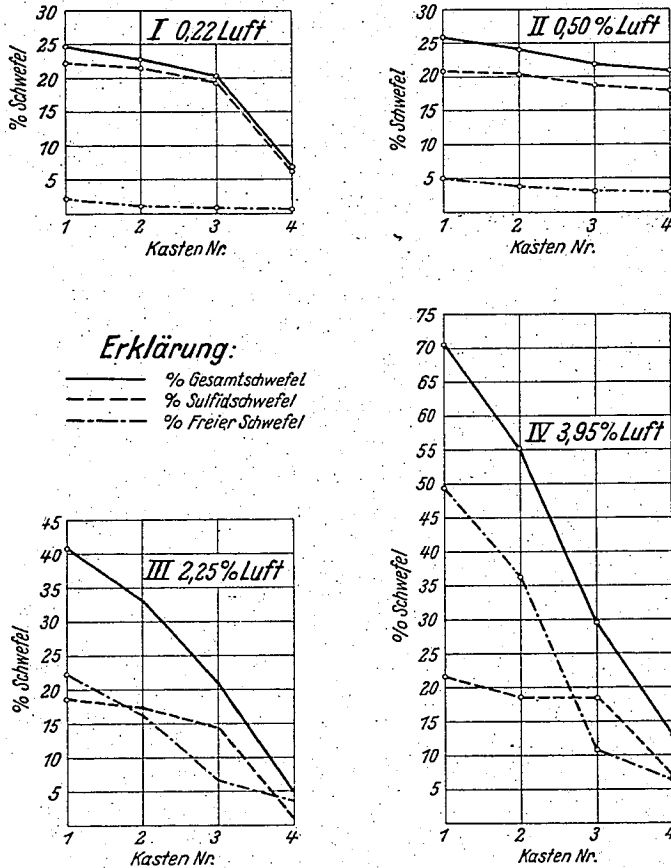


Abb. 83. Schwefelaufnahme von Reinigungsmasse ohne Schaltung bei wechselndem Luftzusatz zum Gas.

Schwefel anreichert und die anderen Kasten dagegen nach Ausfall des betriebsältesten Kastens möglichst schwefelarm an dessen Stelle treten. Man wird dabei auch der Forderung gerecht, daß der am längsten im Betrieb befindliche Kasten durch seinen hohen Gehalt an Schwefel einen guten Verkaufspreis der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse erzielt.

Bei der Versuchsreihe B haben wir auf die ausreichende Wirkung der Schwefelanreicherung auf alle Kasten, hervorgerufen durch das Schalten, hingewiesen (s. Abb. 84). Was dort, auf das gesamte Reini-

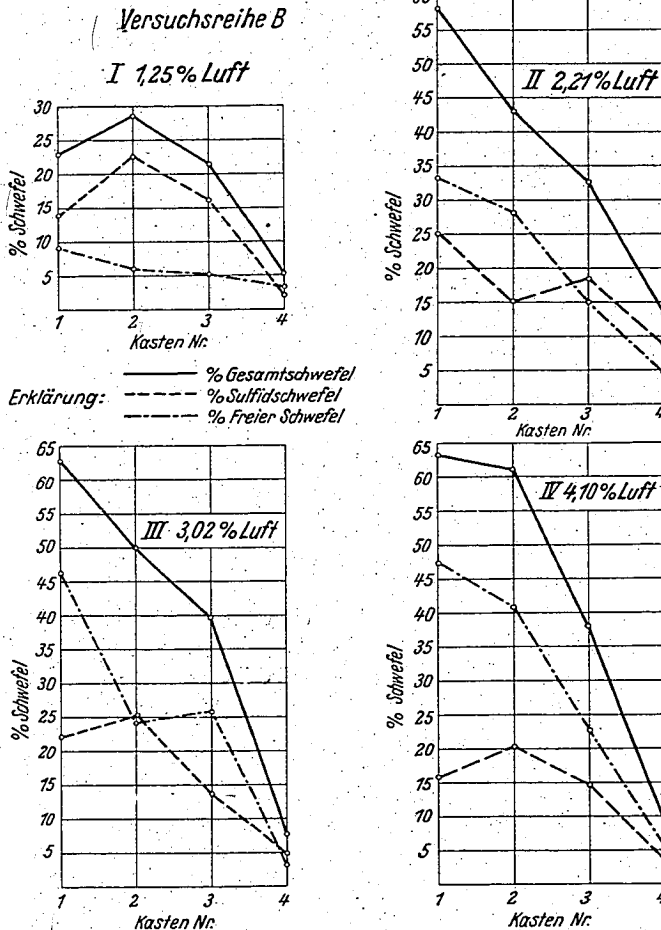


Abb. 84. Schwefelaufnahme von Reinigungsmasse mit Schaltung bei wechselndem Luftzusatz zum Gas.

gungssystem gesehen, sich ungünstig auswirkt, ist, auf den ersten Reiniger betrachtet, von Vorteil. Man sollte deshalb die Kasten so einrichten, daß der Gasstrom gewendet werden kann, so daß einmal der Eingang des Kastens 1 zum Ausgang und nach einiger Zeit der Ausgang



zum Eingang wird. Dadurch erreicht man eine gleichmäßige Schwefelanreicherung im betriebsältesten Kasten.

Auf Grund der Versuche, deren Beschreibung wir nur so kurz, wie dies zum Verständnis gerade notwendig ist, gehalten haben, glauben wir sagen zu dürfen, daß das sonst im Gasfach angewandte Gegenstromprinzip auch für die Reinigungsführung bei normaler Gasgeschwindigkeit von 7 mm/s die besten Ergebnisse zeitigt.

Die weitgehende Anreicherung des Schwefels im Kasten 1 ergibt kurz vor der Sättigung des Reinigers einen gesteigerten Druckverlust, welcher erhöhte Gasförderkosten bedingt. Es ist deshalb vorteilhaft, sobald diese Drucksteigerung eintritt, den Gaseingang auf Kasten 1 und 2 zu verteilen, wobei dann der Kasten 1 solange wie irgend möglich im System verbleibt. Der Kasten 1 wird schließlich außer Betrieb genommen, geöffnet, die angereicherte Masse dem Kasten entnommen und mit frischer Reinigungsmasse beschickt. Dieser kommt nun als frisch mit Masse versehener Kasten in den Gasausgang bzw. vor den Nachreiniger. Kasten 2 reinigt als erster Kasten das Rohgas.

Die beschriebene Versuchsanordnung hat im Gegensatz zu anderen den Vorteil, daß sie auf die tatsächlichen Verhältnisse, wie sie in einem Reinigerkasten auftreten, Rücksicht nimmt und die wirklichen Vorgänge durch Maß und Zahl erkennen läßt.

Unsere Untersuchungen beschränkten sich, wie wir bereits mehrfach betont haben, auf die allgemein übliche Geschwindigkeit des Gases durch die Reiniger mit 7 mm/s. Bei dieser normalen Geschwindigkeit erfolgt die Schwefelwasserstoffaufnahme und die Regeneration offenbar gleichzeitig. Bei Verringerung der Durchströmzeit ändern sich jedoch die Verhältnisse weitgehend. Die Bindung von Schwefelwasserstoff an das Eisen geht dann ungleich schneller vor sich als die Wiederbelebung der Masse durch den Sauerstoff der zugesetzten Luft. Wird die Gasgeschwindigkeit etwa die 3—4fache der normalen, also etwa 25 mm/s, so kann die Regeneration des Schwefeleisens der Aufnahme des Schwefelwasserstoffes nicht mehr folgen. Es reichert sich deshalb der erste Kasten weitgehend mit Eisensulfid an, bis schließlich der zweite Kasten die Hauptreinigungsarbeit übernehmen muß, da der erste Kasten dazu nicht mehr fähig ist. Der erste Kasten müßte nun entleert und an der Luft regeneriert werden. Durch die hierbei notwendige Handarbeit würde aber die Wirtschaftlichkeit sehr ungünstig beeinflußt werden. Aus diesem Grund hat man bisher davon abgesehen, die Gasgeschwindigkeit über 7—9 mm/s zu steigern.

Hier setzen außerordentlich fruchtbringende Arbeiten<sup>1)</sup> über den Verlauf der Schwefelaufnahme und der Wiederbelebung bei hohen Gasgeschwindigkeiten ein. Den praktischen Arbeiten gingen folgende Über-

<sup>1)</sup> A. Pott, H. Broche, H. Thomas, Glückauf 69 (1933), S. 1153.

legungen voraus. Wenn erkannt worden ist, daß zwei Reaktionen mit verschieden hoher Geschwindigkeit nebeneinander verlaufen, so muß es unter gewissen Voraussetzungen möglich sein, diese chemischen Vorgänge örtlich voneinander zu trennen. Die Bedingungen wurden durch ausgedehnte Versuche ermittelt. Dabei hat sich gezeigt, daß, je höher die Gasgeschwindigkeit ist, um so stärker auch die örtliche Trennung der Aufnahme und der Wiederbelebung wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelwasserstoffaufnahme bleibt auch beim erhöhten Durchsatz im Eingangskasten nahezu die gleiche wie bei der bisher üblichen Gasgeschwindigkeit von 7 mm. Dagegen geht die Regeneration immer mehr zurück, d. h., sie wird immer mehr nach dem letzten Kasten verlegt. Unter diesen Bedingungen kann eine unzulässig hohe Eisensulfidbindung nur durch Rückwärtsschaltung vermieden werden. Je höher die Gasgeschwindigkeit ist, um so größer muß auch die Anzahl der Reinigungskasten sein, damit bei gegebener Schaltungszeit die Regeneration des Eisensulfides stets vollständig durchgeführt werden kann. Durch häufigere Schaltung kann bis zu einem bestimmten Maß die sonst notwendige größere Kastenzahl eingespart werden.

Es wurde weiter gefunden, daß die beschriebenen Reaktionen der Schwefelaufnahme und der Wiederbelebung durch die Temperatur weitgehend beeinflußt werden können. Je höher die Temperatur ist, um so rascher erfolgen die Umsetzungen. Dies gilt namentlich für die Regeneration. Nachdem der Schritt zur örtlichen Trennung beider Vorgänge getan war, lag es nahe, die Geschwindigkeit der Wiederbelebung durch Temperaturerhöhung zu steigern. Die Arbeitsbedingungen wurden so eingehalten, daß das Gas mit gewöhnlicher Temperatur zum Kasten 1 fließt. Die Geschwindigkeit war dabei 22 mm/s. Vor dem Eintritt in

den Kasten 2 wurde das Gas auf 45° erwärmt. Der Luftgehalt war der übliche. Parallel mit diesem Versuch wurde in einem System und sonst gleichen Bedingungen bei gewöhnlicher Temperatur, also ohne Erwärmung des Gases, vor dem zweiten Kasten gearbeitet. Die Reinigungskasten wurden stets nach einem bestimmten Gasdurchgang rückwärts geschaltet. Die Versuche wurden abgebrochen,

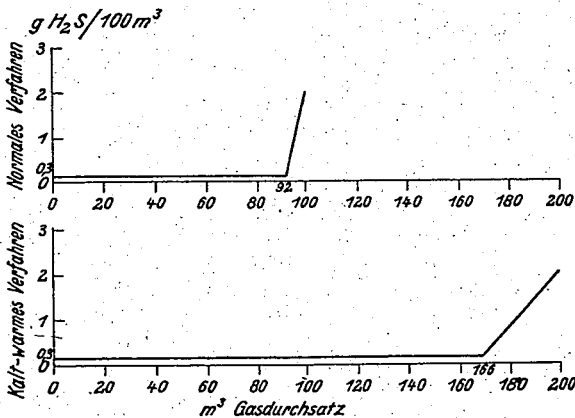


Abb. 85. Gasdurchsatz beim kalt-warmen und beim bisher üblichen Verfahren.

nachdem sich am Gasausgang beider Systeme  $2 \text{ g H}_2\text{S}$  je  $100 \text{ m}^3$  Gas nachweisen ließen. Dabei zeigte der Versuch unter normalen Bedingungen, daß insgesamt  $100 \text{ m}^3$  Gas gereinigt wurden, während bei der Kalt-Warm-Reinigungsführung  $200 \text{ m}^3$  Gasdurchsatz festgestellt werden konnten. In der Abb. 85 ist das Ergebnis zeichnerisch dargestellt. Das Verfahren der Kalt-Warm-Reinigungsführung brachte demnach die wichtige Erkenntnis, daß sich die Wirtschaftlichkeit der trockenen Reinigung weitgehend verbessern läßt. Auf Grund der geschilderten Versuche kann mit dem doppelten Durchsatz eines gegebenen Reinigungssystems gerechnet werden. Der besondere Vorteil liegt darin, daß es bei der geplanten Erweiterung bestehender Anlagen oft genügt, die vorhandenen Systeme vor dem zweiten Kasten mit Überhitzern zu versehen und evtl. mit größeren Rohrleitungen auszurüsten. Dadurch steigt die Leistungsfähigkeit der vorhandenen Anlagen erheblich, ohne daß der Geldaufwand für die Verbesserung bedeutend ins Gewicht fällt.

#### b) Die technische Durchführung des Reinigungsverfahrens.

Um eine vollständige Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus dem Gas gemäß den Richtlinien des DVGW zu erreichen, ordnet man gewöhnlich mindestens 3 Kästen so hintereinander an, daß in gleichmäßigen Zwischenräumen die Auswechslung der Masse erfolgen kann. Über die Reihenfolge der Kästen haben wir im vorhergehenden Abschnitt ausführlich berichtet. Die Größe der Kästen richtet sich nach der zu reinigenden Gasmenge; ebenso muß bei Aufteilung des Gasstroms im Innern der Kästen hierauf Rücksicht genommen werden, da die Gasgeschwindigkeit nicht mehr als  $9 \text{ mm/s}$  betragen soll. Die angewandte Massemenge soll etwa  $3,5\text{—}4 \text{ m}^3$  für je  $1000 \text{ m}^3$  Gas in  $24 \text{ h}^1$ ) betragen. An anderer Stelle<sup>2)</sup> wird angegeben, daß bei einer Tageserzeugung von  $1000 \text{ m}^3$  Gas  $4,5 \text{ m}^3$  Masse vorzulegen ist. Bei guter Reinigungsführung ist es möglich, mit  $1 \text{ t}$  künstlicher Masse  $124000 \text{ m}^3$ , bei einem Gehalt von  $0,36 \text{ Vol.-%}$  Schwefelwasserstoff im Gas, zu reinigen. Die früher üblichen Flachreinigungskästen werden heute nur noch von den kleineren Werken verwendet. Grundsätzlich unterscheiden sich jedoch die Hochreiniger von den alten Flachreinigern nicht, da nur mehrere Flachreinigungssysteme innerhalb eines Kastens übereinandergesetzt sind. Außerdem wird der Gasstrom innerhalb der Kästen derart aufgeteilt, daß bei der immer vorhandenen, geraden Anzahl der Schichten innerhalb der Kästen stets 2 Schichten Ein- oder Ausgang besitzen. Im Innern dieser Hochreinigungskästen verlaufen entsprechend der Anzahl der Schichten schmiedeeiserne Hordenträger, auf gutem Stabhorden aus gutem Kiefernholz aufgelegt sind. Die Reinigungskästen selbst bestehen meist aus Gußeisen, da dieses dem

<sup>1)</sup> K. Bunte, H. Brückner, GWF 81 (1938), S. 43.

<sup>2)</sup> A. Rettenmaier, GWF 75 (1932), S. 543.

Angriff des Schwefelwasserstoffes am besten widersteht. Auch Eisenbeton wurde als Baumaterial vorgeschlagen. Es scheint jedoch, daß sich diese Bauweise nicht in allen Fällen bewährt hat, da ein Angriff des Schwefels auf den Zement auch bei guten Schutzanstrichen nicht immer zu vermeiden ist. Die einzufüllende Reinigungsmasse wird so angefeuchtet, daß sie sich gerade noch in der Hand ballen läßt und beim Öffnen rissig wird, ohne jedoch auseinanderzufallen. Die früher

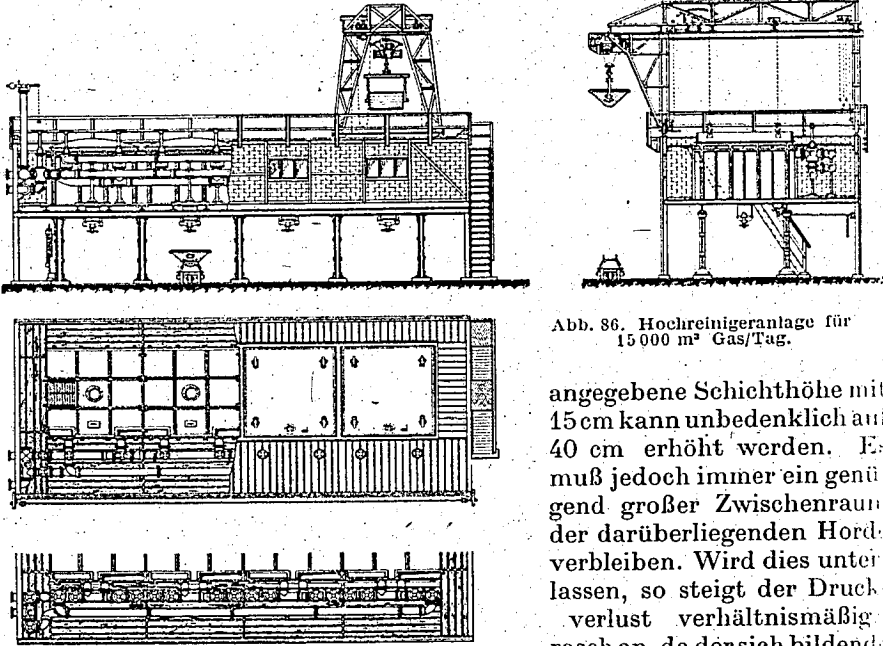


Abb. 86. Hochreinigeranlage für  
15 000 m<sup>3</sup> Gas/Tag.

angegebene Schichthöhe mit 15 cm kann unbedenklich auf 40 cm erhöht werden. Es muß jedoch immer ein genügend großer Zwischenraum der darüberliegenden Horde verbleiben. Wird dies unterlassen, so steigt der Druckverlust verhältnismäßig rasch an, da der sich bildende

Schwefel die Masse aufbläht und dabei das Volumen der Kastenfüllung vergrößert. Der Abschluß der Reinigungskasten erfolgt durch einen schmiedeeisernen Deckel, dessen Abdichtung gegen den Kasten entweder durch Eintauchen des Deckelschenkels in eine mit Wasser gefüllte Tasse oder durch eine sog. trockene Dichtung erfolgt. Die Vorteile der trockenen Dichtung, welche durch Aufpressen der scharfen Deckelkante auf eine Gummieinlage am Kasten erreicht wird, sind so groß, daß heute kaum noch Reinigungen mit nasser Dichtung gebaut werden. Nasse Dichtungen wurden früher als Drucksicherung gegen zu hohen Gasdruck verwendet. Man kann jedoch vorteilhafter einen entsprechenden Wasserabschluß<sup>1)</sup> vor die Reinigung setzen, durch welchen bei

<sup>1)</sup> Unfallverhütungsvorschriften der B. G. u. W. SS. 569, 599, 619.

zu hohem Druck das Gas in die freie Atmosphäre abströmen kann. Innerhalb von Reinigungsgebäuden sollten »Sicherungsabläufe« unbedingt vermieden werden. Die Abläufe zur Kondensatwasserabführung aus den Kasten werden durch täglich einmaliges Öffnen des Abschlußhahns entwässert.

Die Aufstellung der Reinigerkasten wird im Gegensatz zu früher hauptsächlich wegen der Kostenersparnisse an Gebäuden im Freien vorgenommen. Meist läßt sich jedoch ein Witterungsschutz nicht umgehen. Es wird sogar empfohlen, die Reiniger zu isolieren, um im Winter die Kondensation von Wasser innerhalb der Reiniger zu vermeiden. Der Stand der Reiniger sollte nach der Benzolanlage und vor der Gasmenge bzw. Gastrocknung sein. In Abb. 86 zeigen wir eine Reinigeranlage für 15000 m<sup>3</sup> tägliche Leistung. Die Anordnung ist dabei so getroffen, daß insgesamt 4 Kasten in jeder beliebigen Richtung geschaltet werden können. Das Reinigergebäude steht auf Stützen, wodurch die ausgebrauchte Reinigungsmasse bequem in den darunter befindlichen Raum abgelassen werden kann. Als Sicherung gegen zu hohen Druck ist ein Abblaseventil vorhanden, welches wie ein Sicherheitsventil eines Dampfkessels wirkt und das Gas bei unzulässig hohem Druck ins Freie entläßt. Ein über der Reinigung befindlicher Kran übernimmt die Aufgabe des Abhebens des Abschlußdeckels. Der abzuhebende Deckel wird während der Beschickung eines angereicherten Kastens über den anderen Kasten aufgelegt. Außerdem kann mit Hilfe eines am Kran befindlichen Beschickungskübels frische Masse über die Kasten und in diese hinein verbracht werden. Die Rohrleitungen, welche zur Schaltung als notwendig erachtet werden, befinden sich seitlich der Reinigung und sind mit entsprechenden Ventilen versehen. Zur Beobachtung des Druckes dient eine Manometertafel, welche den Druck an Ein- und Ausgang der einzelnen Kasten angibt.

Die zur Wiederbelebung der Masse notwendige Luft wird dem Gas am vorteilhaftesten kurz vor Eintritt in die Reinigung zugeführt. Bei mehreren Reinigungssystemen kann mit einem gemeinsamen Kompressor die Luft verdichtet und durch Rohrleitungen an die Gasgänge herangeführt werden. Um eine geregelte Zugabe von Luft zum Gas zu erreichen, muß diese möglichst genau auf die zu reinigende Gasmenge und deren Gehalt an Schwefelwasserstoff abgestimmt werden. Man bedient sich dabei vorteilhaft der Staurandmeßmethode. Die Stauränder werden je in die Gas- und Luftleitung eingebaut, so daß man für die Praxis genügend genaue Meßwerte der durchströmenden Gas- bzw. Luftmenge erhält. Eine derartige Vorrichtung für die Luftmessung zeigt Abb. 87. Der Staurand für die Luftleitung befindet sich zwischen den Flanschen. Der Druck vor und nach dem Staurand wird an einem wassergefüllten U-Rohr als Differenzdruck gemessen, während die gewünschte Menge an einem Ventil unterhalb des Staurandes mit

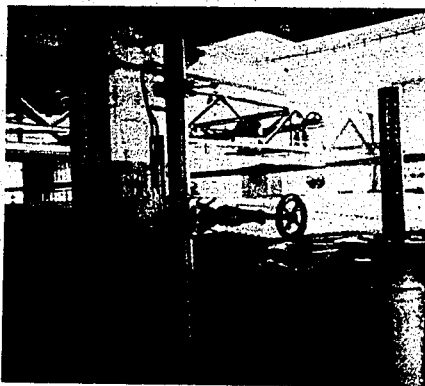


Abb. 87. Staurandmessung der Luftmengen-  
zugabe zum Gas.

einem Handrad eingestellt werden kann. Diese Art der Luftzuführung hat dieselben Nachteile wie die der gekuppelten Gassauger- und Luftgebläse. Man kann beide Arten der Luftzugabe erst dann einwandfrei anwenden, wenn stets eine Gewähr für absolut luftfreies Gas von der Ofenseite her vorhanden ist. Bei Werken, in welchen bei der Ammoniumsulfatherstellung zur besseren Kristallisation des Salzes Luft verwendet wird und diese wieder in die Gasleitung gelangt, ist auch von dieser Seite ein erhöhter Sauerstoffgehalt zu erwarten.

Eine nahezu ideale Lösung kann durch eine geregelte Einstellung der Luftzugabe zum Rohgas erreicht werden<sup>1)</sup> (s. Abb. 88). Bei dieser Anordnung wird im Rohgas unmittelbar am Eingang in die Gasreinigung durch einen Sauerstoffschreiber die gesamte Luftmenge (Sauerstoff im Ofengas + Zusatzluft) bestimmt. Ein Luftgebläse drückt die

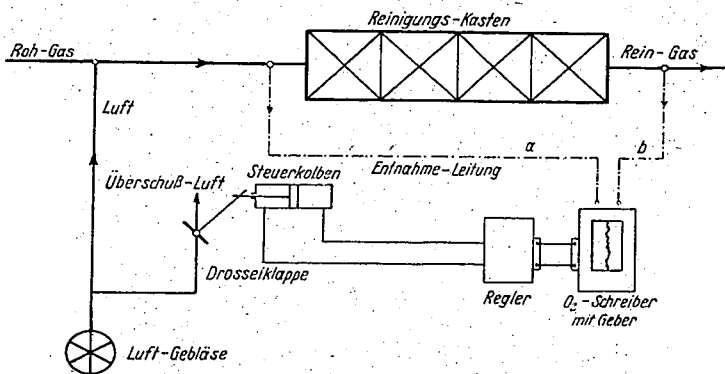


Abb. 88. Geregelte Luftzugabe zur Reinigung.

Zusatzluft in die Rohgasleitung. Ein Abzweig dieser Luftleitung erlaubt, einen Teil der vom Luftgebläse kommenden Überschlußluft ins Freie zu entlassen. In dieser Leitung befindet sich eine Drosselklappe, welche von einem Regler über einen Steuerkolben geöffnet oder geschlossen werden kann. Der Regler bekommt seinen Impuls vom Sauer-

<sup>1)</sup> H. Broche, H. Thomas, Brennstoffchemie 14 (1933), S. 393—94.

stoffschreiber, welcher, wie bereits beschrieben, die Gesamtluft, die im Gas vorhanden ist, prozentual angibt. Die Wirkungsweise dieser Luftzugabevorrichtung ist folgende:

Bringt das Rohgas prozentual eine größere Menge Sauerstoff oder geht die Erzeugung des Gases mengenmäßig zurück, so steigt die Anzeige im Sauerstoffschreiber an. Hierdurch wird der Regler so beeinflusst, daß der Steuerkolben die Drosselklappe der Überschußluft öffnet und damit die Zugabe der Luft zum Rohgas geringer und der Anteil, der ins Freie strömt, größer wird. Geht der prozentuale Gehalt des Sauerstoffes im Rohgas zurück, so tritt der umgekehrte Vorgang ein, d. h. der Steuerkolben schließt die Drosselklappe der Überschußluft, wobei eine größere Luftmenge vom Luftgebläse in die Rohgasleitung gefördert wird. Da alle Sauerstoffanzeiger eine gewisse Verzögerung zeigen, läßt sich eine Überregelung nicht vermeiden. Es entsteht deshalb keine gerade Schreiblinie, sondern eine flache Sinuskurve, welche jedoch im Mittelwert den gewünschten Luftzusatz ergibt. Auf demselben Prinzip läßt sich auch eine halbautomatische Handregelung durchführen, wobei der Maschinenwärter das Schreibinstrument beobachtet und stündlich die Luftmenge auf den optimalen Wert einstellt. Voraussetzung derartiger Einrichtungen ist, daß der Schwefelwasserstoffgehalt des Rohgases im Mittel bekannt ist. Geringe Schwankungen sind ohne Einfluß, da ein Zuviel oder Zuwenig an Luft wieder ausgeglichen wird.

Die Zugabe der Luft auf der Saugseite der Produktionsgasleitung, wie sie noch auf manchen Werken zu finden ist, bringt nach unseren Beobachtungen mancherlei Störungen mit sich. U. a. wurde ermittelt, daß bei der nassen Cyanwäsche die Ausbeute beim Blauschlammanschluß schlechter wird. Auch dürfte die oxydative Wirkung der Luft auf das Benzolwaschöl zu Verharzungserscheinungen Anlaß geben. Da das Gas außerdem Cyanwasserstoff und Kohlendioxyd enthält, werden die Leitungskorrosionen bei Anwesenheit von Luft sich auf der ganzen Strecke bis zur Reinigung auswirken können.

Die Schwefelwasserstoffaufnahme und die Regeneration innerhalb der Kasten bringen die Gasreinigungsmasse durch die frei werdende Wärme auf eine höhere Temperatur. Neben der Abgabe durch die Kastenwände verteilt sich die Wärme auf das Gas und erwärmt dieses, so daß bei Unterschreitung des Gastaupunktes aus der feuchten Reinigungsmasse Wasser vom Gas aufgenommen wird. Dadurch kann es mit der Zeit zu einer weitgehenden Austrocknung kommen. Die Folge dieser Austrocknung ist ein starkes Absinken der Aktivität des Eisenhydroxydes. Zur Bekämpfung dieser Austrocknungserscheinungen werden die verschiedensten Maßnahmen vorgeschlagen. Allgemein bekannt ist die Zugabe von Dampf in das Rohgas vor der Reinigung. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind z. T. recht widersprechend. Dies ist begreiflich, da es fast unmöglich ist, die Dampfmenge so zu be-

messen, daß sich nicht unter ungünstigen Verhältnissen auch dann und wann Wasser im Kasten ausscheidet und durch Verklebung der Masseilchen den Gasdurchgang hemmt. Beim Dampfleinleiten wird vielfach zunächst eine Verbesserung des Wirkungsgrades festgestellt, während sich später wieder ein Nachlassen der Aktivität der Masse meist unter Drucksteigerung bemerkbar macht. Besser wirkt sich die Aufteilung der zugeführten Dampfmenge aus. Dabei erhält jeder Kasten eine besondere Dampfzufuhr. An den Kastenausgängen wird dabei mit Hilfe eines trockenen und feuchten Thermometers mit der psychrometrischen Methode die relative Feuchtigkeit des Gases nach Verlassen der Kasten ermittelt. Man gibt nur so viel und so lange Dampf, daß das feuchte Thermometer etwa 2—3° tiefer liegt als das trockene Thermometer. Wird der Taupunkt des Gases erreicht, d. h. sind beide Thermometer auf gleichem Stand, so ist die Dampfzugabe zu hoch und die Masse in Gefahr zu verkleben. Bei Reinigungen, welche im Freien stehen, erübrigt sich die Dampfzugabe über den größten Teil des Jahres. Nur an Hochsommertagen bei hoher Außentemperatur sollte etwas Dampf zugegeben werden. Da das Gas meist vor Eintritt in die Reinigung mit Wasserdampf gesättigt ist, darf die Stelle der Dampfzugabe nicht zu weit von dem Reinigungseingang entfernt liegen, da sonst der Dampf kondensiert und nicht bis zur Reinigung gelangt. Auch ist dabei die Gefahr vorhanden, daß die Schichten am Eingang der Reinigung übernäßt werden, was zu den berüchtigten Nestern von schwefelfreier Masse führt. Wird an Stelle von Dampf Wasser durch Düsen eingespritzt, so ist besonders darauf zu achten, daß eine möglichst vollständige Vernebelung vorhanden ist und daß außerdem die Düse unmittelbar am Eingang zu den Reinigungskasten liegt. Da, wie bereits gesagt, das Gas vor Eintritt in die Reinigung meist wasserdampfgesättigt ist, kann durch Regelung der Temperatur des Reinigungsgebäudes (Öffnen der Fenster der Reinigergebäude), welche etwas unterhalb der des Gases liegen sollte, ein Austrocknen der Kasten vermieden werden. Es sind Werke bekannt, die ohne Dampfzufuhr allein mit der Raumtemperaturregulierung einen einwandfreien Reinigungsbetrieb durchführen.

Die guten Ergebnisse, welche beim Hochreinigungssystem mit 6, 8 oder 10 Hordenlagen erreicht worden sind, haben in ihrer weiteren Entwicklung dazu geführt, die Anzahl der Reinigerlagen auf 28 zu erhöhen. Durch diese Maßnahmen wird der schon bei der Hochreinigung verringerte Platzbedarf noch weiter verkleinert, die Anlage wird damit übersichtlicher. Durch entsprechende Transporteinrichtungen werden außerdem Einsparungen von Arbeitskräften und damit eine nicht unbedeutende Verbilligung der Reinigungsführung erzielt. Diese sog. Turmreiniger-Anlagen<sup>1)</sup> haben sich in den letzten Jahren, besonders in

<sup>1)</sup> F. Lenze, A. Borchardt, GWF 74 (1931), S. 445.



Werken, welche eine größere Gasmenge als 50000 m<sup>3</sup>/Tag reinigen müssen, bewährt. Die größte derartige Anlage befindet sich in Ham-  
born. Sie besitzt eine Tagesleistung von 1500000 m<sup>3</sup>. Der Platzbedarf beträgt nur ca.  $\frac{1}{4}$  desjenigen einer Flachreinigung. Die Turmreiniger-  
anlage besteht aus zylindrischen Türmen, welche mit herausnehmbaren  
Einsatzkörben versehen sind. Die inneré Turmwand besitzt 3 senk-  
rechte Führungsschienen, welche die einzusetzenden Körbe mit Reini-  
gungsmasse in der gewünschten Lage halten. Der einzelne Einsatzkorb  
ist ein Vieleck, in dessen Mitte sich ein Rohrstück befindet. Jeder

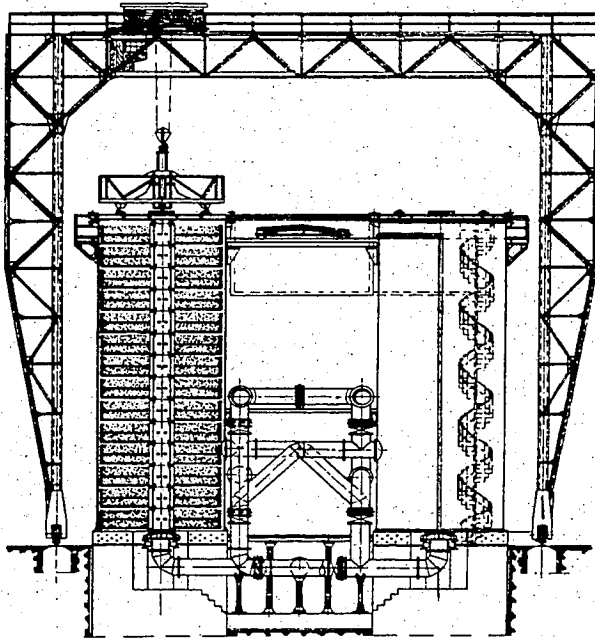


Abb. 89. Querschnitt durch eine Turmreinigeranlage.

Korb wird mit 2 Masseschichten versehen, an deren Trennungsraum in  
der mittleren Fläche des Kastens sich ein kreisrunder Schlitz im mitt-  
leren Gaszuführungsrohr befindet. An jeder Ecke des Korbes sind  
FüÙe angebracht, wodurch stets ein bestimmter Abstand zwischen den  
einzelnen Körben vorhanden bleibt. Die Einsatzkörbe werden nach der  
Füllung mit Gasreinigungsmasse in den Turm eingesetzt (s. Abb. 89).  
Die mittleren Rohre vereinigen sich dabei zu einem Haupteingangsrohr.  
Die Abdichtung der Rohrstücke zwischen den Körben wird dadurch  
erreicht, daß der untere Teil eines oberen Korbes sich in den oberen

Teil eines unteren Korbes flanschenartig hineinlegt, wobei eine Gummidichtung zusammengedrückt wird. Das Eigengewicht des Korbes sorgt dann für absolute Gasdichtheit. Der oberste Einsatzkorb trägt am mittleren Rohrstück eine Verschlussklappe. Durch das Eingangsrohr strömt das Rohgas in den Turmreiniger, verteilt sich über das Mittelrohr und die Schlitze der Einzelrohrstücke auf die einzelnen Körbe, durchfließt dort die beiden Masselagen und sammelt sich schließlich zwischen den Räumen, welche durch die Füße der Körbe vorhanden bleiben. Von dort aus wird das gereinigte Gas nach den Turmwandungen und endlich zum Gasausgang geführt. Die Einsatzkörbe und der Turmaufbau sind aus Schmiedeeisen. Durch die große Anzahl der Einsatzkörbe und die weitgehende Aufteilung handelt es sich bei dieser Turmreinigung um einen Reiniger von sehr großem Querschnitt bei kleinster Grundfläche. In Bergbaugebieten muß bei der Höhe der Turmreiniger darauf geachtet werden, daß durch die Senkungen des Erdreiches Schräg-

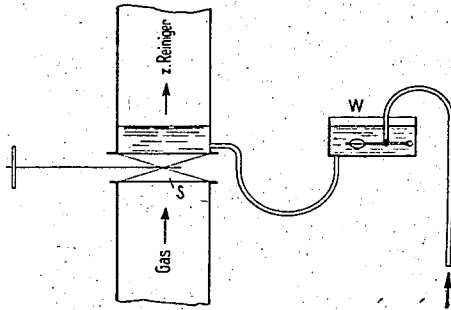


Abb. 90. Sicherheits-Wasserabschluß.

stellungen vorkommen können. Diese Schiefstellung der Türme wird durch Zwischenlegung eines Eisenbetonringes zwischen Fundament und Turm so ausgeglichen, daß dieser Ring mit Hilfe von Winden in dem der Senkung entgegengesetzten Sinne gehoben wird. Der sich ergebende Spalt wird dann mit Beton ausgegossen.

Bei einer Reinigeranlage für 600000 m<sup>3</sup> Tagesleistung sind 4 Türme von 16 m Höhe und etwa 6 m l. W. zu einem System von je 300000 m<sup>3</sup> Tagesleistung vereinigt. Entsprechende Rohrleitungen erlauben verschiedene Schaltungsweisen. Die einzelnen Türme können durch Doppelplattenschieber abgeschlossen werden, wobei mit Hilfe einer Flüssigkeitsdichtung das Zuströmen auch geringster Gasmengen vollständig unterbunden ist. Ein derartiger Verschuß ist schematisch in der Abb. 90 dargestellt.

Über der Anlage befindet sich ein Portalkran, dessen Spannweite 22,5 m und dessen Tragfähigkeit 30 t beträgt (s. Abb. 94). Mit Hilfe dieses Krans werden die einsatzbereiten Körbe in die Türme eingebracht, wobei nur dafür gesorgt werden muß, daß sie in die richtige Lage zu den 3 senkrechten Führungsleisten im Turminnern gelangen. Auf gleiche Weise wird auch wieder die Entleerung des Turmes durchgeführt. Dabei kommen die mit angereicherter Masse gefüllten Körbe entweder direkt in den Masseschuppen für ausgebrauchte Reinigungsmasse oder in einen Abstellturm, aus welchem sie später wieder zur

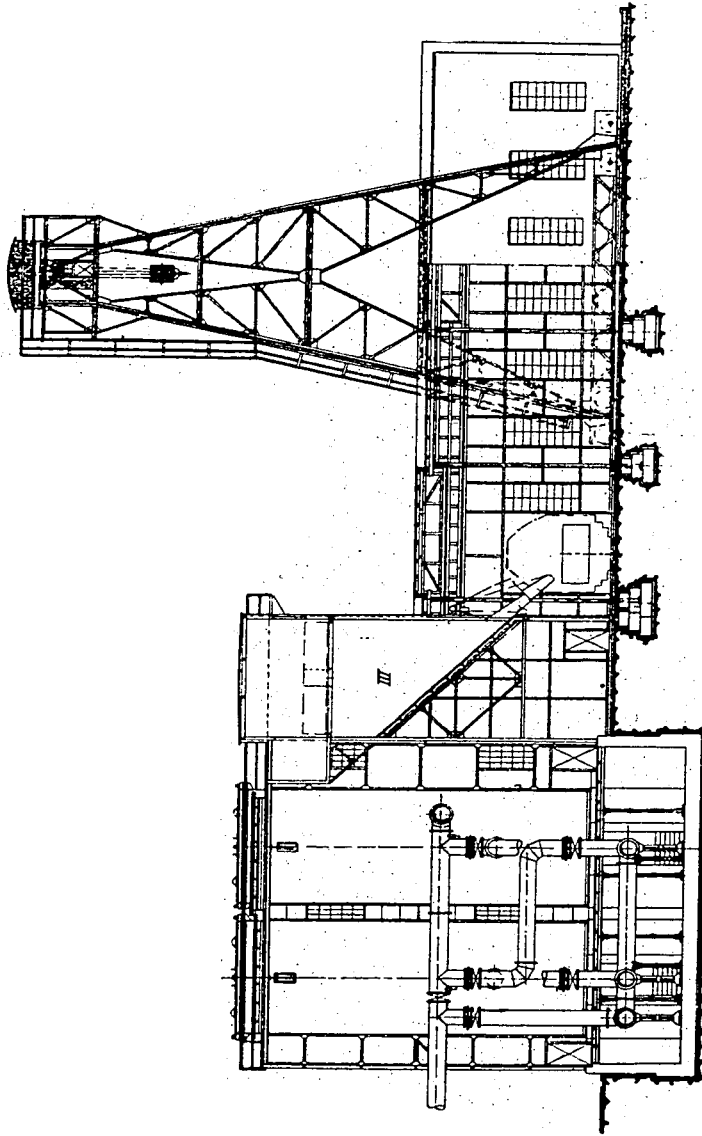


Abb. 91. Längsschnitt durch eine Turmreinigeranlage.

Entleerung entnommen werden können. 3—4 Mann genügen, um in einer 8-Stunden-Schicht einen Turm zu leeren und wieder zu füllen. Durch die Anordnung von Abstelltürmen tritt eine weitere Platzersparnis im Masseschuppen ein. Der Vorteil gegenüber den bisher gebräuchlichen Reinigungsanlagen besteht in der raschen Masseaufbereitung bei geringem Platzbedarf sowie der geringen Handarbeit durch nur wenige Arbeiter.

Bei der Turmreinigung wurde erstmalig der bereits im Jahre 1907 von Doherty empfohlene Vorschlag, die Schwefelaufnahme und die Regeneration getrennt durchzuführen, in die Praxis umgesetzt. Der wesentliche Vorteil der getrennten Schwefelaufnahme und Regeneration soll in einer Steigerung der Durchsatzleistung der Anlage auf

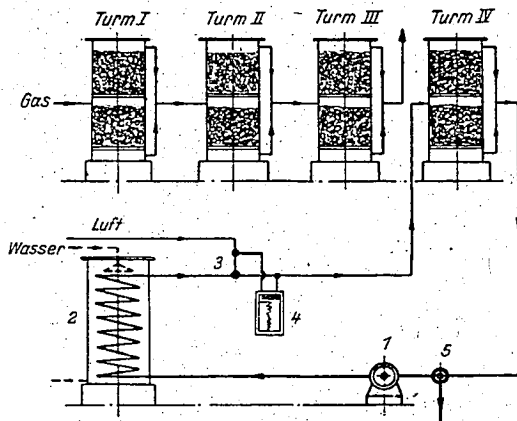


Abb. 92. Getrennte Schwefelwasserstoffaufnahme und Regenerierung.

nahezu das Doppelte bestehen. Damit wird der Platzbedarf und damit der Kapitalaufwand bei trockenen Reinigeranlagen im selben Maß verringert. Bei Anlagen, welche am Ende ihrer Leistungsfähigkeit stehen, kann man ohne allzu hohe Investierungskosten eine Vergrößerung der Kapazität erreichen. Außerdem entfällt infolge der getrennten Regeneration die Luftzugabe zum Gas, wodurch sich die Gasqualität verbessert und Rostungen der Rohrleitungen vermieden werden. Auch soll die Cyanwasserstoffaufnahme in der Reinigung dadurch günstig beeinflusst werden. Zur Durchführung der neuen Betriebsweise ist eine zusätzliche Beschaffung eines Gas-Umwälz- und Luftgebläses, eines Wasserkühlers der notwendigen Überwachungs- und Steuerorgane und Erweiterung der Rohrleitungen erforderlich. Auch werden die Betriebskosten durch den Kraftbedarf für das Luftgebläse unwesentlich erhöht.

Die Arbeitsweise besteht<sup>1)</sup> darin (s. Abb. 92), daß der Turm, der regeneriert werden soll, aus dem Reinigungssystem abgeschaltet und an das Umwälzgebläse angeschlossen wird. Bei den abgebildeten Türmen tritt das Rohgas in Turm I ein, wird dort in der Hauptsache von Schwefelwasserstoff befreit, kommt dann in Turm II und III, während Turm IV in Regeneration steht. Mit Hilfe des Umwälzgebläses 1 wird

<sup>1)</sup> A. Rettenmaier, GWF 45 (1935), S. 848.

der Gasinhalt aus dem Turmreiniger IV abgesaugt und gelangt hierauf in den Kühler 2, welcher mit Wasser berieselt wird. Bei 3 wird so viel Luft zugeführt, daß sich im Umwälzgas ein bestimmter, zunächst niedriger Sauerstoffgehalt einstellt. Die Menge wird durch den Sauerstoffprüfer 4 genau ermittelt. Der weitere Gang des Umwälzgasen führt über die Reinigungsmasse in Turm 4, wo die Regeneration vor sich geht, wieder nach dem Umwälzgebläse 1. Bei 5 befindet sich ein Gasauslaßventil, welches sich bei einem bestimmten Druck öffnet<sup>1)</sup> und ständig soviel Abgas ins Freie entläßt, als der bei 3 zugesetzten Luftmenge abzüglich des für die Regeneration verbrauchten Sauerstoffes entspricht. Im Mittel enthält das umgewälzte Regenerationsgas etwa 5% Sauerstoff. Anfänglich wird, wie bereits erwähnt, die Luftkonzentration gering gehalten, während später bei fortschreitender Regeneration eine Steigerung bis etwa 8% eintreten kann.

Durch die Reaktionswärme würde die Masse rasch austrocknen. Man führt deshalb dem Umwälzgas kurz vor dem Eingang zum Turm vernebeltes Wasser oder Dampf zu. Der regenerierte Turm kommt an letzte Stelle des Systems, während der erste Turm nunmehr wie beschrieben regeneriert wird.

Die schwerfällige Art der Trockenreinigung hat zu mancherlei Versuchen geführt, um den Reinigungsvorgang zu vereinfachen. U. a. hat Raffloer<sup>2)</sup> versucht, Eisenhydroxyd pulverförmig in das Gas einzublasen. Durch die in der Schwebelage gehaltenen Masseteilchen sollte eine große Reaktionsfläche und damit eine Beschleunigung der Schwefelwasserstoffaufnahme erzielt werden. Dabei war jedoch nicht zu umgehen, daß nach der Reinigung eine Entstaubung des Gases erforderlich wurde. Die Wirtschaftlichkeit der Gasreinigung wird aber durch diese Staubentfernungsanlage stark beeinträchtigt. Ein anderer Weg führte Raffloer zu einem aussichtsreicheren Verfahren. Er ging davon aus, daß bei Verwendung von brikettierter Reinigungsmasse der Gaswiderstand in den Reinigern um vieles geringer wird. Es gelang ihm, die Masse in Form kugeligere Preßlinge herzustellen, welche dann in Türmen aufgeschichtet vom Rohgas durchstrichen werden.

Die Hauptschwierigkeit dieses Verfahrens liegt in der Herstellung der Eisenoxydpreßlinge, da diese eine verhältnismäßig hohe Festigkeit bei genügender Porosität haben müssen. Die Betriebsbedingungen, unter denen die brikettierte Masse zu arbeiten hat, sind verhältnismäßig schwer, da nicht nur Festigkeit gegen Wasser sondern auch gegen Lösungsmittel vorhanden sein muß.

<sup>1)</sup> Dieses Auslaßventil muß unserer Ansicht nach nicht wie in der Originalbeschreibung auf der Saugseite, sondern auf der Druckseite, also nach dem Gebläse, angeordnet werden.

<sup>2)</sup> A. Thau, GWF 74 (1931), S. 1150.



die Kugeln nach gründlicher Ausdampfung wieder in die Türme eingefüllt werden können. 1 m<sup>3</sup> mit Kugelmasse ausgefüllten Turmraumes enthält etwa 700 kg wirksames Eisenoxyd. Infolge der lockeren Lagerung wird die Kugelmasse leicht und gleichmäßig von Gas durchströmt, so daß der dadurch hervorgerufene Druckwiderstand mit etwa 60 bis 80 mm WS als besonders niedrig bezeichnet werden kann. Ein besonderer Vorteil dieses Reinigungssystems liegt in der Erhöhung der Gasgeschwindigkeit, welche gegenüber der normalen Reinigung bis 100 mm/s betragen kann. Der Grund für diese ungewöhnliche Erhöhung der Gasgeschwindigkeit liegt wohl in der getrennten Schwefelaufnahme und Regeneration, deren Vorteile oben bereits erwähnt wurden.

Eine weitere Verbesserung der Trockenreinigung kann durch die Kalt-Warm-Führung der Reinigung erreicht werden (s. B2a). Zur technischen Durchführung dieses Verfahrens<sup>1)</sup> wird das Gas in besonderen Wärmeaustauschern vor Eintritt in den zweiten Kasten auf 40—50° aufgeheizt. Wesentlich dabei ist, daß bei dieser höheren Temperatur das Gas hinreichend mit Wasserdampf gesättigt ist, damit ein Austrocknen der Massen in den Kasten vermieden wird. Es wird deshalb empfohlen, das Gas mit warmem Wasser aufzuheizen und nach dem letzten Kasten die Wärme wieder durch direkte Berieselung mit kaltem Wasser dem Gas zu entziehen. Dabei läßt sich unschwer eine Wärmereneration erreichen, indem das aufgewärmte Kühlwasser vom Gasausgang zur Erwärmung des Gases vor Kasten 2 mitverwendet wird. Von anderer Seite wird vorgeschlagen<sup>2)</sup>, die Temperatursteigerung für den Regenerationsprozeß durch Zugabe von direktem Dampf zu bewerkstelligen. Auch die Erhaltung der Reaktionswärme durch Isolierung der Kasten mit Strohmatte soll Erfolg haben. Wir glauben jedoch, daß die letztere Methode schon deshalb praktisch nicht in Frage kommt, weil eine Isolierung der Kasten an erster Stelle die Schwefelaufnahme zu sehr beschleunigt und u. U. eine saure Masse ergibt. Auch dürfte bei der Regeneration eine zu hohe Temperatur außer der gewünschten Umwandlung von Eisensulfid in Schwefel noch die weitergehende Reaktion bis zur SO<sub>2</sub>-Bildung zur Folge haben. Beispielsweise<sup>3)</sup> hätte ein Gas mit 0,9 Vol.-% Schwefelwasserstoff theoretisch 0,45% Sauerstoff verbrauchen sollen; tatsächlich wurden aber 0,5% festgestellt, so daß die Bildung von SO<sub>2</sub> bzw. SO<sub>3</sub> für den erhöhten Sauerstoffbedarf verantwortlich gemacht werden muß. Da dieser Vorgang unerwünscht ist, darf die Erwärmung des Gases nicht über die bereits angegebene Höhe von 40 bis 50° hinausgehen.

<sup>1)</sup> A. Pott, H. Broche, H. Thomas, Glückauf 69 (1933), S. 1158.

<sup>2)</sup> R. H. Clayton, Engl. Gas Journal 220, Nr. 3892, 89. Jahr (1937), S. 937.

<sup>3)</sup> R. H. Clayton, H. B. Avery, H. F. Taylor, Engl. Gas Journal 220, Nr. 3892, 89. Jahr (1937), S. 937.

Die Aufnahmefähigkeit der Gasreinigungsmassen kann durch Zusatz von Hochofenschlacke verbessert werden<sup>1)</sup>. In den Wiener Gaswerken<sup>2)</sup> wurden Versuche in dieser Richtung durchgeführt, welche eine bessere Reinigungswirkung der mit Hochofenschlacke gemischten Reinigungsmasse ergaben. Ob es sich dabei nur um die mechanische Auflockerung der Massen durch die körnige Schlacke handelt oder ob auch außerdem noch chemische Einflüsse mitspielen, müssen erst nähere Untersuchungen erweisen.

c) Die Schwefelextraktion angereicherter Gasreinigungsmassen.

Der in der Reinigungsmasse ausgeschiedene Schwefel ist, wie dies aus der üblichen Bestimmungsmethode für ausgebrauchte Gasreinigungsmasse allgemein bekannt ist, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Auch Dichlorbenzol und Trichloräthylen sind gute Lösungsmittel für den Schwefel in der Reinigungsmasse. Neben diesen kommen noch Karbolsäure und Schwefelammonlösung<sup>3)</sup> in Betracht. Bei der Beschreibung des Aktiv-Kohle-Verfahrens (B3) werden wir auf das zuletzt genannte Lösungsmittel zu sprechen kommen. Außerdem läßt sich der Schwefel noch von Ammonsulfit unter Bildung von Ammonium-Thiosulfat aufnehmen. Dieses letztere kann entweder auf Schwefel oder Ammonsulfat verarbeitet werden. Bei der Behandlung der nassen Schwefelreinigung kommen wir hierauf zurück.

Die Schwefelextraktion aus gebrauchten Gasreinigungsmassen hat neuerdings bei größerem Masseanfall eine gewisse Bedeutung erlangt. Im Zusammenhang mit der Turmreinigung wird besonders im Ruhrgebiet ein großer Teil der Reinigungsmassen extrahiert und nach Herausnahme des Schwefels erneut zur Schwefelreinigung verwendet. Beim Bau der für die Ferngasversorgung wichtigen Gasentschweflungsanlagen war damit ein Weg gefunden, der es ermöglichte, die zwangsläufig anfallenden Reinigungsmassen nutzbringend zu verwerten<sup>4)</sup>. Vorausgeschickt sei jedoch, daß diese Entschweflungsanlagen sich nur dann wirtschaftlich führen lassen, wenn sehr große Mengen an Reinigungsmasse zur Verfügung stehen. Das Ausziehen geschieht mit Hilfe des oben erwähnten Schwefelkohlenstoffes, welcher als bestes Lösungsmittel für Schwefel gelten kann. Sein Nachteil besteht darin, daß er außerordentlich flüchtig, leicht brennbar und in Mischung mit Luft sehr explosibel ist. Es sind deshalb große Erfahrungen im Einrichten und Führen derartiger Anlagen notwendig. An Hand der Abb. 94 soll der

<sup>1)</sup> R. L. Presbrey, Gas Age-Record **73** (1934), S. 531, 548.

<sup>2)</sup> Private Mitteilung der Wiener Gaswerke.

<sup>3)</sup> F. Muhlert, Wasser und Gas **21** (1931), S. 795.

<sup>4)</sup> A. Rettenmaier, GWF **75** (1932), S. 546.



Vorgang der Schwefelextraktion<sup>1) 2)</sup> beschrieben werden. Aus dem Vorratsbehälter für Schwefelkohlenstoff werden die mit Gasreinigungsmasse gefüllten Extraktionsapparate — es sind davon mehrere vorhanden — im Gegenstrom mit dem Lösungsmittel beschickt. Dabei werden die unmittelbar aus dem Reinigungsvorgang kommenden Reinigungsmassen von einem bereits angereicherten Schwefelkohlenstoff durchspült, während die fast von Schwefel befreiten Massen frischen Schwefelkohlenstoff aus dem Vorratsbehälter erhalten. Die Anreicherung des Schwefelkohlenstoffes mit Schwefel wird durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes kontrolliert. In einer anschließenden Destillierblase wird die mit Schwefel angereicherte Lösung des Schwefelkohlenstoffes ununterbrochen destilliert, wobei der letztere absiedet und in einem Kondensator verflüssigt wird. Er gelangt hierauf wieder zum Vorratsbehälter für Schwefelkohlenstoff und kann zur erneuten Extraktion verwendet werden. In der Destillierblase bleibt der Schwefel zurück und kann dort von Zeit zu Zeit flüssig abgelassen werden. Die Extraktionsapparate werden, nachdem aller Schwefel aus der Masse entfernt ist, mit niedrig gespanntem Dampf ausgedampft. Der Schwefelkohlenstoff geht über einen Ausdampfkessel zusammen mit dem Wasserdampf flüchtig und wird in einem zweiten Kondensator niedergeschlagen. Auch dieser Anteil geht nach dem Vorratsbehälter zurück. Die schwefelkohlenstoffhaltigen Abgase werden entweder nach dem Waschl- oder Aktivkohleverfahren behandelt und dabei das Lösungsmittel größtenteils zurückgewonnen. Der Verlust an Schwefelkohlenstoff beträgt etwa 2% der erzeugten Schwefelmenge und muß jeweils ergänzt werden. Der angegebene Verbrauch an Lösungsmittel rührt von geringen Verlusten in den Abgasen und im geschmolzenen Schwefel her. Der aus der Destillierblase kommende flüssige Schwefel wird in Schwefelpfannen abgelassen, wo er erstarrt und als Brockenschwefel zum Verkauf kommt. Sein Reinheitsgrad beträgt etwa 98—99%. Da alle Lösungsmittel für Schwefel mehr oder weniger gute Lösungsmittel für Teer, Harze und

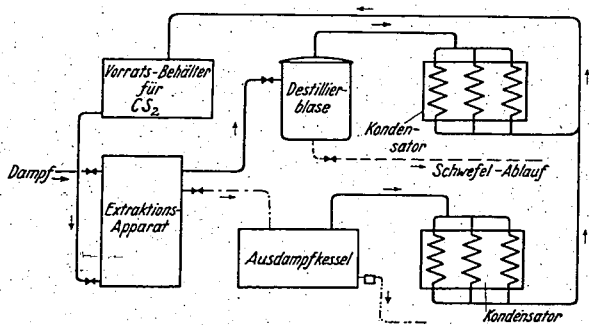


Abb. 94. Übersicht einer Schwefelextraktion.

zusammen mit dem Wasserdampf flüchtig und wird in einem zweiten Kondensator niedergeschlagen. Auch dieser Anteil geht nach dem Vorratsbehälter zurück. Die schwefelkohlenstoffhaltigen Abgase werden entweder nach dem Waschl- oder Aktivkohleverfahren behandelt und dabei das Lösungsmittel größtenteils zurückgewonnen. Der Verlust an Schwefelkohlenstoff beträgt etwa 2% der erzeugten Schwefelmenge und muß jeweils ergänzt werden. Der angegebene Verbrauch an Lösungsmittel rührt von geringen Verlusten in den Abgasen und im geschmolzenen Schwefel her. Der aus der Destillierblase kommende flüssige Schwefel wird in Schwefelpfannen abgelassen, wo er erstarrt und als Brockenschwefel zum Verkauf kommt. Sein Reinheitsgrad beträgt etwa 98—99%. Da alle Lösungsmittel für Schwefel mehr oder weniger gute Lösungsmittel für Teer, Harze und

<sup>1)</sup> Verfahren Dr. Jakob, Bad Kreuznach.

<sup>2)</sup> A. Rettenmaier, Glückauf 70 (1934), S. 228.

ganz allgemein für die in der Gasmasse vorhandenen organischen Verbindungen sind, enthält der bei der Extraktion anfallende Rohschwefel stets einen Teil dieser an sich unerwünschten Stoffe<sup>1)</sup>. Der ungereinigte Schwefel kann ohne weiteres z. B. zur Schwefelkohlenstoffherstellung benutzt werden. Wird ein höherer Reinheitsgrad verlangt, so müssen noch besondere Schwefelreinigungsverfahren angewandt werden. U. a. wird eine Behandlung mit rauchender Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure vorgeschlagen. Nach dem beschriebenen Extraktionsverfahren arbeiten die Ruhrgas-A.-G., die Thyssen'schen Gas- und Wasserwerke G. m. b. H. und außerdem Dr. Jakob, Chem. Fabrik G. m. b. H., in Bad Kreuznach. Der letztgenannten Firma kommt das Verdienst zu, das beschriebene Extraktionsverfahren<sup>2)</sup> in Deutschland eingeführt zu haben. Die Schwefelerzeugung durch Extraktion betrug im Jahre 1935

|                     |             |
|---------------------|-------------|
| Ruhrgas . . . . .   | 5000/7000 t |
| Thyssen . . . . .   | 2000/2500 » |
| Dr. Jakob . . . . . | 2000/2500 » |
| Insgesamt etwa      | 11000 t.    |

Diese Menge wird in der Zwischenzeit etwa um ein Drittel bis die Hälfte erhöht worden sein. Die ausgezogene Reinigungsmasse ist nach der Extraktion wieder verwendbar. Ihr Wassergehalt beträgt ca. 20 bis 25%. Sie ist etwas feinkörniger als die ursprüngliche Masse, so daß sie zweckmäßig mit gebrauchter Masse gemischt wird. Ungemischt angewandt hat sie etwas geringere Aufnahmefähigkeit für Schwefelwasserstoff. Sie kann jedoch unter Zugabe von etwa 1% Soda soweit verbessert werden, daß ein Unterschied gegenüber frischer Masse nicht mehr bemerkbar ist. Man kann auf diese Weise mit derselben Masse 3—4mal arbeiten, wobei sich jedoch der Blaugehalt der Masse anreichert. Dies hat zur Folge, daß durch diesen Ballast die Wirksamkeit so weit geschwächt wird, daß sich eine noch öftere Verwendung nicht lohnt. Die Masse wird dann zweckmäßig zur Weiterverarbeitung auf Berliner Blau verkauft. Die Vorteile der Schwefelextraktion liegen in der Ersparnis an Frachten und an Reinigermasse, weiter in den besseren Preisen für Schwefel und Berliner Blau, da diese Erzeugnisse in konzentrierter Form anfallen.

### 3. Aktivkohlereiniger.

#### a) Chemisch-physikalische Vorgänge.

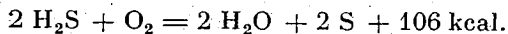
Die Eigenschaften der Aktivkohle haben wir ausführlich bei der Benzolreinigung des Gases beschrieben. Eine derartige Kohle vermag

<sup>1)</sup> E. Thieler, Schwefel. Verlag Steinkopf, Dresden u. Leipzig 1936, S. 79.

<sup>2)</sup> Der Bau von Extraktionsanlagen erfolgt durch die Bamag-Mequin A.-G., Berlin.

jedoch nicht nur, wie dort erwähnt, große Gas- und Dämpfmengen zu adsorbieren, sondern sie kann auch als katalytischer Wirkstoff bei Gasreaktionen verwendet werden<sup>1)</sup>. Die Gründe für diese letztgenannte Eigenschaft sind noch wenig erforscht. Außer den bekannten hohen Drücken, hervorgebracht durch die große innere Oberfläche, spielen auch noch andere Faktoren eine Rolle, über deren Wirkung noch keine Klarheit besteht. U. a. ist auffallend, daß gute Adsorptionskohlen oft nur eine sehr schlechte katalytische Wirkung haben.

Der Oxydationsvorgang des Schwefelwasserstoffes zu Schwefel mit Hilfe des Luftsauerstoffes geht nach folgender Gleichung vor sich:



Bei den Eisenoxydreinigern verläuft die Aufnahme von Schwefelwasserstoff und die Bildung von Elementarschwefel durch Luftsauerstoff in 2 deutlich getrennten Reaktionen. Beim Aktivkohleverfahren dagegen vereinigen sich infolge der katalytischen Wirkung der Kohle beide Vorgänge, d. h. infolge der im Innern der Kohle vorhandenen Kapillarkräfte »verbrennt« der Schwefelwasserstoff mit dem Luftsauerstoff unter Bildung von Schwefel und Wasser.

Die Oxydation des Schwefelwasserstoffes im Chance-Claus-Prozeß erfolgt auf ähnliche Weise, jedoch mit dem Unterschied, daß die Temperatur und die Konzentration der Reaktionsgase viel höher liegen müssen als bei der Aktivkohle. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist beim Aktivkohleverfahren ungleich größer, namentlich dann, wenn das Gas eine geringe Menge Ammoniak enthält, wodurch die Strömungsgeschwindigkeit der Gase auch bei niedrigen Filterschichten bedeutend höher gehalten werden kann, ohne daß Schwefelwasserstoff im Gas verbleibt.

Entsprechend der Gleichung tritt auch bei der katalytischen Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefel bei Aktivkohle Reaktionswärme auf, die zu einer Erwärmung der Kohle auf etwa 40° C führt, unter der Voraussetzung, daß das Gas nicht mehr wie 10 g Schwefelwasserstoff/m<sup>3</sup> enthält. Von einer guten Aktivkohle zur Schwefeladsorption muß verlangt werden, daß 400—600 kg Schwefel pro m<sup>3</sup> (ca. 400 kg) Katalysatorkohle aufgenommen werden. Der abgeschiedene Schwefel setzt sich in den Kapillaren der Kohle ab, so daß diese mit der Zeit ihre Aufnahmefähigkeit einbüßt. Es muß hierauf eine Regenerierung der Kohle erfolgen, wozu verschiedene Arbeitswege vorgeschlagen worden sind. Ähnlich wie beim Benzolverfahren kann man mit Hilfe von Dampf der Aktivkohle den Schwefel entziehen. Auch mit Hilfe von heißen Gasen, Auslaugen mit organischen oder anorganischen Lösemitteln kann die Kohle von dem in ihr enthaltenen Schwefel befreit werden. Als besonders wirtschaftlich hat sich das Herauslösen des

<sup>1)</sup> A. Engelhardt, GWF 71 (1928), S. 295.

Schwefels mit Ammonium-Sulfid erwiesen<sup>1)</sup>. Es bilden sich dabei Polysulfide, welche durch Erhitzen in Schwefel, Ammoniak und Schwefelwasserstoff zerlegt werden können. Die beiden letzteren destillieren zusammen mit dem Wasserdampf ab, wobei die Ammonsulfidlösung zurückgewonnen wird. Unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen bleibt der Schwefel als körniges Produkt zurück. Durch Verkochen der Polysulfidlösung unter erhöhtem Druck und mit höherer Temperatur schmilzt der Schwefel und kann auf Brocken- oder Stangenschwefel verarbeitet werden<sup>2)</sup>.

#### b) Technische Durchführung des Aktivkohleverfahrens.

Bei der Beschreibung der technischen Durchführung des Verfahrens im Schrifttum wird auch die Reinigung von Steinkohlengas und Stadtgas erwähnt. Es scheint jedoch, daß eine vollständige Teerfreiheit des Gases vorhanden sein muß, um eine Vergiftung der Aktivkohle und damit ein rasches Nachlassen der katalytischen Wirkung zu vermeiden. Bei Generatorgas und Wassergas sind Schwierigkeiten in dieser Richtung nicht vorhanden, so daß namentlich bei der Synthese des Ammoniaks das hierzu notwendige Wassergas mit dem Aktivkohleverfahren von Schwefelwasserstoff befreit wird (Leuna). Vor der Behandlung des Gases mit Aktivkohle werden diesem 3—4 Vol.-% Luft und ca. 0,3 g Ammoniakgas/m<sup>3</sup> beigemischt.

An Hand der nachfolgenden Abb. 95 soll die Entschwefelung des Gases mit Aktivkohle erklärt werden. Über die Leitung *a* tritt das Rohgas oben in das Filter  $F_1$  ein und verläßt dieses nach der Entschwefelung über die Leitung *b*. Durch ständige Überprüfung des Schwefelgehaltes des Reingases wird die Sättigung der Katalysatorkohle mit Schwefel festgestellt. Sobald Spuren von Schwefelwasserstoff im Reingas ermittelt werden, wird das Filter  $F_2$  in den Gasstrom eingeschaltet und das Filter  $F_1$  regeneriert. Hierzu wird in einer Art Gegenstrom Polysulfidlösung aus den Behältern *S* in das zu reinigende Filter eingefüllt. Zunächst wird dabei eine weitgehend angereicherte Polysulfidlösung mit ca. 12—15% Schwefel aus dem Behälter  $S_1$  über die Pumpe  $P_1$  und die Leitung *c* im vorliegenden Fall nach  $F_1$  gedrückt. Über die Leitung *d* fließt die Polysulfidlösung wieder dem Behälter  $S_1$  zu. Durch eine Rohrschleife bei  $d_1$  steht das Filter stets mit der Polysulfidlösung voll. Die Lauge wird solange umgepumpt, bis eine Anreicherung nicht mehr feststellbar ist. Hierauf wird das Filter entleert und derselbe Vorgang mit den Sulfidlösungen, welche immer weniger Schwefel enthalten, aus den Behältern  $S_2$ ,  $S_3$  und  $S_4$  wiederholt. Die Lösung  $S_4$  ist eine reine Ammonsulfidlösung; sie enthält keinen freien

1) DRP. 370526, 371416, 372888.

2) DRP. 428087, 498983.

Schwefel, so daß am Ende des Lösungsvorgangs die Aktivkohle mit einer schwefelfreien Sulfidlösung in Berührung kommt. Dadurch werden die letzten Spuren des in der Kohle enthaltenen Schwefels herausgelöst. Nunmehr wird das Filter  $F_1$  zur Entfernung des Ammonsulfides aus der Kohle mit Wasserdampf behandelt. Dieser strömt über die Leitung  $e$  von oben nach unten durch das Filter und gelangt über die Leitung  $f$  zum Dämpfekondensator  $V$ .

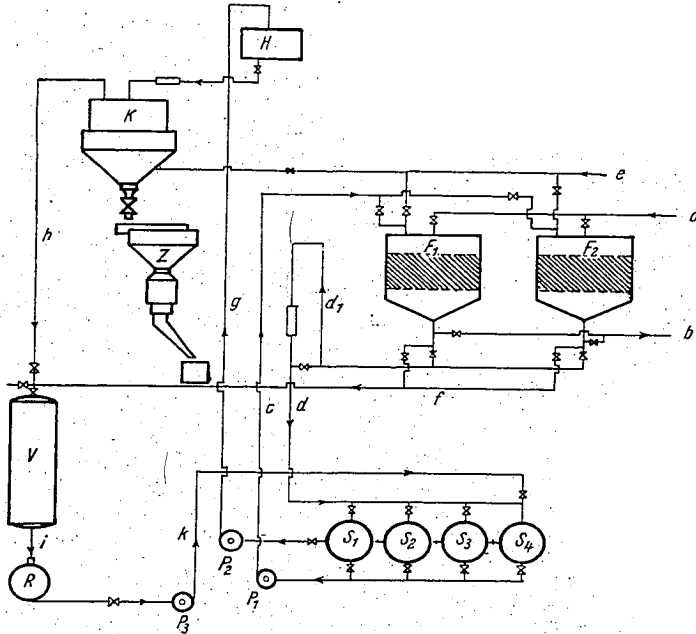


Abb. 95. Schwefelwasserstoffentfernung und Schwefelgewinnung im Aktiv-Kohle-Verfahren.

Nach mehrmaliger Auslaugung hat sich die in Behälter  $S_1$  befindliche Polysulfidlösung so weit mit Schwefel angereichert, daß sie etwa 20—30 kg Schwefel in 100 l gelöst enthält. Sie wird hierauf über die Pumpe  $P_2$  und die Leitung  $g$  nach dem Hochbehälter  $H$  gedrückt. Von dort aus wird der Schwefelkocher  $K$  mit der konzentrierten Sulfidlösung beschickt. Durch Einleiten von direktem Dampf wird das Polysulfid in Schwefel, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zerlegt. Die Dämpfe gelangen über die Leitung  $h$  nach dem Kondensator  $V$ , wo sie sich mit dem Kondensat treffen, welches von den ausgedampften Filtern kommt. Das verflüssigte Kondensat ist eine reine Polysulfidlösung. Sie wird über die Leitung  $i$  im Behälter  $R$  aufgefangen. Mit Hilfe der

Pumpe  $P_3$  wird der Behälter  $S_4$  über die Leitung mit irischer Lösung beschickt, während der frühere Inhalt von  $S_4$  nach  $S_3$ ;  $S_3$  nach  $S_2$  und  $S_2$  nach dem leeren Behälter  $S_1$  weitergeleitet wird. Die Sulfidlaugebehälter sind damit für eine neue Aufnahme von Schwefel vorbereitet. Der aus dem Kocher  $K$  kommende Schwefel wird nach beendetem Kochprozeß in einem Rührwerk kalt gerührt und hierauf in der Zentrifuge  $Z$  von dem daran anfallenden Ausdampfwasser befreit. Der so erhaltene Schwefel ist körnig und enthält etwa 1—2% Wasser.

Da im Handel Stück- bzw. Brockenschwefel mehr gefragt ist als das normalerweise anfallende körnige Produkt, so wird die Verkochung in einer Hochdruck-Kochkolonne bei etwa 1,5—2 at durchgeführt. Dabei wird der Schmelzpunkt des Schwefels, welcher bei 140° liegt, überschritten und geschmolzener Schwefel gewonnen. Die aus dem Kocher austretenden Dämpfe von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Wasserdampf werden in einem Kondensator, welcher unter einem Gegenruck von etwa 1,5 at arbeiten muß, verdichtet. Die reine Ammoniumsulfidlösung wird zur Erhaltung des Arbeitsdruckes der Anlage zu einem ca. 15 m hoch gelagerten Tank abgeführt.

Die I.G. Farben reinigt nach diesem Aktivkohleverfahren das Wassergas, welches zur Herstellung des synthetischen Ammoniaks gebraucht wird. Bei einem Gehalt von 3 g Schwefelwasserstoff pro  $m^3$  wurden im Jahre 1928 5000 t Schwefel jährlich hergestellt. Heute wird diese Schwefelproduktion bereits auf das 3—4fache gestiegen sein. Das neuerdings zum selben Zweck hergestellte Wassergas wird durch Vergasung von Braunkohle gewonnen und hat einen um etwa das 10fache höheren Gehalt an  $H_2S$  als das normale Wassergas, das aus Steinkohlenkoks erzeugt wird. Da beim Einleiten eines derart schwefelreichen Gases sich die Aktivkohle übermäßig erhitzen und austrocknen würde, muß durch eine Vorwäsche — etwa nach dem Alkacidverfahren (C 3b) — der größte Teil des Schwefelwasserstoffes entnommen werden. Das Gas wird dann bei einem Gehalt von etwa 10 g  $H_2S/m^3$  im Aktivkohleverfahren schwefelfrei gemacht.

#### 4. Wirtschaftlichkeit und Kosten der trockenen Reinigungsverfahren.

Bei der trockenen Reinigung ist die Feststellung der Unkosten deshalb sehr schwierig, weil die Belastung durch den Kapitaldienst bei den wechselnden örtlichen Verhältnissen sehr verschieden ist. So lassen sich z. B. zwei Anlagen gleicher Belastung und sonst gleicher Betriebsverhältnisse nicht vergleichen, wenn im einen Fall die Trockenreinigung im Gebäude steht, während sie im anderen Fall im Freien aufgestellt ist. Auch die Belastung der Anlage spielt eine einflußreiche Rolle, da die meisten Werke bei Inbetriebnahme einer Reinigung bei vollem Kapitaldienst nur einen Bruchteil der Gesamtleistung der Reinigung zur Schwefelentfernung benötigen.

Wir geben im nachfolgenden einige Beispiele, woraus die Art der Durchführung derartiger Wirtschaftlichkeitsrechnungen ersichtlich ist.

Beispiel 1<sup>1)</sup>.

Reinigungskosten einer Anlage für 50000 m<sup>3</sup> Tagesleistung und bei 8 g Schwefelwasserstoff/m<sup>3</sup>.

|   |              |
|---|--------------|
| Gesamtpreis der Anlage . . . . .                | RM. 130000.— |
| Hierzu Reinigungsmasse zur 1. Füllung . . . . . | » 8000.—     |

I. Investierungssumme insgesamt . . . . . = RM. 138000.—

IIa. Kapitaldienst 11% aus RM. 130000 . . . . . = RM. 15180.—

IIb. Ausgaben

|  |          |
|--|----------|
| für Reinigungsmasse 225 t,   |          |
| Löhne zur Beschickung der Kasten und Beaufsichtigung,                        |          |
| elektrischer Strom für Hebezeuge, Transportmitteleinrichtungen, Beleuchtung, |          |
| Dampf für Heizung im Betrieb,  |          |
| sonstige Ausgaben: Materialien, Putzmittel,                                  |          |
| Wasser usw. insgesamt . . . . .  | » 7700.— |

Die Summe der Ausgaben beträgt . . . . . RM. 22880.—

III. Einnahmen

für ca. 360 t ausgebrauchte Reinigungsmasse . . RM. 3600.—

Bilanz.

|                         |                                   |
|-------------------------|-----------------------------------|
| Einnahmen . . . . .     | RM. 3600.—                        |
| Ausgaben . . . . .      | RM. 22880.—                       |
| Verlust-Saldo . . . . . | » 19280.—                         |
|                         | <hr/>                             |
|                         | RM. 22880.— . . . . . RM. 22880.— |

Mit diesem obengenannten Saldo muß die während eines Jahres zu reinigende Gasmenge belastet werden. Auf 1000 m<sup>3</sup> gereinigtes Gas kommen **RM. 1,07.**

Beispiel 2<sup>2)</sup>.

Reinigungskosten für eine Anlage für 200000 m<sup>3</sup> Tagesleistung und bei 8 g Schwefelwasserstoff/m<sup>3</sup>.

Gesamtpreis der Anlage . . . . . RM. 285000.—

Ia. Kapitaldienst bei 5proz. Verzinsung und 20 Jahren rd. 8% aus RM. 285000.— zuzüglich 2% für Instandhaltung . . . . . » 28500.—

<sup>1)</sup> F. Muhlert, Der Kohlenschwefel. Halle 1930, S. 80.

<sup>2)</sup> Nach freundlicher Mitteilung der Julius Pintsch A. G., Berlin.

|  |                     |
|--|---------------------|
| <b>Ib. Ausgaben</b>  |                     |
| für Reinigungsmasse 340 t . . . . .  | RM. 6800.—          |
| für Löhne . . . . .  | » 4500.—            |
| elektrische Energie, für Hebezeuge, Transport-<br>einrichtungen, Beleuchtung und Luftzuführung | » 800.—             |
| Dampf . . . . .  | » 400.—             |
| Die Summe der Ausgaben beträgt . . . . .   | <u>RM. 41 000.—</u> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>II. Einnahmen</b>   |            |
| für ca. 680 t ausgebrauchte Gasreinigungsmasse<br>bei einem Verkaufspreis von RM. 10.— . . . . . | RM. 6800.— |

**Bilanz.**

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Einnahmen . . . . .     | RM. 6800.—  |
| Ausgaben . . . . .      | RM. 41 000.—                                      |
| Verlust-Saldo . . . . . | » 34 200.—  |
|                         | <u>RM. 41 000.—</u> . . . . . <u>RM. 41 000.—</u> |

Der genannte Restbetrag ergibt umgerechnet auf die jährlich zu reinigende Gasmenge pro 1000 m<sup>3</sup> **RM. 0,76.**

Aus den beiden Beispielen ist ersichtlich, daß der Kapitaleinsatz eine ausschlaggebende Rolle spielt. Er dürfte zwischen 55 und 65% der Gesamtausgaben zu liegen kommen.

In der nachfolgenden Aufstellung geben wir<sup>1)</sup> eine Jahresbilanz wieder, wie sie für das trockene Reinigungsverfahren mit Turmreinigern aufgestellt worden ist. Im Gegensatz zu den bisher gebrachten Beispielen gleichen sich hier die Einnahmen und Ausgaben aus. Der Grund hierfür liegt in der mehrmaligen Verwendbarkeit der Reinigungsmasse, in dem niedrigen anteiligen Kapitaleinsatz (ca. 45%) und in den geringen Lohnkosten (6,4% gegen 11—15% der normalen Trockenreinigung).

Außerdem ist die Bewertung des Schwefels und des Blaugehaltes infolge höherer Konzentration viel besser.

**Jahresbilanz für das Turmtrockenreinigungsverfahren.  
(900 000 m<sup>3</sup>/Tag.)**

|   |                                |
|---|--------------------------------|
| Anlagekosten, 3 Turmreinigersysteme für je 300 000 m <sup>3</sup><br>Tagesleistung. Extraktionsanlage für 6 t Schwefel/<br>/Tag einschl. Gebäude, schlüsselfertig . . . . . | RM. 1 050 000.—                |
| Belastung der Anlage . . . . .  | Mill. m <sup>3</sup> /Jahr 270 |
| Schwefel im Gas (als H <sub>2</sub> S) . . . . .  | g/m <sup>3</sup> 8             |
| Schwefelausbringen als verkäuflicher Rohschwefel . . . . .  | % 98                           |
| Cyan im Gas . . . . .   | g/100 m <sup>3</sup> 120       |
| Cyanausbringen als Berliner Blau . . . . .  | % 50                           |

<sup>1)</sup> A. Rettenmaier, Glückauf 70 (1934), S. 132.



Ausgaben.

Für die Turmreinigung:

|  |             |
|--|-------------|
| Arbeitslöhne, 6 Mann/Tag, davon 5 Mann für Entleeren und Füllen der Türme und Aufarbeiten der Massen, 1 Mann anteilig zur Bedienung der Anlage, 14920 h zu RM. 1.— | RM. 14920.— |
| Massebedarf, bei dreimaligem Gebrauch der Masse, 0,5 t/100000 m <sup>3</sup> , d. h. 1350 t zu RM. 14.— frei Werk  | » 18900.—   |
| Sodaverbrauch für das Alkalisieren der extrahierten Massen, 40 t zu RM. 110.—  | » 4400.—    |
| Dampfverbrauch für das Aufwärmen und Anfeuchten des Gases, 3645 t zu RM. 2,50  | » 9110.—    |
| Stromverbrauch für Kraft und Licht, 180800 kWh zu 0,04 RM.   | » 7240.—    |
| Wasserverbrauch für das Anfeuchten der Massen zu RM. 0,05/l  | » 200.—     |
| Putz- und Schmiermittel  | » 810.—     |
| Unterhaltung, Instandsetzung usw.  | » 9200.—    |

Für die Extraktionsanlage:

Gesamtkosten nach der unten folgenden Zahlentafel  
 360 · 6,0 · 29,67 RM. . . . . RM. 64100.—

Gesamtausgaben . . . . . RM. 128880.—

Bilanz.

|                             |              |
|-----------------------------|--------------|
| Einnahmen . . . . .         | RM. 234160.— |
| Ausgaben . . . . .          | » 128880.—   |
| Betriebsüberschuß . . . . . | RM. 105280.— |

Dieser Betriebsüberschuß entspricht einer Verzinsung und Amortisation von fast genau 10% des investierten Kapitals. Bei gleicher Rechnungsgrundlage der Beispiele 1 und 2 bleibt hier kein Restbestand, da sich Einnahmen und Ausgaben (hierzu gehört auch der Kapitaldienst) gegenseitig gerade aufheben.

In Ergänzung der obigen Kostenaufstellung für das Turmtrockenreinigungsverfahren fügen wir noch eine Betriebskostenaufstellung einer Extraktionsanlage bei.

Betriebskosten einer Extraktionsanlage.

Mittel aus 21 Betriebsmonaten.

|   |          |
|---|----------|
| Leistung der Anlage . . . . . t Schwefel/Tag  | rd. 6    |
| Belastung der Anlage . . . . . %  | 75       |
| Arbeitslöhne, 1 Mann/Schicht für Bedienung der Anlage, 2 Mann/Tag für Masse- und Schwefelbeförderung 9 h zu . . . . . | RM. 9,00 |

|  |                                 |              |
|--|---------------------------------|--------------|
|  | Übertrag RM.                    | 9,00         |
| Dampfverbrauch 3,5 t zu RM. 2,50 . . . . .                                 | »                               | 8,75         |
| Wasserverbrauch, 27 m <sup>3</sup> zu 0,05 RM. . . . .                     | »                               | 1,35         |
| Stromverbrauch, 45 kWh zu 0,04 RM. . . . .                                 | »                               | 1,80         |
| Lösungsmittelverlust 23 kg CS <sub>2</sub> zu 0,2 RM. . . . .              | »                               | 4,60         |
| Unterhaltung der Anlage einschl. Gebäude und Magazins-<br>anteil . . . . . | »                               | 3,75         |
| Putz- und Schmiermittel. . . . .   | »                               | 0,42         |
|  | <u>Kosten je t Schwefel RM.</u> | <u>29,67</u> |

$$\text{oder je } 1000 \text{ m}^3 \text{ Gas } \frac{6 \cdot 29,67}{1000} = 17,80 \text{ Pf.}$$

Dieses außerordentlich günstige Betriebsergebnis darf nicht verallgemeinert werden, da, wie bereits erwähnt, nur die größten Gaswerke bzw. Kokereien sich der Turmreinigungs- bzw. Extraktionsanlagen bedienen können. Mittlere und kleinere Werke können ihre Einrichtungskosten nur dadurch vermindern, daß sie sich keine zu großen Reserven an Reinigerkasten hinlegen, da der hierfür notwendige Kapitaldienst die Reinigungskosten ausschlaggebend beeinflußt. Durch sinnvolle Reinigungsführung kann außerdem die Schwefelanreicherung auf die bestmögliche Höhe, also auf etwa 50% gebracht und damit ein höherer Preis für die ausgebrauchte Reinigungsmasse erzielt werden. Auch die getrennte Schwefelaufnahme und Regeneration mit Hilfe der Kalt-Warm-Reinigungsführung bringt eine wesentliche Kostenverminderung mit sich.

Für das Aktivkohleverfahren sind genaue Kostenangaben im Schrifttum nicht zu finden. Die Wirtschaftlichkeit wird auch hier vom Reinheitsgrad des gewonnenen Schwefels, ebenso ob dieser als gekörnter oder Blockschwefel anfällt, abhängen, da die diesbezügliche Bewertung sehr verschieden ist. Bei sehr großen Anlagen<sup>1)</sup> sollen die Entschwefelungskosten durch den Schwefelwert gedeckt werden können. Für Anlagen mit einem täglichen Durchsatz von 200 000 m<sup>3</sup> und einem Schwefelgehalt von 10 g/m<sup>3</sup> werden die Kosten etwa in derselben Größenordnung liegen wie bei den Eisenoxydreinigern.

## C. Die nassen oder flüssigen Verfahren.

### 1. Kritik der trockenen Verfahren und die Grundlagen der Verwendung von Waschflüssigkeiten.

Die trockene Schwefelreinigung hat neben dem großen Vorteil der fast vollständigen Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus dem Gas offensichtliche Nachteile, welche sich hauptsächlich in dem großen

<sup>1)</sup> A. Engelhardt, GWF 71 (1928), S. 297.

Flächenbedarf der Anlagen, in den hohen Anlagekosten und in der teureren Massebewegung äußern. Es war deshalb naheliegend, nach anderen Verfahren zu suchen, welche diese Nachteile nicht besitzen.

Die im Laboratorium durchgeführte Gasanalyse wird bekanntlich mit Flüssigkeiten bewerkstelligt, so daß hier schon ein Vorbild für die Naßreinigungsverfahren vorhanden ist<sup>1)</sup>. Man muß sich den Vorgang der Wäsche mit Flüssigkeiten vergegenwärtigen und sich gleichzeitig die schwerfällige Art der Entnahme von Schwefelwasserstoff mit Gasreinigungsmasse vorstellen, um zu verstehen, wieviel Arbeit gerade auf die Einführung der nassen Verfahren angewendet worden ist. Bei der trockenen Reinigung muß das Gas erst langsam durch die Masse hindurchgedrückt werden, und außerdem muß das Gas, da es sich bei der Reinigungsmasse um feste Körper handelt, in das Innere jedes Masseilchens hineindiffundieren. Eine Aufsättigung wird deshalb dort viel schwerer erreicht, wie wenn flüssige Waschmittel zur Anwendung kommen. Hier ist die Beweglichkeit des Flüssigkeitstropfens so groß, daß fast in jedem Augenblick eine neue Oberfläche vorhanden ist und dem Gas damit stets neue Reaktionsflächen geboten werden. Der Vorteil der leichten, mechanischen Bewegung von Flüssigkeiten gegenüber der fester Körper brachte den Erfindungsgedanken zur Anwendung der nassen Wäsche dem Gasfachmann frühzeitig nahe. Bei Durchsicht der betreffenden Patentliteratur ist es außerordentlich schwer, das wirklich Brauchbare herauszufinden. Gerade im Laufe der letzten zehn Jahre ist eine große Anzahl von Vorschlägen zur nassen Wäsche gemacht worden. In den meisten Fällen blieben die Verfahren im gläsernen Aufbau eines Laboratoriums hängen. Die Freude, die Weiterentwicklung über die kleine Versuchsanlage zur Großanlage zu erleben, war den wenigsten dieser Erfinder beschieden, und selbst beim Bau einzelner Großanlagen ergaben sich noch Schwierigkeiten, welche zum Verzicht der Erfindung führten. Alle in den letzten Jahren gemachten Vorschläge im folgenden aufzuführen ist unmöglich; auch sind Angaben über die Wirtschaftlichkeit in vielen Fällen nicht zu erhalten. Wir beschränken uns deshalb auf solche Verfahren, welche sich entweder in der Praxis eingeführt haben oder wenigstens Aussicht haben, unter bestimmten Bedingungen verwendet zu werden.

Im Gegensatz zu den sonst meist üblichen Wäschen in der Gasindustrie handelt es sich hier größtenteils nicht um physikalische sondern um chemische Vorgänge. Wir haben zum Beispiel bei der Benzolwäsche bereits darauf hingewiesen, daß die Herausnahme der Kohlenwasserstoffe durch das Benzolwaschöl durch Niedrighalten der Temperatur besonders günstig gestaltet werden kann. Diese Temperaturerniedrigung des Reaktionsvorganges ist bei physikalischen Waschpro-

<sup>1)</sup> F. Muhlert, Wasser und Gas 21 (1931), S. 795.

zessen zur Aufrechterhaltung der Wirtschaftlichkeit unumgänglich notwendig. Bei der chemischen Wäsche dagegen muß zum selben Zweck, d. h. zur Erhaltung der Wirtschaftlichkeit erhöhte Temperatur, oder wenigstens ein Temperaturoptimum angestrebt werden.

Eine Ausnahme bildet jedoch das einfachste und billigste Waschmittel, welches unter bestimmten Bedingungen zur Schwefelwasserstoffentnahme verwendet werden kann, nämlich das Wasser. Hier treffen dieselben Bedingungen zu, wie wir sie bei der Benzolwäsche beschrieben haben. An Schwefelwasserstoff lösen sich in 100 Teile Wasser 3,23 Raumteile<sup>1)</sup>. Da jedoch außer dem Schwefelwasserstoff sich auch andere Gase, namentlich das Kohlendioxyd, in Wasser lösen, und diese letztere in Lösung Säurecharakter besitzt, gelingt eine restlose Entschwefelung durch gewöhnliche Wasserwäsche nicht. Besser läßt sich das Wasser als Waschmittel dann anwenden, wenn gleichzeitig das Gas in verdichtetem Zustand verwendet wird. Diese sog. Druckwasserwäsche wird dann vorteilhaft angewendet werden können, wenn das Gas aus Gründen der Fortbewegung auf längere Strecken (Ferngas) verdichtet werden muß. Die Kompression nur aus Gründen der Druckwasserwäsche durchführen zu wollen, wäre unwirtschaftlich.

Um einen Überblick über die verschiedenen vorgeschlagenen Verfahren zur nassen Schwefelwäsche zu erhalten, sind geeignete Einteilungen getroffen worden<sup>2)</sup>. Nach dem heutigen Stand der Auswaschtechnik für Schwefelwasserstoff kann eine solche Einteilung vorteilhaft nach folgenden Gesichtspunkten vorgenommen werden.

Der Schwefelwasserstoff setzt sich sehr leicht mit schwefliger Säure zu Schwefel bzw. zu Zwischenverbindungen, zu welchen die Polythionate und die Thiosulfate gehören, um. Aus diesen kann durch geeignete Reaktionen Sulfat und Schwefel gewonnen werden. Eine große Anzahl von Vorschlägen lassen sich in dieser Gruppe unterbringen. Unter anderen sind es: das Burkheiser-, das Polythionat-, das CAS- und das Katasulf-Verfahren. Das genannte Burkheiser-Verfahren und in seiner Weiterentwicklung ein Verfahren der Gesellschaft für Kohlentechnik, ist an dieser Stelle nur deshalb aufgeführt, weil der Schwefel des Gases auf irgendeinem Weg, sei es durch trockene oder nasse Reinigung, dem Gas entzogen und hierauf meist unter Abrösten in  $\text{SO}_2$  verwandelt wird. Durch Einleiten des Schwefeldioxyds in neutrales Ammonsulfat bildet sich Bisulfit, welches wiederum durch Ammoniak in neutrales Sulfit umgewandelt wird. Nach entsprechender Anreicherung scheidet sich das Sulfit aus. Es sollte dann durch Oxydation in Ammonsulfat umgewandelt werden. Dieser Oxydationsvorgang ist jedoch Burkheiser nicht vollständig gelungen, so daß sich dieses Verfahren in der Praxis nicht hat einbürgern können.

<sup>1)</sup> A. Thau, GWF 74 (1934), S. 1151.

<sup>2)</sup> E. Thieler, Der Schwefel, 38 (1936), Verlag Steinkopf.

Der Säurecharakter des Schwefelwasserstoffes legt die Anwendung alkalischer Waschflüssigkeiten nahe. Es wurden dafür organische Basen, Salze von Aminosäuren, Soda und Pottasche vorgeschlagen. Zu dieser Gruppe gehören das Girdler-, das Alkazid-, das Petit- und das Seabord-Verfahren.

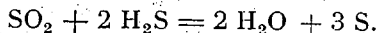
Eine dritte Gruppe umfaßt Metall-Salz-Lösungen bzw. Aufschlämmungen von Metallhydroxyden und Oxyden. Hierunter fallen das Ferrox-Verfahren von Koppers, das Rostin-Verfahren, das Kalium-Ferro-Cyanid-Verfahren von Fischer und Brand, das Staatsmynen-Otto-Verfahren sowie das Tylox-Verfahren, welches wohl überhaupt das ausichtsreichste auf dem Gebiet der nassen Schwefelwäsche ist.

Alle diese Waschprozesse haben gemeinsam, daß die Waschflüssigkeiten regenerierbar sein müssen. Außerdem wird angestrebt, daß diese Wiederbenützbarkeit der Waschlaugen durch Nebenprozesse nicht gestört wird.

## 2. Waschflüssigkeiten mit einem Gehalt an schwefliger Säure.

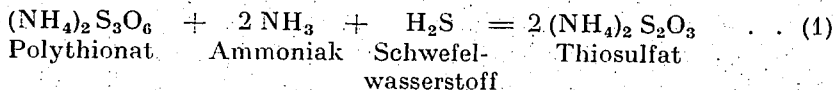
### a) Das Feldsche Polythionat-Verfahren.

Dieses interessante Verfahren beruht auf der Oxydation des Schwefelwasserstoffes mit schwefliger Säure. So verwickelt der Prozeß bei Betrachtung der einzelnen Stadien aussieht, so einfach ist er, wenn nur die wirksamen Komponenten ohne Zwischenverbindungen in Ansatz kommen:

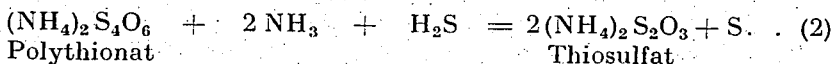


Das ammoniak- und schwefelwasserstoffhaltige Gas wird im Gaswascher mit Polythionatlösung behandelt. Dabei wird das Thionat zu Thiosulfat reduziert. Wird in diese Thiosulfatlösung schweflige Säure eingeleitet, so bildet sich wieder Polythionat zurück. Die dabei eintretende Anreicherung erlaubt, daß jeweils ein Teil der Polythionatlauge abgezogen und diese durch Erhitzen in Ammonsulfat und Schwefel umgesetzt werden kann. Ein Teil des ausgefallenen Schwefels wird verbrannt, um die zur Regenerierung der Thiosulfatlösung notwendige schweflige Säure zu erhalten<sup>1)</sup>. Die Zwischenstufen der chemischen Vorgänge lassen sich wie folgt darstellen:

Aufnahme von Ammoniak und Schwefelwasserstoff:

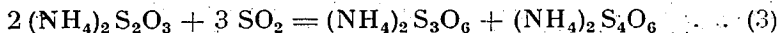


oder



<sup>1)</sup> E. Thieler, Chemikerzeitung 58 (1934), S. 659.

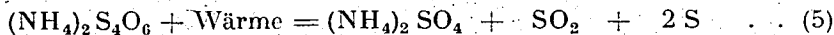
Umwandlung von Thiosulfat in Polythionat:



Nach Abzug eines Teiles der Polythionatlösung bei genügender Anreicherung wird dieser erhitzt und in Ammonsulfat und Schwefel zerlegt:

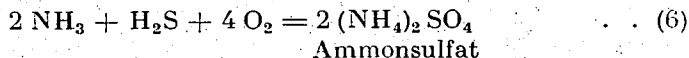


bzw.



Ammonsulfat    schwefl.    Schwefel  
Säure

Zur Herstellung von  $\text{SO}_2$  wird ein Teil des in (4) und (5) erhaltenen Schwefels verbrannt. Die schweflige Säure dieses Abröstprozesses und diejenige, welche beim Umsatz nach den Formeln 4 und 5 entsteht, wird zur Regeneration der Thiosulfatlösung gemäß Formel 3 verwendet. Die Reaktionen lassen sich in folgender Formel zusammenfassen<sup>1)</sup>:



Wie die oben gegebene Darstellung zeigt, handelt es sich um ein außerordentlich elegantes Verfahren, bei welchem die Waschflüssigkeit aus den Komponenten des Gases selbst gebildet und somit irgendwelche Fremdstoffe nicht benötigt werden. Die Gewinnung des als Düngemittel wichtigen Ammonsulfates würde damit auf einfachstem Wege erreicht sein. Leider haften dem Polythionat-Prozeß gewisse Schwierigkeiten an, welche einer allgemeinen Einführung bisher entgegenstanden. Der schwächste Punkt des Verfahrens ist die Regeneration der Thiosulfat-Lösungen mit  $\text{SO}_2$  (3), welche für die Praxis zu langsam verläuft. Es ist jedoch doch immerhin möglich, daß weitere Arbeiten auf diesem Gebiet schließlich zum gewünschten Erfolg führen. Bekräftigt wird diese Hoffnung durch wissenschaftliche Arbeiten, welche auf diesem Gebiet schon durchgeführt worden sind<sup>2)</sup>. Bei diesen Untersuchungen konnte der Verlauf der Umsetzungen, wie sie oben beschrieben sind, bestätigt werden. Durch Zusatz von Natrium-Arsenit kann man außerdem die Überführung des Thiosulfates in Polythionat beschleunigen, so daß die Geschwindigkeit der Regenerierung auch für die Praxis genügend rasch verläuft.

### b) Das CAS-Verfahren<sup>3)</sup>.

Die Bezeichnung »CAS«-Verfahren von Hansen und Koppers rührt von der gleichzeitigen Entfernung von Cyan, Ammoniak und Schwefel

<sup>1)</sup> E. Thieler, Schwefel 1936, S. 107.

<sup>2)</sup> E. Terres und Overdik, GWF 71 (1928), S. 48, 81, 106, 130.

<sup>3)</sup> von Hansen und Koppers.

her. Es kann als eine Weiterentwicklung des Feldschens Polythionat-Verfahrens aufgefaßt werden. Die Waschflüssigkeit enthält neben Polythionat aufgeschlämmtes Eisenhydroxyd. Gleichzeitig mit dem zu reinigenden Gas werden die beim Abtrieb des Gaswassers entstehenden Ammoniakdämpfe in den Wascher mit eingeleitet. In den Waschern erfolgt, wie bereits beschrieben, die Umsetzung zu Thiosulfat. Dabei werden Ammoniak, Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff gebunden. Ein Teil der Waschlauge wird mit schwefliger Säure zu Polythionat regeneriert und durch Erhitzen in Autoklaven Ammonsulfat erzeugt. Da dieser Vorgang bei einer Temperatur stattfindet, bei welcher der gleichzeitig sich bildende Schwefel bereits geschmolzen ist, kann dieser in flüssiger Form abgezogen werden. Die zurückbleibende Lösung des Ammonsulfats wird eingedampft und das auskristallisierte Sulfat abgeschleudert und getrocknet<sup>1)</sup>. Die chemischen Vorgänge bei diesem Verfahren sind noch nicht restlos geklärt. Wahrscheinlich sind Zwischenverbindungen von Eisen-Polythionat an den Umsetzungen maßgeblich beteiligt. Das Eisenhydroxyd hat außerdem die Aufgabe, den Cyanwasserstoff aus dem Gas zu entfernen. Durch die verhältnismäßig einfache und billige Herstellung von Ammon-Sulfat sollte das Verfahren wirtschaftlich tragbar werden. Die seinerzeit erbauten Großanlagen haben sich aber anscheinend nicht bewährt, da die Materialschwierigkeiten angeblich nicht überwunden werden konnten<sup>2)</sup>.

### c) Das Katasulf-Verfahren.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verfahren muß das zu entschwefelnde Gas zunächst eine Vorbehandlung erfahren, bei welcher der Schwefelwasserstoff und der Cyanwasserstoff des Gases zu schwefliger Säure bzw. Ammoniak umgewandelt werden<sup>3)</sup>. Zu diesem Zweck wird das gesamte, mit ca. 8 Vol.-% Luft versehene Gas über einen besonderen Kontakt geleitet, welcher ausschließlich die eben genannten Umsetzungen herbeiführt, ohne daß die übrigen Bestandteile des Gases angegriffen werden. Zur Durchführung dieses Oxydationsprozesses muß das schwefelwasserstoffhaltige Kohlendestillationsgas nach der Teerentnahme und Kühlung mit der notwendigen Menge Luft vermischt werden. Das Gas-Luftgemisch wird dann nach Vorwärmung auf 320 bis 350° über eine geeignete Kontaktmasse geleitet, wobei der Wasserstoff, das Methan und das Kohlenoxyd ebenso wie die anderen brennbaren Bestandteile nicht angegriffen werden. Das Gas enthält nach dem Durchgang durch den Kontakt den gesamten Stickstoff mit Ausnahme eines kleinen Teiles nicht umgesetzter Cyanverbindungen in Form von

<sup>1)</sup> F. Muhlert, Wasser und Gas **21** (1931), S. 799.

<sup>2)</sup> E. Thieler, Chemikerzeitung **58** (1934), S. 659.

<sup>3)</sup> H. Bähr, Glückauf **73** (1937), S. 902, und H. Bähr, Chemische Fabrik **11** (1938), S. 10.

Ammoniak und sämtliche Schwefelverbindungen in Form des Schwefeldioxydes. Die weitere Aufgabe des Verfahrens besteht dann noch in der Vereinigung von Ammoniak und Schwefeldioxyd und in der nachfolgenden Oxydation des Sulfites zu Ammonsulfat.

An Hand der nachfolgenden Abb. 96 wird der Vorgang der Umwandlung des Stickstoffs und der Schwefelverbindungen innerhalb des Kontaktes ebenso wie die weiteren Vorgänge des Verfahrens geschildert. Das Kokereigas kommt vom Gebläse und wird zunächst durch einen Ammoniakvorwäscher aus Aluminium geleitet. Hierauf gelangt es in

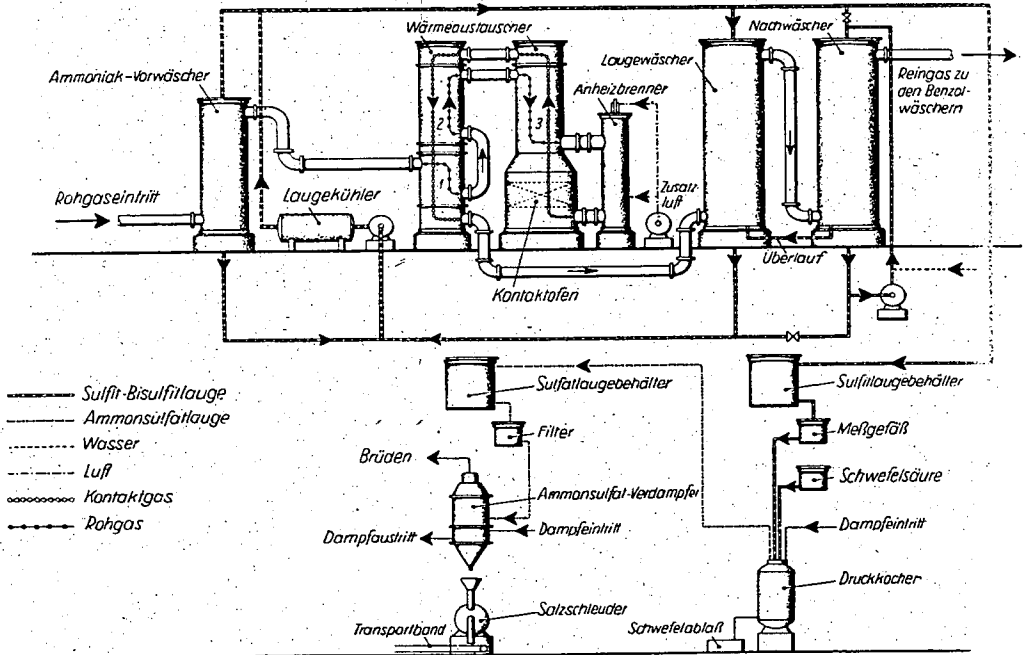


Abb. 96. Katasulf-Verfahren.

die eigentliche Kontaktanlage. Zur wärmewirtschaftlich besseren Ausnützung sind verschiedene vorgeschaltete Wärmeaustauscher notwendig. Nach Durchgang durch diese Wärmeaustauscher führt man das Gas über ein Durchgangsrohr mit Anheizbrenner zum eigentlichen Kontakt, welcher sich im unteren erweiterten Teil des 2. Wärmeaustauschers befindet. Die Kontaktmasse besteht aus einem Gemisch von Eisen oder Nickel mit geringen Zusätzen von Molybdän und Vanadium. Man benötigt etwa 1,5 m Kontaktmasse für eine Gasmenge von 7000 m<sup>3</sup>/h. Nach einjährigem Betrieb muß die alte Kontaktmasse gegen neue

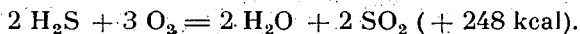


ausgetauscht werden. Im Kontaktofen vollzieht sich dann der Umsatz von Schwefelwasserstoff in schweflige Säure, ebenso wie auch ein Teil des Cyanwasserstoffs in Ammoniak umgewandelt wird. Die hierzu notwendige Zusatzluft wird im Anheizbrennerrohr dem Gas zugeführt. Das den Kontakt verlassende, ca. 500° C heiße Gas durchfließt die vorgenannten Wärmeaustauscher 3, 2 und 1 im Gegenstrom und gibt dabei die in ihm enthaltene Wärme an das Rohgas ab. Der weitere Weg des nunmehr auf etwa 150° C abgekühlten Gases führt über einen Laugewäscher, welcher mit Sulfitlauge berieselt wird, wobei die aufgespalteten Schwefelverbindungen, das Ammoniak und ein Teil der Restwärme von der Lauge aufgenommen werden. Ein Nachwäscher vervollständigt diese Auswaschung und Kühlung. Auch der Nachwäscher wird in einem zweiten Kreislauf mit Sulfit berieselt. In dem ersten Kreislauf, in welchem der Laugewäscher sich befindet, ist außerdem ein Laugekühler mit eingeschaltet, dessen Zweck die Wegnahme der Wärme ist, welche von den Gasen aus dem Kontakt in den Laugewäscher hineingetragen wird. Die Anreicherung der Ammoniak- und Schwefelverbindungen geht im ersten Kreislauf bis zu einer Salzkonzentration von 50 bis 60%. Aus dem Kreislauf 1 wird dauernd ein Teilstrom zur Weiteraufarbeitung abgezweigt und dafür Lauge aus dem zweiten Kreislauf zugeführt. Dieser zweite Kreislauf erhält soviel zusätzliches Frischwasser, wie angereicherte Sulfitlauge aus dem ersten Kreislauf abgezogen wird. Ein Überlauf aus dem Nachwäscher zum eigentlichen Laugewäscher besorgt diese Überführung. Das Gas verläßt den Nachwäscher ammoniak- und schwefelfrei und gelangt hierauf zu den Benzolwäschern.

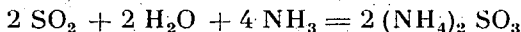
Die vom ersten Kreislauf kommende, angereicherte Sulfitlauge ebenso wie die vom Ammoniakvorwäscher kommende ammoniakhaltige Waschflüssigkeit fließen dem Sulfitlaugebehälter zu. Zur richtigen Dosierung wird von diesem Behälter aus die Lauge über ein Meßgefäß nach dem Druckkocher abgefüllt. Gleichzeitig kann Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure zugegeben werden. Dies ist dann notwendig, wenn das Verhältnis von Ammoniak zu Schwefelwasserstoff ungünstig ist, d. h. wenn das Molverhältnis  $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{S}$  zwischen 2 : 0 und 2 : 0,75 liegt. In den meisten Fällen wird eine Verkochung der Lauge ohne Zusatzsäure genügen, wobei sich Ammonsulfat und Schwefel bildet. Der Schwefel kann aus dem Druckkocher flüssig abgelassen werden, während die Salzlauge über einen Hochbehälter und ein Reinigungsfilter zum Ammonsulfatverdampfer gelangt. Nach der Verdampfung wird das entstehende grobkristalline Ammonsulfat in Salzscheudern von Lauge befreit und zum Salzlager befördert. Die Brüdendämpfe, welche bei der Verdampfung der Lauge anfallen, können zum Austreiben des Ammoniaks aus dem Schwachwasser der Vorkühler benützt werden. Dieses Ammoniak wird zur Neutralisation der Ammonsulfatlauge mitverwendet. Ein etwa verbleibender Rest wird dem Rohgas vor dem Ammoniakvorwäscher zugesetzt.

Die bei diesem Verfahren sich abspielenden chemischen Vorgänge sind nachfolgend niedergelegt:

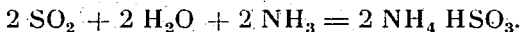
Die Oxydation des Schwefelwasserstoffes mittels Sauerstoffes im Katalysator vollzieht sich nach folgender Formel:



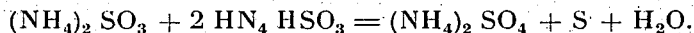
Die Umwandlung des organischen Schwefels verläuft zunächst über die Bildung von Schwefelwasserstoff, welcher dann gemäß obiger Formel weiter zu  $\text{SO}_2$  oxydiert wird. Das gebildete Schwefeldioxyd wird mit Ammoniak in der Laugeberieselung gebunden. Dabei entstehen Ammonsulfid, Bisulfid, Sulfat und Thiosulfat.



und weiter



Je nach dem Säuregrad der Lauge und der vorherrschenden Temperatur beim Auswaschprozeß verlaufen diese beiden Hauptreaktionen in wechselndem Verhältnis nebeneinander. Diese Ammonsulfid-, Bisulfidlauge wird im Druckkocher erhitzt, wobei sich folgender Umsatz abspielt:



Die Vorteile des beschriebenen Katasulf-Verfahrens liegen hauptsächlich in der Anpassungsfähigkeit der Anlage auf das wechselnde Molverhältnis von  $\text{NH}_3$  :  $\text{H}_2\text{S}$ , welches zwischen 1 : 0 und 2 : 2 liegen kann, und weiter in der Ersparnis an Schwefelsäure, von welcher man in vielen Fällen keinen Zusatz benötigt oder nur noch einen Teil zukaufen muß. Die Gesteigungskosten für das Ammonsulfat sollen bei kostenloser Entschweflung des Gases etwa 10% niedriger sein als bei der sonst üblichen Sulfatgewinnung. Die Ausbeute an letzterem soll außerdem höher sein, da ein Teil der Cyan-Verbindungen ebenfalls der Ammonsulfatgewinnung nutzbar gemacht wird. Bei der nachfolgenden Gewinnung von Benzol sollen sich ebenfalls durch die größere Reinheit des Benzols Vorteile ergeben.

Die beim Katasulf-Verfahren festgestellten Reinigungsergebnisse lassen sich nach zweijährigem Betrieb einer größeren Versuchsanlage wie folgt zusammenfassen:

|                               | v or der Wäsche           | n ach der Wäsche           | Bemerkungen       |
|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------|
| Ammoniak . . . . .            | 5,5— 6,0 g/m <sup>3</sup> | 0,02 g/m <sup>3</sup>      |                   |
| Schwefelwasserstoff . . . . . | 10 —10,5 g/m <sup>3</sup> | 0,01—0,02 g/m <sup>3</sup> |                   |
| Cyan . . . . .                | 1,1— 1,2 g/m <sup>3</sup> | 0,4 —0,5 g/m <sup>3</sup>  | 25° Taup.         |
| Cyan . . . . .                | 1,1— 1,2 g/m <sup>3</sup> | 0,05—0,1 g/m <sup>3</sup>  | 40° Taup.         |
| Harzbildnertest . . . . .     | 20—25 mg/100              | 4—9 mg/100                 | des Rohgases      |
| Benzol . . . . .              |                           |                            |                   |
| Ausbringen an                 |                           |                            |                   |
| Motorenbenzol . . . . .       | 93,45 %                   | 97,5 %                     |                   |
| Waschölverbrauch . . . . .    | 12 kg                     | 3 kg                       | auf 100 kg Benzol |

### 3. Alkalische Waschflüssigkeiten.

#### a) Das Girdler-Verfahren.

Zur Bindung der schwachen Säure Schwefelwasserstoff können organische Basen verwendet werden. Zahlreiche Amine und Aminoverbindungen wurden für diesen Zweck als geeignet gefunden. Voraussetzung für die Verwendung als Waschmittel sowohl für Kohlendioxyd wie für Schwefelwasserstoff ist, daß die organische Base unter den verlangten Betriebsbedingungen beständig bleibt, daß der Siedepunkt möglichst hoch und damit der Dampfdruck niedrig liegt, weiter daß die Regenerierbarkeit der ursprünglichen Lauge nach der Aufnahme von Schwefelwasserstoff oder Kohlendioxyd ohne Verlust des Waschmittels erreicht werden kann. Außerdem soll ein dem Verwendungszweck entsprechend hohes Aufnahmevermögen für Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd vorhanden sein<sup>1)</sup>. Besonders geeignete Basen im Sinn dieser Voraussetzungen sind Benzylamin, Diaminopropanol, Diäthanolamin, Diäthylaminoäthanol, Dihydroxypropylamin, Hydrazinhydrat, Piperidyläthanol, Phenylhydrazin, Triäthylolamin, Tetrahydro-o-Tolidin, Zyklohexylamin. Als besonders wirksames Amin hat sich das Triäthylolamin erwiesen. Die Eigenschaften dieser Base sind in der nachfolgenden Zahlentafel zusammengefaßt:

#### Triäthylolamin.

|   |              |
|---|--------------|
| Spez. Gewicht bei 15° C . . . . .                                   | 1,124,       |
| Siedepunkt bei 760 mm bar . . . . .                                 | 227° C,      |
| Dampfdruck bei 25° C: weniger als . . . . .                         | 0,001 mm QS, |
| Molekulargewicht . . . . .  | 149,         |
| Alkalität 1 cm <sup>3</sup> = cm <sup>3</sup> Normalsäure . . . . . | 7,53,        |
| Gefrierpunkt 50proz. Lösung . . . . .                               | 26° C,       |
| Reaktionswärme bei der  |              |
| CO <sub>2</sub> -Absorption . . . . .                               | 350 kcal/kg, |
| H <sub>2</sub> S-Absorption . . . . .                               | 222 kcal/kg. |

Das Trioäthylolamin kommt in einer 50proz. Lösung mit Wasser in Verwendung. Die Anwesenheit von Wasser ist für die Waschwirkung von ausschlaggebender Bedeutung. Nur bei Gegenwart von Wasser kann die Aufnahme von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd erreicht werden. Ein Raumteil der Base bindet 90 Raumteile Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff. Der niedrige Dampfdruck (s. Zahlentafel) verhindert Waschmittelverluste, so daß ein Ersatz für Verdunstung nicht notwendig ist. Die 50proz. Lösung von Äthylolamin setzt außerdem den Wasserdampfdruck um etwa 10% unter die normale Sättigung herab. Bei höheren Konzentrationen wird der Sättigungsdruck noch mehr er-

<sup>1)</sup> A. Thau, GWF 74 (1931), S. 1150.

niedrigt, wodurch dem Gas Wasser entzogen werden kann. Da durch einen höheren Anteil an Äthylolamin die Zählflüssigkeit aber ansteigt, hat dies wieder andere Nachteile zur Folge. Als wirtschaftlichste Mischung wurde die 50proz. Lösung erkannt. Die Aufnahme von Schwefelwasserstoff bzw. Kohlendioxyd erfolgt gemäß Abb. 97. Aus derselben Abbildung ist auch der Einfluß der Temperatur zu erkennen. Bei 10° werden z. B. 72 Volumen Schwefelwasserstoff je Volumen Waschlösung aufgenommen. Bei der Erhitzung auf 100° wird der aufgenommene Schwefelwasserstoff wieder vollständig ausgetrieben. Die zur Wiederbelebung der Waschlösung aufgewandte Wärme setzt sich zusammen aus der Wärme, welche notwendig ist, um die Lauge auf die gewünschte Temperaturhöhe zu bringen, aus der Verdampfungswärme für das aus dem Gas aufgenommene

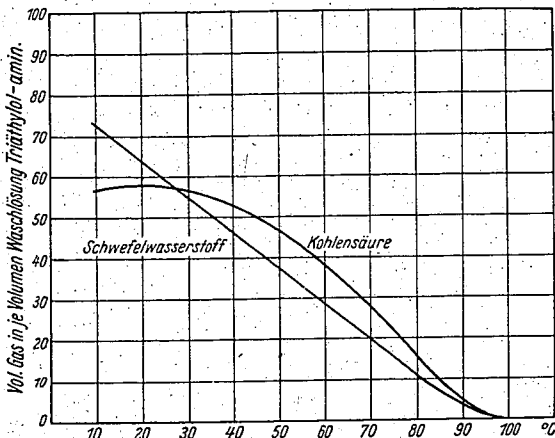


Abb. 97. Schwefelwasserstoff- und Kohlensäureaufnahme in Triäthylolamin.

Wasser, aus der Wärme, welche notwendig ist, die von der Lösung aufgenommenen gasförmigen Stoffe, also Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd, zu entbinden, und ferner aus der Abstrahlung der Destillationsanlage. Während der Regenerierung ist eine gewisse Bewegung der Lösung erforderlich.

Das Girdler- oder Girditolverfahren, wie es auch genannt wird, ist besonders in Amerika häufig anzutreffen. Vermutlich

stand der Einführung in Deutschland bisher entgegen, daß die abgetriebenen Gase nicht ohne weiteres in die Luft entlassen werden dürfen. Andererseits wird auch der verhältnismäßig hohe Preis des Äthylolamins seiner Einführung hindernd im Wege stehen. Die praktische Anwendung des Verfahrens soll an Hand der Abb. 98 erklärt werden. Durch einen großen Oberflächenwäscher wird das zu reinigende Gas von unten nach oben hindurchgeführt. Die 50proz. kalte Äthylolaminlösung läuft von oben nach unten dem Gasstrom entgegen, wobei Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd ebenso wie auch ein Teil des Wasserdampfes aus dem Gas aufgenommen werden. Die damit angereicherte Lösung verläßt den Wäscher und fließt über einen Wärmeaustauscher, um schließlich im oberen Teil der Abtreibkolonnen einzumünden. Die Waschlauge fließt über die Kolonnenböden nach unten und wird dort dem unteren Teil

von einem Röhrenerhitzer auf die notwendige Temperatur erwärmt. Dabei werden die aufgenommenen Gase und der Wasserdampf ausgetrieben. Die nunmehr wieder konzentrierte Lösung verläßt die Kolonne am unteren Teil und gelangt über den bereits erwähnten Wärmeaustauscher und einen Röhrenkühler wieder in den Gaswascher. — Die Abtreibkolonne besitzt am oberen Ende einen Kondensator, dessen Rücklauf so eingestellt wird, daß die regenerierte Lauge die als richtig erkannte Konzentration beibehält. Die Gase und der überschüssige Wasserdampf entweichen nach dem Durchgang durch den Kondensator ins Freie. Um geruchliche Belästigungen zu vermeiden, kann eine Verbrennung des Schwefelwasserstoffes in Kesselanlagen stattfinden. Eine

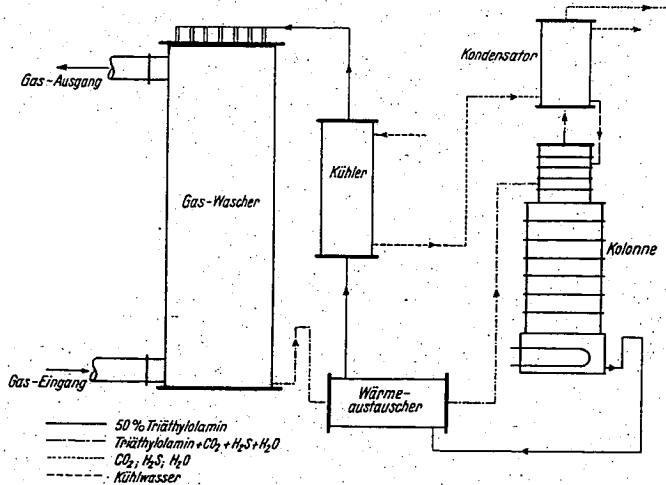


Abb. 98. Girdlerverfahren.

Unschädlichmachung des Schwefelwasserstoffes kann auch dadurch erreicht werden, daß die Gase durch eine Trockenreinigung hindurchgeleitet werden. Der dabei anfallende Schwefel dürfte im Gegensatz zur direkten Gewinnung reiner sein. Außerdem ist die Schwefelanreicherung in der Reinigungsmasse höher als bei der oben beschriebenen normalen Trockenreinigung.

### b) Das Alkaidverfahren.

Hier handelt es sich um ein Waschverfahren, bei welchem mit nichtflüchtigen, beständigen organischen Salzlösungen, den sog. Alkaidlauge, der Schwefelwasserstoff oder das Kohlendioxyd oder auch beide aus Gebrauchsgasen herausgeholt werden. Ebenso wie bei der zuletzt

geschilderten Girdleranlage wird auch hier mit Hilfe von zugeführter Wärme eine Wiederbelebung der Waschflüssigkeit erreicht. Das abgetriebene Kohlendioxyd und der Schwefelwasserstoff können weiter verwendet werden, wobei der Schwefelwasserstoff im I.G.-Claus-Verfahren zu elementarem Schwefel umgesetzt wird. Das Alkazidverfahren würde für die bei der Hydrierung von Braunkohlen bzw. Braunkohlenteer anfallenden Gase, welche bis zu 100 g  $H_2S$  und etwa dieselbe Menge  $CO_2$  im  $m^3$  enthalten, entwickelt. Die Entschweflung geht etwa bis 10 bis 15 g  $H_2S/m^3$ , während der Restschwefel mit Aktivkohle (B 3) herausgenommen wird. Die Zusammensetzung der Alkazidlaugen ist nicht näher bekannt. Wahrscheinlich handelt es sich jedoch um Salze von Aminosäuren, z. B. des Alanins und Glykokolls<sup>1)</sup>. Aus einem Gas, das Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff nebeneinander enthält, kann trotzdem der Schwefelwasserstoff bevorzugt ausgewaschen werden, wenn die Berührungszeiten der Gase mit der Waschflüssigkeit möglichst kurz gehalten werden. Der Grund hierfür liegt im Unterschied des Säurecharakters des Schwefelwasserstoffes und des Kohlendioxyds. Ersterer wird als echte Säure von alkalischen Lösungen rasch aufgenommen. Im Gegensatz hierzu muß das Kohlendioxyd zuerst durch Wasser hydratisiert werden, ehe die chemische Reaktion mit der Alkazidlauge vor sich geht. Bei 1 min Berührungszeit werden 95% des Schwefelwasserstoffes und nur etwa 9% des Kohlendioxyds von der Waschflüssigkeit absorbiert. Der Vorgang der Auswaschung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd wird an Hand der nachfolgenden Abb. 99 beschrieben. Das Rohgas tritt in einen der üblichen Waschtürme unten ein und kommt mit der von oben nach unten herablaufenden Frischlauge in innige Berührung. Die mit Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd angereicherte Lauge verläßt den unteren Teil des Waschturmes, während das Reingas aus dem oberen Teil wegströmt. Eine Pumpe fördert die angereicherte Lauge durch einen Wärmeaustauscher in den oberen Teil eines Ausgasers, in welchem durch zugeführte Wärme Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd aus der Waschflüssigkeit ausgetrieben werden. Die heiße, abgetriebene Lauge verläßt den Ausgaser am unteren Teil, gelangt über eine Pumpe nach dem Wärmeaustauscher und Kühler und wird wiederum zur Berieselung des Waschturmes verwendet. Der ausgetriebene Schwefelwasserstoff strömt über einen Kühler, wo er teilweise vom Wasserdampf befreit wird. Die Verbrennung des Schwefelwasserstoffes geschieht in einem Vorkontaktfen, welcher gleichzeitig als Dampfkessel ausgebildet ist. Die für die Umsetzung notwendige Luft wird mit einem Luftgebläse gleichzeitig in den Vorkontaktfen eingeführt. In dem eigentlichen Clausofen erfolgt dann die Umsetzung in Schwefel, welcher in flüssiger Form anfällt. Er ist außerordentlich

<sup>1)</sup> E. Thielor, Schwefel. Dresden u. Leipzig 1936, S. 95.

rein und hat keine störenden oder schädlichen Beimengungen. Als besonderer Vorteil für das Alkaidverfahren wird aufgeführt, daß auch bei hohem Gasdurchsatz nur geringe Laugenmengen umgepumpt werden müssen. Die leichte Regenerierbarkeit, Beständigkeit und Nichtflüchtigkeit der Waschlauge ergeben geringe Waschmittelverluste, so daß ein einfacher, mit niedrigen Kosten verbundener Betrieb ermöglicht wird.

c) Das Petitverfahren.

Zur Entschwefelung von Gasen wurde schon 1892 Alkalikarbonat vorgeschlagen. Der Vorgang der Aufnahme von Schwefelwasserstoff durch Natriumkarbonat verläuft wie folgt:

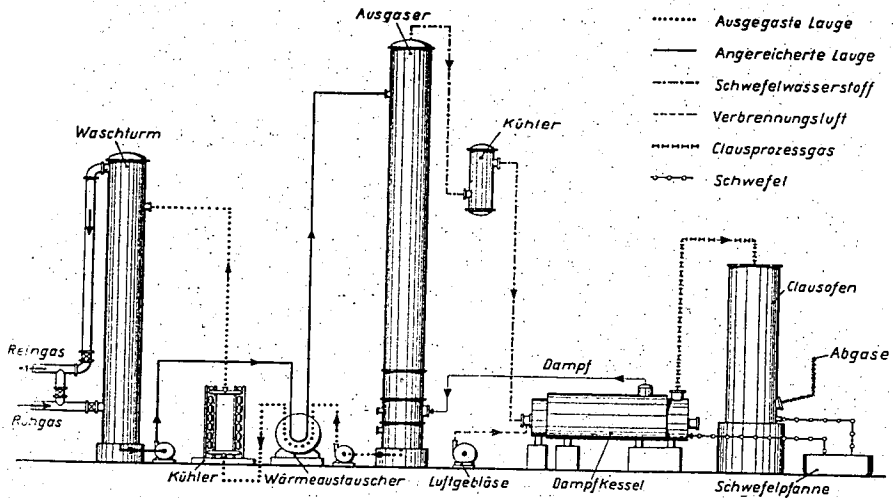
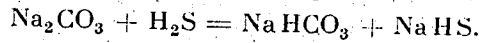
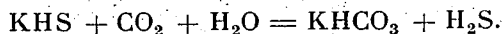


Abb. 99. Alkaidverfahren.

Es bildet sich also Natriumbikarbonat und Natriumhydrosulfid. Das Verfahren wurde aber erst durch Petit 1911—1913 dadurch lebensfähig gemacht, daß dieser fand, daß die Waschflüssigkeit durch Einblasen von Luft wiederbelebt werden kann. Dieser zuletzt erwähnte Vorgang wird als Luftfrischen bezeichnet. Der Verbrauch an Soda war hierbei jedoch verhältnismäßig hoch, da bei der Luftfrischung Thiosulfate und Polythionate gebildet werden. Außerdem war die Druckluftmenge, welche zur Regenerierung notwendig ist, sehr groß. Das Verfahren wurde deshalb von Petit dahingehend geändert, daß an Stelle von Sodalösung Pottaschelauge verwendet wurde und außerdem jede Berührung mit Luft vermieden wird. Die Aufnahme des Schwefelwasserstoffes ist die-

selbe, wie sie in der oben gegebenen Formel für Natriumkarbonat dargestellt worden ist, jedoch unter Einsatz von Kalium an Stelle von Natrium. Da bei Verwendung von Pottaschelösungen die Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelwasserstoffaufnahme in der Lauge bedeutend größer ist als die für Kohlensäure, kann durch Einhaltung bestimmter Bedingungen der Schwefelwasserstoff nahezu quantitativ aus dem Gas herausgenommen werden, während das Kohlendioxyd dabei kaum absorbiert wird. Wichtig bei diesem Waschprozeß ist noch, daß auch der organische Schwefel, wenigstens was den Schwefelkohlenstoff anbetrifft, als Kaliumthiokarbonat von der Waschflüssigkeit aufgenommen wird. Das Kaliumthiokarbonat zerfällt mit Wasser zu Karbonat und Schwefelwasserstoff, wobei letzterer zu Kaliumhydrosulfid umgesetzt wird.

Die Aufarbeitung<sup>1)</sup> der mit H<sub>2</sub>S angereicherten Lösung geschieht durch Einleiten von Kohlendioxyd in einem zweiten Wäscher, dem sog. Kohlensäuresättiger. Dabei ergibt sich folgender Umsatz:



Die Kohlensäure treibt demnach unter Bildung von Kaliumbikarbonat den Schwefelwasserstoff aus der Waschlauge aus. Die Bikarbonatlösung wird nach der Umsetzung gekocht; dabei entweicht ein Teil der Kohlensäure, und das sekundäre Karbonat bildet sich zurück:



Das so gewonnene Kohlendioxyd wird wiederum zur Umsetzung des Kalium-Hydrosulfides verwendet. Das Schwefelwasserstoffgas wird in eine Trockenreinigung mit Eisenoxydmasse eingeleitet. Diese kann verhältnismäßig klein gehalten werden, da die hohe Anreicherung des Schwefelwasserstoffes im Abgas keine so umfangreichen Anlagen erfordert, wie diese bei der normalen trockenen Schwefelreinigung notwendig sind. Das aus der Trockenreinigung entweichende Kohlendioxyd wird ebenfalls wieder in den Prozeß zurückgeführt. Auch die Verarbeitbarkeit auf Schwefelsäure wurde beim Petitverfahren in Betracht gezogen; dabei geht jedoch der Kohlendioxydgehalt des H<sub>2</sub>S-Gases verloren. Eine weitere Verbesserung des Verfahrens wurde noch dadurch erreicht, daß die Reinigungsmasse durch Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff oder Trichloräthylen von Schwefel befreit wird (s. auch B 2 c). Der auf diese Art gewonnene Schwefel ist sehr rein, da Teer im Gegensatz zur sonst üblichen Trockenreinigung nicht vorhanden ist. Eine größere Versuchsanlage mit ca. 10000 m<sup>3</sup> konnte in längerer Betriebszeit anstandslos in Gang gehalten werden. Das Verfahren soll sich durch den gewonnenen Schwefel bezahlt machen, auch soll unter

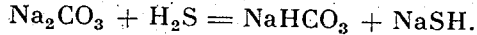
<sup>1)</sup> G. Lorenzen, *Angewandte Chemie* **42** (1929), S. 768.



Umständen ein kleiner Nutzen abgeworfen werden<sup>1)</sup>. Aus der Abb. 100 ist der Vorgang der Schwefelreinigung nach dem Petitverfahren ersichtlich.

d) Das Seabordverfahren.

In ähnlicher Weise wie beim Petitverfahren wird die Schwefelwasserstoffentfernung von der Seabord & Co. in Jersey-City durchgeführt. Der dabei eintretende chemische Umsatz wird durch folgende Gleichung gekennzeichnet:



Zur Verwendung kommen Sodaauslösungen von 1 bis 3% Soda-gehalt<sup>2)</sup>. Je nach dem gewünschten Auswascheffekt wird die Waschturmanzahl bemessen. Die Waschflüssigkeit nimmt außer Schwefelwasserstoff noch Kohlendioxyd ebenso wie Cyanwasserstoff auf. Infolge der Umkehrbarkeit der oben angegebenen Reaktion stellt sich ein Gleichgewicht ein, wodurch die restlose Auswaschung von Schwefelwasserstoff verhindert wird. Die letzten Reste an  $\text{H}_2\text{S}$  werden deshalb, falls dies verlangt wird, in einer nachgeschalteten Trockenreinigung dem Gas entnommen. In USA. wird Kokereigas, das zur Stahlgewinnung benötigt wird, im Gegensatz zu den deutschen Verhältnissen nach dem Seabordverfahren entschwefelt.

Die Wiederbelebung der angereicherten Waschlösung geschieht durch Luftfrischen, wobei die Luft durch feinporeige Luftverteiler hindurchgedrückt wird. Der Vorgang der Regenerierung ergibt sich aus der Umkehrung der obigen Formel. Da auch hier eine Oxy-

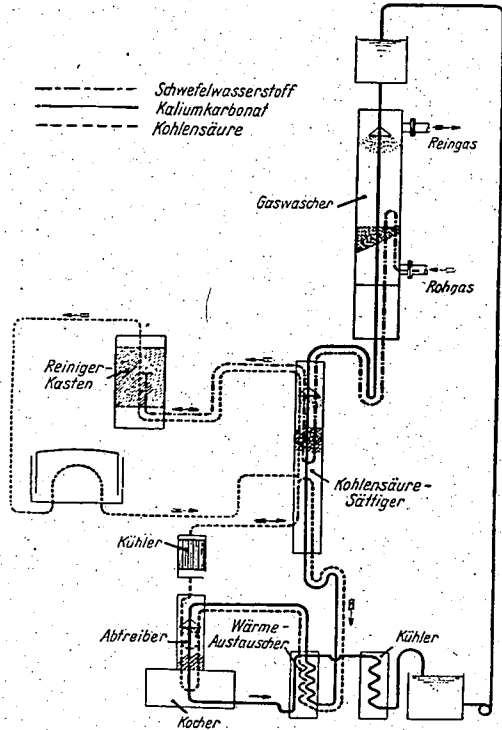


Abb. 100. Petitverfahren.

<sup>1)</sup> E. Thieler, Chemiker-Zeitung 58 (1934), S. 657.

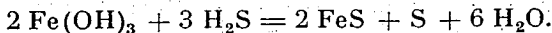
<sup>2)</sup> E. Thieler, Schwefel (1936), S. 92. — E. Thieler, Chemiker-Zeitung 58 (1934), S. 657.

dation durch den Luftsauerstoff nicht vermieden werden kann, bilden sich nicht unbeträchtliche Mengen an Thiosulfat. Es muß deshalb die zur Thiosulfatbildung verbrauchte Sodamenge wieder ergänzt werden. Der mit der Luft ausgetriebene Schwefelwasserstoff wird in Amerika ohne weiteres ins Freie entlassen. Um Geruchsbelästigungen zu vermeiden, wurde vorgeschlagen, durch Verbrennen in Kesselanlagen schweflige Säure zusammen mit den Abgasen der Feuerungen durch hohe Kamine in die Atmosphäre zu geben. In Deutschland dürfte ein derartiges Vorgehen nicht möglich sein. Verbesserungen des Verfahrens wurden durch Zugabe von Nickelsalzen erreicht, wodurch sich die Oxydation mit Luftsauerstoff bis zum Schwefel führen läßt. Wir kommen im nachfolgenden auf ein ähnliches Verfahren zurück.

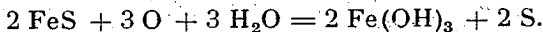
#### 4. Metallsalzlösungen als Waschflüssigkeit.

##### a) Das Ferroxverfahren.

Das bei der Trockenreinigung verwendete Eisenhydroxyd ist besonders geeignet, Schwefelwasserstoff aufzunehmen. Die dort geschilderten Nachteile würden in dem Augenblick wegfallen, wenn es gelingt, das Eisenhydroxyd in eine Form überzuführen, welche im Gegensatz zu dort durch arbeitssparende Maschinen (Pumpen) bewegt wird. Versuche, das Eisenhydroxyd in Aufschlämmungen mit Wasser zu verwenden, setzten schon frühzeitig ein. Die diesbezüglichen Vorschläge mußten jedoch bald wieder aufgegeben werden, da die Regenerierung des Eisensulfids nicht den Erwartungen entsprach. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen wurden u. a. organische Zusätze gemacht, welche außerdem die sich leicht absetzenden Suspensionen stabilisieren sollten. Alle diese Versuche mußten aufgegeben werden, da der praktische Erfolg ausblieb. Erst unter Fortentwicklung des Seabordverfahrens durch Koppers & Co. gelang auch die Verwendung von aufgeschlämmtem Eisenhydroxyd. Diese Aufschlämmung wurde in dünner Sodalösung über die Gaswascher geführt, wodurch sich der Schwefelwasserstoff mit dem Eisenhydroxyd zu Eisensulfid abbindet:



Bei der nachfolgenden Einleitung von Luft ergibt sich folgender Umsatz:



Diese Luftfrischung geschieht in hohen, schmalen Türmen, wobei die Luft durch poröse Filtersteine wiederum fein verteilt auf einem langen Durchperlweg die Umwandlung des Eisensulfids in Eisenhydroxyd und Schwefel besorgt. Der entstehende Schwefel scheidet sich in einem besonders ausgebildeten Schaumfänger ab. Der gewonnene Schwefel ist

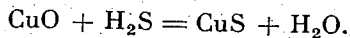
immer durch einen Gehalt an Eisenhydroxyd verunreinigt und muß, falls auf große Schwefelreinheit Wert gelegt wird, besonders gereinigt werden. Da die Oxydation durch den Luftsauerstoff auch bei diesem Verfahren nicht nur bis zum Schwefel sondern darüber hinaus bis zum Thiosulfat geht, ist auch hier wieder der Ersatz an Soda laufend notwendig. Bei einem Gehalt des Gases von 9,2 g H<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup> werden für diese Menge 5 g Soda verbraucht<sup>1)</sup>.

#### b) Das Rostinverfahren.

Ähnlich wie eben beschrieben können an Stelle von Eisensalzen zur Schwefelwasserstoffentfernung auch Kupfersalze verwendet werden. Man geht dabei meistens von Kupfervitriol aus. Wird eine derartige Kupfersulfatlösung als Waschmittel für ein Gas, welches neben Schwefelwasserstoff Ammoniak enthält, gebraucht, so bildet sich Ammonsulfat und Schwefelkupfer. Durch Eindampfen der Ammonsulfatlösung gelangte man zum festen Salz, während das Schwefelkupfer durch Oxydation wieder in Kupfersulfat zurückverwandelt werden kann. Ein anderer Weg läßt sich beschreiten, wenn das Gas ammoniakfrei ist. Dabei erhält man mit dem schwefelwasserstoffhaltigen Gas Schwefelkupfer neben verdünnter Schwefelsäure. Wird das Gemisch vorsichtig oxydiert, so läßt sich aus dem Schwefelkupfer freier Schwefel gewinnen. Die vorhandene freie Schwefelsäure verbindet sich wieder mit dem Kupfer, so daß Kupfersulfat zurückgebildet wird. Alle Vorschläge, welche im Grund genommen auf die ange deuteten Verfahren zurückgeführt werden können, hier aufzuführen, verbietet der verfügbare Raum, zudem nur wenige dieser Verfahren über die Versuchsanlagen hinausgereift sind.

Als Beispiel für ein Kupferverfahren beschreiben wir nachfolgend den Rostinprozeß<sup>2)</sup>.

Nach der Entteerung wird das noch ammoniakhaltige Gas mit einer Auflösung von Kupferoxyd in entschweifetem Ammoniakwasser gewaschen. Die Aufnahmefähigkeit dieser ammoniakalischen Kupferlösung soll so groß sein, daß mit verhältnismäßig kleinen Wäschereinheiten erfolgreich entschweifelt werden kann. Die Bildung von Kupfersulfid vollzieht sich nach der Gleichung:



Die Waschlösung muß stets einen Überschuß an Kupferoxyd enthalten. Das schaumartige Kupfersulfid wird durch Filter nach der Gaswäsche aus der Waschlösung entnommen. Nach der Anreicherung mit Kupferoxyd wird die Waschlösung wieder über die Wäscher gepumpt. Bei genügend

<sup>1)</sup> GWF (1926), S. 262/264.

<sup>2)</sup> A. Thau, Chemikerzeitung 59 (1935), S. 194.

großem Anfall an Kupfersulfid wird dieses in einem Röstöfen auf bekannte Weise behandelt. Die frei werdende schweflige Säure gelangt zur Schwefelsäurefabrik, während das nach der Röstung zurückgebliebene Oxyd erneut zur Bereitung von Waschlauge dient. Im Gegensatz zum Eisenhydroxyd bzw. Eisensulfid ist das Kupfersulfid röstfähig, ohne seine schwefelaufnehmenden Eigenschaften zu verlieren. An Hand der Abb. 101 soll der technische Vorgang des Röstverfahrens näher beschrieben werden. Nach der Entteerung tritt das Rohgas bei *a* in den Wäscher *b* ein, wobei es in der Waschlösung fein verteilt wird. Am Gasausgang *c* entweicht das Gas. Der Schwefelwasserstoff setzt sich mit der ammoniakalischen Kupferlösung gemäß der oben gegebenen Gleichung um. Gleichzeitig mit dem entschwefelten Gas läuft die ange-

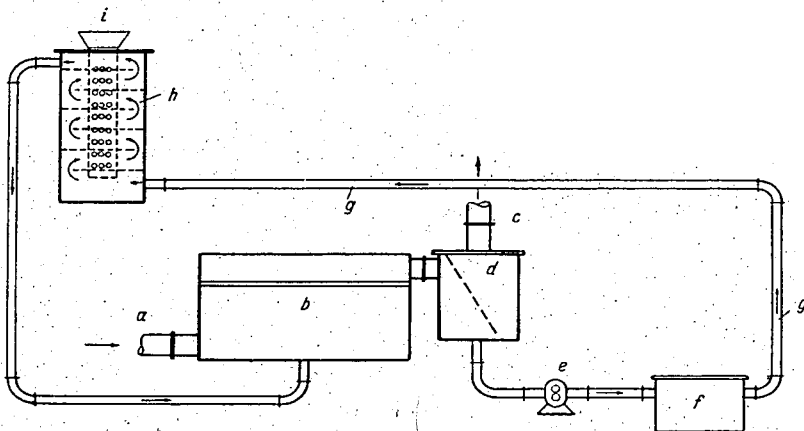


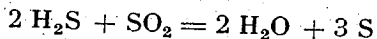
Abb. 101. Röstverfahren.

reicherte Waschlösung über *d* und *e* zum Filter *f*. Hier wird das schaumartige Sulfid zurückgehalten. Die ammoniakalische Waschlösung kommt dann über den Umlaufbehälter *h*, in welchem sich das Kupferoxyd in einem gelochten Einsatz *i* befindet. Die Anreicherung mit Kupferoxyd geht bis nahe zur Sättigungsgrenze, worauf die regenerierte Waschlösung wieder nach dem Wäscher *b* gelangt.

Obwohl bei der Beschreibung des Verfahrens im Schrifttum von einer vollständigen Entfernung des Schwefelwasserstoffes gesprochen wird, scheinen doch noch geringe Mengen darin vorhanden zu sein. Es wird nämlich auch bei diesem Verfahren empfohlen, eine kleine Trockenreinigung nachzuschalten<sup>1)</sup>. In einer Versuchsanlage zur nassen Entschwefelung für 1000 m<sup>3</sup> Tagesleistung wurde vor der Anlage ein

<sup>1)</sup> A. Thau, Chemiker-Zeitung 59 (1935), S. 195.

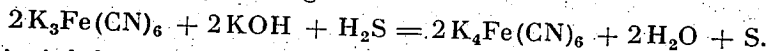
Schwefelwasserstoffgehalt von 4,30 g/m<sup>3</sup> festgestellt. Nach der Wäsche war mit Kadmium-Sulfat-Lösung kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar. Auch der organische Schwefel war um etwa 13% verringert<sup>1)</sup>. Es wurden außerdem noch weitere Versuche unternommen, den Schwefel in elementarer Form zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde dem Gas schweflige Säure zugesetzt, wodurch der elementare Schwefel nach der bekannten Reaktionsgleichung



entsteht. U. E. dürfte der letzte Vorschlag kaum durchführbar sein, da er eine Komplizierung des an sich schon nicht einfachen Verfahrens bedeutet. U. a. hat auch die Gesellschaft für Kohlentechnik<sup>2)</sup> in mehreren Arbeiten die Schwefelgewinnung mit Hilfe von Kupfersalzen behandelt.

### c) Das Eisen-Cyanid-Verfahren.

Das bekannteste dieser Art der nassen Schwefelreinigung beruht auf der Verwendung von rotem Blutlaugensalz (Ferricyankali) als Sauerstoffüberträger auf den Schwefelwasserstoff. Die Grundgleichung für den chemischen Vorgang der Oxydation des Schwefelwasserstoffes in alkalischer Lösung ist folgende:



Dabei wird das Ferricyankali zu Ferrocyanid oder gelbem Blutlaugensalz reduziert. Der Umsatz erfolgt ziemlich vollständig, wobei auch das in den betreffenden Gasen vorhandene Kohlendioxyd nicht stört. Um das Verfahren für die Praxis brauchbar zu machen, ist eine vollständige Regenerierfähigkeit des gebildeten Ferrocyanidiums zum Ferrisalz notwendig. Diese Wiederbelebung der Waschlauge kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Es wurde u. a. vorgeschlagen, die verbrauchte Ferrosalzlösung mit Druckluft in Gegenwart von Kohlendioxyd zu behandeln<sup>3)</sup>. Infolge auftretender Nebenreaktionen konnte jedoch die Regenerierung nicht vollständig erreicht werden. Ein weiterer Weg läßt dieses Ziel durch elektrolytische Oxydation an der Anode erreichen<sup>4)</sup>.

Nach diesem Verfahren wurde auf dem Hamburger Gaswerk Barmbeck eine Anlage errichtet, welche technisch einwandfrei arbeitet. In seinen Grundzügen beruht das Kaliumcyanidverfahren auf der Aufspaltung des Schwefelwasserstoffes in Wasserstoff und freien Schwefel. Schon während des Auswaschvorganges wird der Schwefel in elementarer

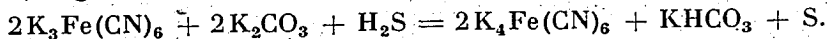
<sup>1)</sup> A. Thau, Glückauf 71 (1935), S. 299.

<sup>2)</sup> Bericht Gesellsch. Kohlentechnik 1921, S. 45.

<sup>3)</sup> Bericht Ges. Kohlentechn. (1927), S. 104, DRP. 502885.

<sup>4)</sup> F. Fischer, Brennstoffchemie 8 (1927), S. 221, und F. Fischer, Brennstoffchemie 9 (1928), S. 122; Diltthey, DRP. 554722, 503118, 511898, 53012.

Form frei, während bei der nachfolgenden Wiederbelebung der Waschlösung Wasserstoff gewonnen wird<sup>1)</sup>. An Stelle von Kalilauge (siehe Gleichung oben) verwendet man besser Pottasche, und zwar kommen auf etwa 200—230 g/l gelben Blutlaugensalzes etwa 60 g/l Kalium-Karbonat bzw. Kalium-Bikarbonat. Der Waschvorgang vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Die Umwandlung von gelbem zu rotem Blutlaugensalz bei der Elektrolyse erfolgt nach der Gleichung:

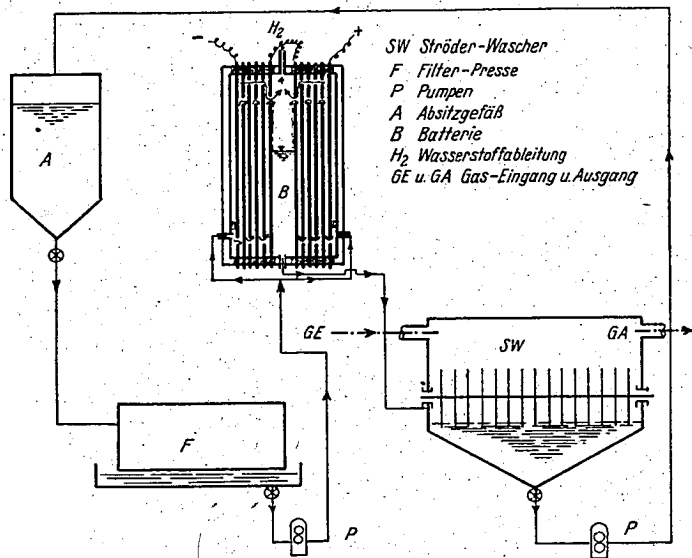
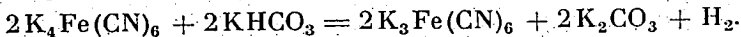


Abb. 102. Hamburger Verfahren.

Abgesehen von zufälligen Verlusten an Blutlaugensalz sind Abgänge durch Nebenreaktionen nicht vorhanden.

Die Abb. 102 veranschaulicht die Wäsche und die Wiederbelebung der verbrauchten Waschlösung, wie diese im Hamburger Gaswerk ausgeübt wird. Das Gas tritt in einen beliebigen Wäscher ein, welcher eine große Berührungsfläche des Gases mit der Waschlösung gewährleistet. Im vorliegenden Fall wurde ein Ströderwäscher verwendet. Das zu reinigende Wassergas hat einen Gehalt von ca. 4 g Schwefelwasserstoff/m<sup>3</sup>. Es tritt bei GE in den Wäscher

<sup>1)</sup> H. Müller, GWF 74 (1931), S. 653.

ein und verläßt diesen bei *GA*. Die regenerierte Ferricyankalilösung wird aus der Batterie in den Ströderwäscher eingelassen, worauf sich der Umsatz nach der obengenannten Formel vollzieht. Die verbrauchte Waschlauge wird zusammen mit dem darin aufgeschlämmten Schwefel mit Hilfe einer Pumpe nach einem Absetzbehälter *A* gefördert, wo sich der Schwefel infolge seines höheren spezifischen Gewichtes nach einer gewissen Zeit im unteren Teil des Gefäßes anreichert. In einer Filterpresse *F* wird der Schwefel als Filterkuchen gewonnen. Die ablaufende Lösung gelangt über eine Pumpe nach der Elektrolysebatterie *B*, in welcher aus dem Ferrosalz das Ferrisalz entsteht. Der frei werdende Wasserstoff, welcher aus dem oberen Teil der Batterie bei  $H_2$  entweicht, kann dem schwefelfreien Gas wieder zugegeben werden oder gelangt zu anderweitiger Verwendung. Besonders umfangreiche Versuche erforderte die Ausgestaltung der Elektrolysebatterie *B*. Im Gegensatz zu ähnlichen elektrolytischen Vorgängen wurden hier keine Diaphragmen verwendet, da der an sich hohe Widerstand von Tonzellen durch das Verstopfen der Poren mit kolloidem Schwefel noch höher werden und damit eine unnötig hohe Klemmenspannung verursachen würde. Als Elektrodenmaterial wurde  $V_2A$ -Stahl verwendet, welcher als einziges Baumaterial den korrosiven Beanspruchungen standhält. Die Plattensätze sind derart zusammengefaßt, daß nur die beiden Endplatten Stromzuführungen besitzen, während die mittleren Platten bipolar wirken. Die zu regenerierende Lösung tritt in 2 Teilströmen seitlich unten in die Batterie ein, wird dort anodisch aufoxydiert und verläßt diese in der Mitte unten als Ferricyankalilösung. Der frei werdende Wasserstoff kann durch besondere Öffnungen entweichen, so daß der Laugedurchfluß nicht behindert wird. Bei einer nutzbaren Plattenfläche von  $2 \text{ m}^2$  wird mit einer Klemmenspannung von 1,9 bis 2,2 V je Platte und einer Stromdichte von 200 bis 300  $\text{A/m}^2$  elektrolysiert. Die Gesamtspannung richtet sich nach der Anzahl der Platten; sie wird vorteilhaft der vorhandenen Netzspannung von etwa 110 oder 220 V angepaßt. Bei einem stündlichen Durchsatz von beispielsweise 2000 bis 3000  $\text{m}^3$  Wassergas sind 8 bis 10  $\text{m}^3$  Lauge zur Wäsche und Regeneration notwendig. Bei der Wahl der Gaswäscher ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß der sich während der Wäsche ausscheidende Schwefel zu Verstopfungen führen kann. Aus diesem Grunde wurde auch der Ströderwäscher gewählt, da dieser im Gegensatz zu anderen Wäschern keine feststehenden Einbauelemente besitzt. — Die während der Elektrolyse auftretende Erwärmung läßt einen Teil des Wassers der Lauge verdunsten. Dadurch tritt eine Konzentrierung der Lauge ein. Da die in der Filterpresse anfallenden Filterkuchen vor ihrer Entnahme aus der Presse mit Kondenswasser ausgelaugt werden, hebt die dabei eintretende Verdünnung die Anreicherung im Elektrolyseur wieder auf, so daß der Gehalt der Lauge an wirksamen Salzen immer gleichbleibt.

Der anfallende Schwefel stellt nach dem Trocknen ein 99proz. Produkt dar.

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist von dem Verbrauch an Strom zur Wiederbelebung der Lauge abhängig. Zur Abscheidung von 1 kg Schwefel sind etwa 4—5 kWh notwendig. Danach sind bei einem Strompreis von etwa 3 Rpf./kWh und bei einer Gewinnung von 1 kg Schwefel mindestens 12 Rpf. Stromkosten aufzuwenden. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens steht und fällt mit dem zu erzielenden Verkaufswert des Schwefels. Bei ausnahmsweise hoher Reinheit kann mit einem Verkaufswert von etwa RM. 12.—/100 kg Schwefel gerechnet werden. Damit heben sich Stromkosten und Schwefelverkaufswert gegenseitig auf. Eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit läßt sich noch durch gewinnbringende Verwendung des anfallenden Wasserstoffes z. B. zur Hydrierung und ähnlichem erzielen. Als besondere Vorteile des Verfahrens wird der geringe Platzbedarf, die völlige Geruchlosigkeit, die Einfachheit des Betriebes und die Erzeugung besonders reinen Schwefels angegeben.

Das Staatsmynen-Otto-Verfahren bedient sich ebenfalls der Eigenschaft komplexer Eisencyanidverbindungen zur Herausnahme des Schwefelwasserstoffes aus Kokereigas<sup>1)</sup>. Das Eisenferro- und Eisenferricyanid ist alkaliempfindlich und zerfällt bei Vorhandensein von Pottasche bzw. noch stärkerem Alkali unter Ausscheidung von Ferro- bzw. Ferrihydroxyd. Um diese Salze trotzdem verwenden zu können, wurden der Waschlösung Stabilisatoren zugesetzt, welche hauptsächlich aus Ammoniumsulfat bestehen. Die Sauerstoffübertragung durch die Eisencyanid-Komplexsalze erfolgt auf ganz ähnliche Weise, wie wir diese bereits im Hamburger Verfahren beschrieben haben.

Die Herstellung der Waschlauge geschieht durch Auflösen von 450 g Kaliumferrocyanid in 12 l Wasser. Durch Hinzufügen von 100 l 25proz. Ammoniumsulfat- und 30 l 25proz. Salmiakgeislösung und einer Zugabe von 1,1 l 2-n-Ferrosulfatlösung erhält man zunächst eine kolloidale Lösung von Ferroferrocyanid. Durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes wird bereits ein Teil des Ferrosalzes zu Ferrisalz umgewandelt, wodurch die Lösung blau erscheint. Die so hergestellte Mischung wird auf 1 m<sup>3</sup> Wasser verdünnt und zur endgültigen Verwendung als Waschlauge in einem Belüfter aufoxydiert. Mit einer derart vorbereiteten Lösung wird das schwefelwasserstoff- und evtl. ammoniakhaltige Gas behandelt. Die Aufspaltung des Schwefelwasserstoffes in Schwefel unter Bildung von Wasser vollzieht sich innerhalb des Gaswäschers. Die von dem Wasser ablaufende Lauge ist vom ausgeschiedenen Schwefel gelb gefärbt, wobei die blaue Farbe der ursprünglichen Lösung durch die reduzierende Wirkung des Schwefelwasserstoffes ver-

<sup>1)</sup> H. A. J. Pietus, Brennstoffchemie 18 (1937), S. 573.



schwindet. Die Regenerierung erfolgt in einem Belüfter unter Rückbildung des Ferrisalzes durch Luftfrischen.

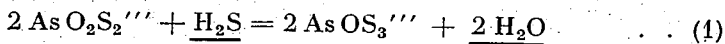
Auch bei diesem Verfahren geht ein Teil der wirksamen Bestandteile der Waschlauge verloren. Werden die im ausgeschiedenen Schwefel festgehaltenen Komplexsalze nicht zurückgewonnen, so müssen je m<sup>3</sup> gereinigten Gases täglich 0,2 g Ferrisulfat und 0,35 g Kaliumferricyanid zugesetzt werden. Dieser Zusatz ist auch schon deshalb notwendig, weil sich während der Belüftung Thiosulfat und Rhodanid bilden. In einer Versuchsanlage konnte der Schwefelwasserstoff mit etwa 3 Vol.-% Waschflüssigkeit auf das Gas gerechnet, vollständig entfernt werden. Unter gleichen Bedingungen wird auch der Cyanwasserstoff zu etwa 90% dem Gas entzogen. Wird die Waschlauge auf 1% des Gasvolumens verringert, so beträgt der Wascheffekt immer noch etwa 99%. Das der Gaswäsche zugeführte Gas enthält bei der beschriebenen Anlage etwa 7 g Schwefelwasserstoff und 0,6 g Cyanwasserstoff je m<sup>3</sup>.

#### d) Das Thyloxverfahren.

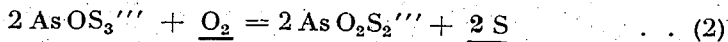
Diese Art der nassen Schwefelwäsche wurde in Amerika entwickelt. Man hat dabei nicht nur eine einwandfreie Entschwefelung des Gases erreicht, sondern außerdem die Reinheit des anfallenden Schwefels so weit treiben können, daß ein ausreichender Verkaufspreis die Kosten des Verfahrens weitgehend deckt. Auch in Deutschland haben sich größere Werke entschlossen, den Schwefel ihres Kokereigases mit Hilfe des Thyloxverfahrens nutzbringend zu verwerten<sup>1)</sup>. So wurden Reinigungsanlagen auf der Ilseder Hütte für 3,2 t, von der Zehengewerkschaft Ewald für 2,4 t, Zeche Minister Stein für 3,3 t Blockschwefel täglich erstellt. Die Arbeitsweise für die Thyloxanlagen beruht auf der Aufnahmefähigkeit alkalischer Arseniklösungen für Schwefelwasserstoff. Die sich dabei bildenden Sulfide sind in alkalischen Flüssigkeiten löslich, so daß man es nicht mit Aufschlämmungen wie bei vielen der bisher beschriebenen Verfahren zu tun hat. Auch die im Gas enthaltene Blausäure wird vollständig herausgenommen.

Die chemischen Vorgänge, welche sich bei der Schwefelwasserstoffwäsche und bei der Wiederbelebung abspielen, lassen sich wie folgt grundsätzlich darstellen:

##### 1. Waschvorgang:



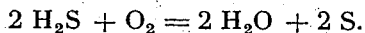
##### 2. Wiederbelebung:



Beide Vorgänge lassen sich wiederum auf die einfache Form der Sauer-

<sup>1)</sup> E. Koch, Stahl und Eisen 53 (1933), S. 130.

stoffübertragung auf Schwefelwasserstoff zurückführen. Werden die in den obigen Gleichungen unterstrichenen Reaktionsteilnehmer herausgezogen, so ergibt sich die immer wiederkehrende Grundformel:



Da die Waschlauge alkalisch ist, läßt sich auch hier die Bildung von Thiosulfat bei der Luftfrischung nicht vermeiden. Im Gegensatz zu den bereits geschilderten Gasreinigungsverfahren soll der Verlust, der dadurch entsteht, sehr gering sein.

Zur Herstellung der Waschflüssigkeit dient, wie bereits erwähnt, entweder Sodalösung oder Ammoniakwasser. Der Vorteil der Verwendung von Ammoniak liegt in dem geringen Verbrauch dieses, welcher nur etwa 30% gegenüber Soda ist. In Wirklichkeit ist dieser sogar noch kleiner, auch wird die Thiosulfatbildung geringer, wodurch wiederum die Ausbeute an Schwefel steigt. Da hierbei auch der Wirkungsgrad der Anlage ebenfalls gesteigert wird, können die Ammoniak-Thylox-Anlagen im Gegensatz zu den mit Soda betriebenen stärker belastet werden. Nicht unwesentlich ist der geringere Verbrauch an Luft zur Wiederbelebung, da die Ausnützung des Luftsauerstoffes bei den ammoniakalischen Lösungen besser ist.

Die luftgefrischte Lauge wird über die Gaswäscher (s. Abb. 103) geleitet, in welchen gemäß Gleichung (1) der Schwefelwasserstoff gebunden wird unter Bildung des entsprechenden Oxysulfoarsenats. Die Entfernung des Schwefelwasserstoffes ist nahezu vollständig. Nach dem Verlassen der Wäscher wird die Waschflüssigkeit über die Oxydeure geleitet, wobei mit Druckluft gemäß Gleichung (2) die Umwandlung in das sauerstoffreichere Oxysulfoarsenat erfolgt unter gleichzeitiger Abscheidung von elementarem Schwefel. Zur Beschleunigung der Umsetzung dient eine Erwärmung auf etwa 35—40°. Der ausgeschiedene Schwefel wird wie auch in anderen bereits beschriebenen Verfahren von der Druckluft hochgerissen und bildet einen weißgelben Schaum, welcher im Schwefelabscheider stetig abgetrennt und in einem Schwefelschaumbehälter aufgefangen wird. Durch Saugfilter wird die bis zu etwa 90% im Schwefel enthaltene Waschflüssigkeit aus diesem entfernt und als Paste mit etwa 30% Feuchtigkeit gewonnen. Infolge der äußerst feinen Aufteilung des Schwefels kann dieser zur Schädlingsbekämpfung mit einem verhältnismäßig hohen Verkaufswert abgesetzt werden. Eine weitere Verwertungsart der Schwefelpaste liegt in der Umschmelzung im Autoklaven, wobei ein sehr reiner Blockschwefel mit einem Glührückstand von weniger als 0,1% erhalten wird. Soll der Reinheitsgrad noch höher sein, was für besondere Zwecke gefordert werden kann, so muß noch eine Destillation erfolgen.

Durch die Bildung von Thiosulfat bzw. Rhodanid steigt das spez. Gewicht der Waschflüssigkeit. Gleichzeitig verringert sich die Alkalität.

Man muß deshalb von Zeit zu Zeit einen Teil der Waschlauge regenerieren bzw. durch neue ersetzen. Das Arsen wird durch Ausfällen mit Schwefelsäure wieder gewonnen. Das dabei sich abscheidende Arsensulfid wird wieder in Sodalösung oder in Ammoniakwasser aufgelöst und der Waschlauge zugeführt. Die entsanierte Lösung kann ohne Bedenken durch Weglaufenlassen vernichtet werden. Durch ihren Rhodangehalt kann sie aber auch als Unkrautvernichtungsmittel nutzbringend zum Verkauf gelangen. Auch Natriumthiosulfat soll sich mit gutem Ergebnis als technisch reines, weißes Salz aus den Endlaugen

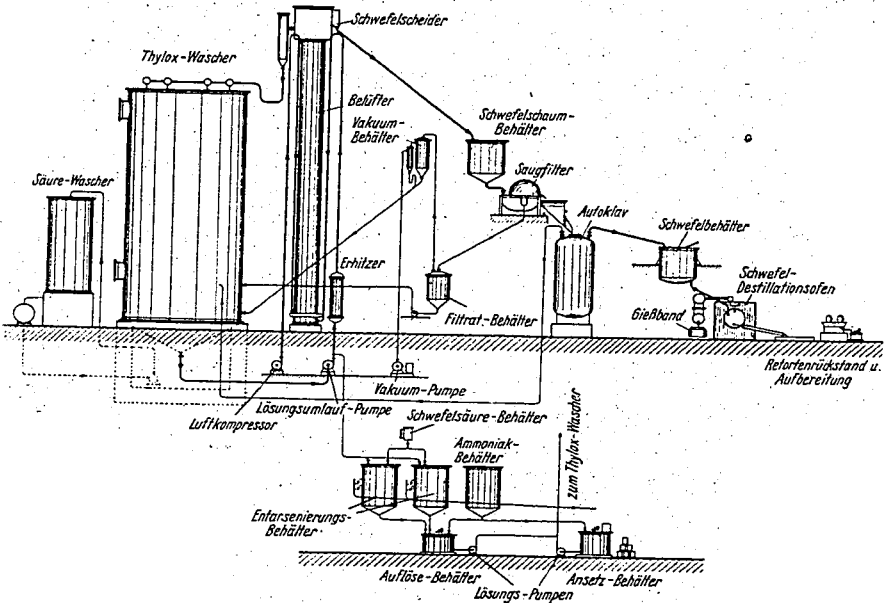


Abb. 103. Thyloxverfahren.

gewinnen lassen. Bei Ammoniak-Thylox-Anlagen muß zur Befreiung des Ammoniaks dem Gas eine Wäsche nachgeschaltet werden.

Die Materialfrage, welche bei vielen nassen Schwefelreinigungsverfahren die Einführung verhindert, spielt im Thyloxverfahren eine sehr untergeordnete Rolle. Nach längerem Betrieb wurden die Thyloxwäscher geöffnet, wobei weder Ablagerungen von Schwefel noch Angriffe an den Eisenwänden festgestellt werden konnten. Die auf der Zeche »Minister Stein« im Betrieb befindliche Anlage ist in Abb. 104 dargestellt.

Der Betrieb gestaltet sich sehr einfach. Es sind täglich einmal auszuführende Bestimmungen des Arsenikgehaltes der Waschflüssigkeit.

außerdem die Prüfung der Temperatur und der Alkalität der Lösung durchzuführen. Die Sodalösung oder das Ammoniakwasser wird in gleichmäßigen Abständen zugesetzt. Selbst größere Anlagen können von einem einzigen Mann bedient werden.

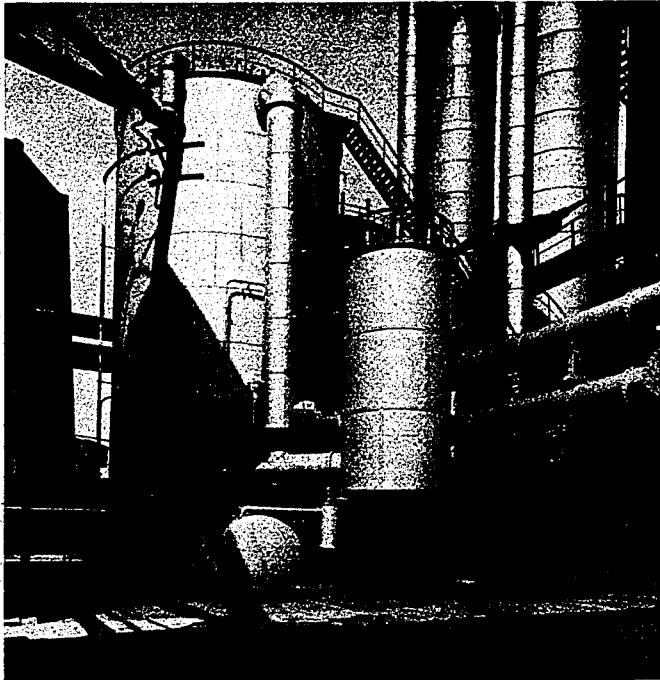


Abb. 104. Thyloxanlage.

Bei einem Gehalt des Rohgases von etwa 12 g Schwefelwasserstoff pro  $m^3$  beträgt der Reinigungseffekt 99,7%. Der Endgehalt des Gases an Schwefelwasserstoff liegt im Durchschnitt bei  $0,07 g/m^3$ . Soll noch eine weitergehende Reinigung des Gases erfolgen, so muß noch eine kleine Trockenreinigung nachgeschaltet werden.

Je Tonne gewonnener Schwefel beträgt der Verbrauch<sup>1)</sup> an

|                 |               |
|-----------------|---------------|
| Arsen . . . . . | 61,6 kg,      |
| Luft . . . . .  | 14300 $m^3$ . |

Der Ammoniakverbrauch beträgt je 100000  $m^3$  Gas 112 kg.

<sup>1)</sup> A. Rettenmaier, Glückauf 70 (1934), S. 230.

### 5. Wirtschaftlichkeit und Kosten der nassen Verfahren.

Der Grund für die Bemühungen, den Schwefelwasserstoff aus dem Gas durch nasse Verfahren an Stelle der seit langem üblichen Trockenreinigung zu entfernen, liegt im Bestreben, eine Verbilligung und Verbesserung damit zu erreichen. Bei Durchsicht des Schrifttums auf Angaben über die Wirtschaftlichkeit der nassen Verfahren findet man fast stets Rechnungen, welche eine Verbilligung ergeben. Verallgemeinern lassen sich diese Angaben jedoch nicht, da der ausschlaggebende Punkt meist die zu reinigenden Gasmengen sind. Sind diese groß, so spielt die Baufläche und der Arbeitsaufwand beim Vergleich der trockenen Reinigung mit der Naßwäsche eine maßgebliche Rolle. Bei einem kleineren oder mittleren Werk steht eine chemische Kontrolle, welche bei der nassen Reinigung stets notwendig ist, gar nicht oder nur in geringem Maß zur Verfügung. Die trockene Reinigung wird sich deshalb dort infolge ihrer Einfachheit und Zuverlässigkeit nicht leicht verdrängen lassen. Selbst die größten Werke können sich heute namentlich nach der Weiterentwicklung der Trockenreinigung zur Turmreinigung nur schwer entschließen, die nasse Reinigung einzuführen. Dies liegt nicht allein an den Kosten sondern auch am Wirkungsgrad. Die nasse Wäsche entnimmt dem Stadtgas wohl den größten Teil des Schwefelwasserstoffes, es verbleibt jedoch noch immer so viel, daß eine Schlußreinigung mit Masse notwendig wird, um den berechtigten Forderungen an Schwefelfreiheit des Stadtgases zu genügen. Die Notwendigkeit, zwei Reinigungsverfahren zum gleichen Zweck ausüben zu müssen, erschwert ebenfalls die Einführung der Naßwäsche.

Die Kosten der Schwefelreinigung werden durch den Erlös aus den gewonnenen Erzeugnissen vermindert. Fällt elementarer Schwefel an, so ist der Preis dieses Produktes weitgehend von der Reinheit abhängig. Schon geringe Mengen Rückstände können zu einer Erlösverminderung führen, welche eine spürbare Erhöhung der Verfahrenskosten ergibt. Es ist deshalb nur möglich, ungefähre Angaben über die Größenordnung der Kosten einiger Verfahren zu machen.

Beim Thyloxverfahren rechnet man mit etwa 30—70 Rpf./1000 m<sup>3</sup> Gas. Dabei ist der Kapitaldienst außer Betracht geblieben.

#### Betriebskosten einer Ammoniak-Thylox-Anlage<sup>1)</sup>.

Leistung: 100000 m<sup>3</sup>/Tag.

Gehalt des Gases an H<sub>2</sub>S: 8 g/m<sup>3</sup>.

Wirkungsgrad der Entschweflung: 95%.

|                        | je 1000 m <sup>3</sup> Rpf. |
|------------------------|-----------------------------|
| Arbeitslöhne . . . . . | 25,2                        |
| Arsen . . . . .        | 5,9                         |

<sup>1)</sup> F. Denig, Gas Age Record 71 (1933), S. 593.

|   | je 1000 m <sup>3</sup> Rpf. |
|---|-----------------------------|
| Ammoniak . . . . .  | —                           |
| Kraft . . . . .   | 14,7                        |
| Frischdampf . . . . .   | 14,7                        |
| Abdampf . . . . .   | 6,7                         |
| Unterhaltung . . . . .  | 7,4                         |
| Gesamtkosten . . . . .  | 74,6                        |
| Erlös für Schwefel . . . . .  | 37,8                        |
| Kosten der Gasentschweflung je 1000 m <sup>3</sup> ohne Kapitaldienst . . . . . | 36,8.                       |

Ähnlich sind die Kosten beim Seabordverfahren. Beim Ferroxverfahren wird für eine Gasmenge von 283000 m<sup>3</sup> und einem Gehalt von 7 g/m<sup>3</sup> RM. 1,50/1000 m<sup>3</sup> genannt<sup>1)</sup>. Die Angaben schwanken außerordentlich. Ungefähr für dieselbe Gasmenge und dasselbe Verfahren wurden an anderer Stelle<sup>2)</sup> die Betriebskosten mit RM. 1,17/1000 m<sup>3</sup> angeführt.

Da viele der beschriebenen Verfahren nur als Klein- oder Versuchsanlagen arbeiten, lassen sich die dort ermittelten Kosten nicht mit denen für Großanlagen vergleichen. Für das Petitverfahren<sup>3)</sup> sollen nach Angaben des Erfinders die Unkosten durch den Ertrag an Schwefel gerade gedeckt werden, wenn der Schwefelgehalt des Gases 7—8 g/m<sup>3</sup> betrage. Bei höherem Gehalt des Schwefels im Gas ergebe sich ein Nettogewinn.

Aus diesen Ausführungen geht hervor, daß die Verhältnisse in jedem Werk und bei jedem Verfahren anders liegen. Erschwerend tritt hinzu, daß Kraft-, Dampf- und Wasserkosten ebenfalls recht verschieden sind. Dem verantwortungsbewußten Betriebsleiter kann deshalb nur empfohlen werden, die Wirtschaftlichkeit an Hand der Gewährleistung der Baufirmen und unter Einsatz der Betriebsmittelkosten für sein Werk zu prüfen.

## D. Die Feinreinigung des Gases.

### 1. Umfang der Feinreinigung.

Die Feinreinigung von Industriegasen wird zum Zweck der Entfernung geringer Mengen, ja Spuren, gasförmiger Bestandteile durchgeführt, welche sich in den Fortleitungs-, Verteilungs- und Brenneigenschaften ungünstig auswirken. Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen der normalen Reinigung, wie diese in jedem geordneten Werk

<sup>1)</sup> F. Muhlert, Der Kohlenschwefel, S. 114.

<sup>2)</sup> D. Stavorinus, Het Gas (1929), S. 459.

<sup>3)</sup> Petit, Het Gas (1929), S. 535.

durchgeführt wird, und der Feinreinigung besteht nicht. In vielen Fällen können die vorhandenen Wäscher und Reiniger bei ausreichender Größe und sorgfältiger Betriebsführung einen Teil der Feinreinigungsarbeit mit übernehmen. Wir erinnern an die Ausführungen über die gleichzeitige Naphthalinentfernung während der Benzolwäsche, die Herausnahme des Ammoniaks und des Cyanwasserstoffs bis auf geringste Spuren u. ä. Trotz dieser Erfolge bei sinnvoller Betriebsführung verbleiben noch Aufgaben, die mit den üblichen Reinigungseinrichtungen nicht gelöst werden können. Hierzu gehören u. a. die Trocknung des Gases, die Kohlenoxydentfernung, die Entfernung des organischen Schwefels und die Stickoxydreinigung. Die Gastrocknung und Gasentgiftung werden an anderer Stelle (s. Bd. III) besprochen. Dagegen soll hier die Herausnahme des Restschwefels und die der Stickoxyde behandelt werden.

## 2. Die Entnahme der organischen Schwefelverbindungen.

Obwohl die im Stadtgas nach der Eisenoxydreinigung noch vorhandene Schwefelmenge (mit etwa  $40 \text{ cm}^3$  in  $1 \text{ m}^3$  Gas) unter Verwendung deutscher Kohlen sehr gering ist, kann für besondere Verwendungszwecke des Gases eine Entfernung notwendig werden. Schon beim Betrieb von Badeöfen, Durchlauferhitzern u. ä. Warmwasserapparaten zeigt sich im Lauf einer längeren Benutzungszeit, daß die schweflige Säure der Verbrennungsabgase Zink und Kupfer angreift. Bei der industriellen Gasverwendung, sei es zur Glasschmelze, Metallveredelung, Hartlötung usw., überall wird ein möglichst schwefelarmes Gas gefordert. Wird das Gas zu Synthesen (Benzin) gebraucht, so steht und fällt der Erfolg mit der absoluten Schwefelfreiheit des Gases.

Der Gehalt des Gases an organischer Schwefelverbindung, zu welcher  $\text{CS}_2$  Schwefelkohlenstoff,  $\text{COS}$  Kohlenoxydsulfid und andere gehören, ist von der Ausgangskohle abhängig. Besonders schwefelreiches Gas wird aus Kohlen englischer Herkunft gewonnen. Man war deshalb in England schon früh bestrebt, neben dem Schwefelwasserstoff auch die anderen Schwefelverbindungen aus dem Gas zu entfernen. Mit gelöschtem Kalk konnte ein großer Teil des Schwefelkohlenstoffes gebunden werden. Leider ist das dabei anfallende Waschprodukt wegen seines penetranten Geruchs eine unangenehme Begleiterscheinung, welche schließlich zur Aufgabe des Verfahrens führte. Ein anderer Weg brachte bessere Erfolge. Wird das schwefelreiche Gas bei höherer Temperatur über kupferoxyd- und bleichromathaltige Katalysatoren geführt, so können die Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff umgewandelt und dieser auf bekannte Weise entfernt werden. Auch metallisches Kupfer hat die Eigenschaft<sup>1)</sup>, bei ca.  $600^\circ \text{C}$  bei Anwesenheit von Was-

<sup>1)</sup> DRP. a. Kl. 26d/V. 29486.

serstoff aus organischen Schwefelverbindungen Schwefelwasserstoff zu bilden. Dabei soll der Katalysator keine Vergiftung erleiden. Ein anderer Vorschlag verfolgt den gleichen Zweck<sup>1)</sup>. Hierzu wird das Gas bei 350—400° C über Stahlwolle geleitet und der gebildete Schwefelwasserstoff mit Ferricyankalium ausgewaschen. Unter Einhaltung der geforderten Bedingungen soll sich diese Schwefelreinigung gut bewährt haben.

In mehreren englischen Gaswerken<sup>2)</sup> wurden zur katalytischen Hydrierung Kontaktmassen mit Nickelzusatz mit Erfolg verwendet. Das zu entschwefelnde Gas wird über keramische Körper (Ringe u. ä.) geleitet, auf welchen sich Nickeloxyd befindet. Die Umwandlung erfolgt durch Anlagerung von Wasserstoff und Bildung von Schwefelwasserstoff, der in einer Trockenreinigung entfernt wird. Auch im einstufigen Gasentgiftungsverfahren (s. a. Band III Gasentgiftung) wird eine weitgehende Entfernung des organischen Schwefels in den eisenhaltigen Kontaktmassen bei ca. 400—450° C erreicht.

Auf die Entfernung des organischen Schwefels wurde gerade in neuerer Zeit viel Arbeit verwendet. Alle diesbezüglichen Vorschläge aufzuführen würde an dieser Stelle zu weit führen. Auf die Erfolge zur Entfernung geringster Schwefelmengen, die im Zusammenhang mit der Entwicklung der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch erreicht wurden, soll hier hingewiesen sein, obwohl Näheres über den Chemismus des katalytischen Vorgangs der organischen Schwefelentfernung nicht an die Öffentlichkeit gelangt ist.

Wir erinnern auch noch an die Fähigkeit der Aktivkohle, einen großen Teil der organischen Schwefelverbindungen herauszunehmen.

Ein Nachteil all dieser Verfahren liegt in den hohen Aufwendungskosten, die den Gestehungspreis des Gases ungünstig beeinflussen. Wenn es sich auch nur um eine Kostensteigerung von Bruchteilen von Pfennigen handelt, so muß doch bedacht werden, daß es in vielen Fällen gerade auf diese Bruchteile ankommt, ob sich die Verwendung von Stadtgas, namentlich für Industrie und Gewerbe, noch lohnt. Im Konkurrenzkampf mit anderen Brennstoffen oder Energiearten spielen schon ganz geringe Preisunterschiede eine bedeutende Rolle. Wenn auch vollkommen entschwefeltes Gas in vielen Fällen erwünscht wäre, so stehen doch die Aufwendungen zunächst noch in keinem rechten Verhältnis zu den Nachteilen des Restschwefelgehaltes im Stadtgas. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, daß unter besonderen Bedingungen, sei es, daß die Kohle sehr schwefelreich ist oder das Gas zu besonderen Zwecken benötigt wird (Benzinsynthese), auch die organischen Schwefelverbindungen entfernt werden müssen.

<sup>1)</sup> O. Roelen, Brennstoffchemie 12 (1931), S. 305.

<sup>2)</sup> F. Muhlert, Der Kohlenschwefel, S. 120.



### 3. Die Stickoxydreinigung.

Das im Destillations- und Wassergas enthaltene Stickoxyd wurde seiner geringen Menge wegen — es sind im Steinkohlengas etwa 5 bis 30 cm<sup>3</sup>/1 m<sup>3</sup> vorhanden — lange Zeit als ungefährlich und belanglos angesehen. Dabei war die Überlegung maßgebend, daß derartig geringe Mengen, die zudem in den Verbrennungsgasen noch weiter verdünnt werden, zu keinen Schwierigkeiten während des Verbrennungsvorgangs führen können. — Von dieser Seite aus gesehen ist das Stickoxyd harmlos. Die nähere Betrachtung von Leitungs-, Regler-, Gasmesser- und Brennerstörungen ließ aber erkennen, daß das an sich ungefährliche Stickoxydgas in Verbindung mit anderen Bestandteilen des Gases die Ursache dieser Verstopfungen, Rostungen und Verharzungen ist<sup>1)</sup>. Die Aufklärung über den chemischen Aufbau dieser Verbindungen verdanken wir hauptsächlich amerikanischen Forschern<sup>2)</sup>.

Der Stickoxydgehalt dieser »Harze« beträgt je nach ihrer Bildungsweise 0,5—8%. Ihr Aussehen ist recht verschieden. Die Farbe geht von Gelbbraun bis Tiefschwarz, sie können flüssig und pechartig fest sein, wobei alle Zwischenstadien sich bilden können. Besonders häufig treten sie bei eintretender Kälte auf und schlagen sich dann dort nieder, wo entweder das Gas durch Rohrverengungen große Geschwindigkeiten erhält oder durch Krümmer seine Fließrichtung ändert. Da an denselben Stellen und unter ähnlichen Bedingungen sich das Naphthalin gleichzeitig abscheidet und diese auffälligen weißen Kristalle zuerst ins Auge fallen, hat man derartige Störungen vielfach auf das Schuldkonto des Naphthalins gebucht.

Es sind in der Hauptsache die festen Harze, die zu den geschilderten Schwierigkeiten führen. Ihre Bildung ist weitgehend geklärt<sup>3)</sup>. Der Stickstoff der Kohle kann sich unter besonderen Bedingungen mit dem ebenfalls in der Kohle vorhandenen Sauerstoff zu NO umsetzen. Bei undichten Heizzügen kann auch das in den Verbrennungsgasen<sup>4)</sup> der Ofenheizung stets vorhandene NO zum Destillationsgas gelangen. Dieselbe Ursache hat auch der NO-Gehalt des Wassergases aus Generatoren. Dieses Stickoxyd verbindet sich bei Anwesenheit von Luft sofort mit dem Sauerstoff dieser und bildet das braune Stickdioxyd NO<sub>2</sub>. Dieses letztere ist chemisch außerordentlich aktiv. Es bildet mit nahezu allen ungesättigten Gasen (z. B. Inden, Zyklopentadien), mit denen es in Berührung kommt, Verbindungen. Dabei werden mehrere Moleküle dieser Verbindungen untereinander verkettet und bilden flüs-

<sup>1)</sup> K. Bunte, GWF 77 (1934), S. 81; daselbst weitere Literatur.

<sup>2)</sup> Ward, Jordan, F. Fulweiler, Ind. Eng. Chem. 34 (1932), 669/1238. — F. Fulweiler, Gas Age-Record 70 (1932), S. 453.

<sup>3)</sup> H. Holling, Gas-Journal 216 (1936), S. 459 (Nr. 3834, 88. Jahr).

<sup>4)</sup> P. Schläpfer, GWF 80 (1937), S. 496.

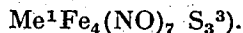
sige bzw. feste Stoffe, eben die Harze. Außerdem hat das Stickoxyd noch die Eigenschaft, Sauerstoff zu übertragen. Dadurch werden bereits vorgebildete Harze oxydiert und aus einfacheren flüssigen Harzen andere aufgebaut, die nunmehr fest sind. Das frei gewordene Stickoxyd nimmt wieder neuen Sauerstoff auf, um sich entweder direkt in eine Molekülverbindung einzulagern oder aber von neuem den aufgenommenen Sauerstoff zum Aufbau höherer Verbindungen abzugeben.

Diese Vorgänge spielen sich alle in der Gasphase ab. Die Zeitdauer der Bildung der Harze ist meist sehr lang. Beschleunigend wirkt Wasserarmut des Gases. So konnte nach Inbetriebnahme einer Gastrocknung beobachtet werden, daß die Störungen im Leitungsnetz und in den Verbrauchsapparaten um das 20—30fache anstiegen. Damit erklärt sich auch die Häufung der Harzverstopfungen in der kälteren Jahreszeit. Die Feuchtigkeit wird dann durch den Aufenthalt des Gases in den Behältern geringer. Das Gas erfährt dabei eine natürliche Trocknung.

Da die Harze sauer reagieren, werden Metallteile, die mit diesen Nitroverbindungen in Berührung kommen, angegriffen. Aber auch die Leder von trockenen Gasmessern<sup>1)</sup> leiden stark durch den Angriff der sauren Harze. Die Schäden, die insgesamt durch nasses und harzhaltiges Gas eintreten, können bis etwa RM. 2.—/1000 m<sup>3</sup> Gas betragen.

Es ist verständlich, daß nach dem oben Gesagten die Forderung nach Trocknung des Stadtgases nur durchgeführt werden kann, wenn es gelingt, die Harzbildner unschädlich zu machen. Zwei Wege scheinen begehbar, nämlich die Freihaltung des Gases vom Sauerstoff und die Entfernung des Stickoxydes. Wegen der bei der Schwefelreinigung geschilderten Vorteile der Masseregenerierung im Kasten bei Anwesenheit von etwa 2 bis 2,5% Luft wird der zweite Vorschlag, wenn er durchführbar ist, vorzuziehen sein.

Die bereits genannten amerikanischen Arbeiten haben ergeben, daß sich Metallsulfide<sup>2)</sup> zur Herausnahme des Stickoxydes eignen. Wahrscheinlich bilden sich dabei sehr labile Komplexverbindungen nach Art der Roussinschen Salze mit folgender ungefährender Zusammensetzung:



Kommen diese unter normalen Bedingungen mit Luft in Berührung oder werden sie auf ca. 50° erwärmt, so zerfallen sie wieder unter Bildung von Stickoxyd. Es gelingt demnach, das Stickoxyd in eisensulfidhaltiger Luxmasse aus dem Gas zu entfernen, wenn kein Sauerstoff zugegen ist. Dies wird dadurch erreicht, daß das Gas vor der Zugabe der Luft durch einen Vorreiniger geleitet wird, der mit künstlicher

<sup>1)</sup> Zwieg u. Kossendey, GWF 80 (1937), S. 582.

<sup>2)</sup> Amerikanisches Patent Nr. 1976704.

<sup>3)</sup> K. Bunte, H. Brückner u. A. Haas, GWF 78 (1935), S. 754. — A. Guyer u. R. Weber, Brennstoffchemie 14 (1933), S. 405.

Masse (Lux- oder Lautamasse) gefüllt ist. Dadurch gelingt eine Stickoxydentfernung bis zu über 90%. Im Gegensatz zur Schwefelreinigung sind jedoch diese NO-Reinigungsmassen nur unter Verwendung gewisser Zusätze und bei Einhaltung einer besonderen Betriebsführung regenerierfähig<sup>1)</sup>. Erst durch diese neue Art der NO-Reinigung ist es gelungen, die Harzbildung wirtschaftlich zu bekämpfen. Die Entnahme des Stickoxyds nach diesem Verfahren gelingt bis zu über 97%. Nach Einführung der NO-Reinigung sind die Störungen, die bei getrocknetem Gas beobachtet werden konnten, auf weniger als 1% zurückgegangen. Dabei sind nicht nur die gefürchteten Verlegungen und Verstopfungen völlig beseitigt, sondern auch die Schäden an Reglern, Gasmessern und Verbrauchsapparaten auf den normalen Verschleiß zurückgeführt worden. Die Entfernung des Stickoxydes bringt daher nicht nur werkwirtschaftliche, sondern auch volkswirtschaftliche Vorteile, da Eisen und Metall der Rohre und Gasapparate eine längere Gebrauchsdauer erhalten. Es sei hier noch bemerkt, daß bei der Benzolgewinnung nach dem Aktivkohleverfahren die vorhergehende Entfernung des Stickoxydes von günstigem Einfluß auf die Gebrauchsdauer der Kohle sein wird. Die Kosten der Stickoxydreinigung und Gastrocknung betragen etwa RM. —.40 bis RM. —.70 je 1000 m<sup>3</sup> Gas, je nach Größe der Anlagen. Der erstgenannte Wert bezieht sich auf eine Gasmenge von 350 000 m<sup>3</sup> Tageserzeugung.

<sup>1)</sup> Feld und Pintsch übernehmen die Ausführung derartiger Anlagen.