

Die Überführung von Schwefelwasserstoff in Schwefel mittels aktiver Kohle — ein neuer Weg zur Schwefelgewinnung und Gasreinigung.

Von Dr. A. ENGELHARDT, Wiesdorf/Niederrhein.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Stuttgart 1921 in der Fachgruppe für Brennstoffchemie.)

(Eingeg. 25./5. 1921.)

Die Gewinnung von Schwefel — als Nebenprodukt technisch bedeutender Prozesse — erfolgt in Deutschland bei der Verwertung der Rückstände der Leblanc-Sodafabrikation und der Gewinnung von Bariumcarbonat aus Schwefelbarium. Die Notwendigkeit, die deutsche Schwefelproduktion während des Krieges zu erhöhen, hat dann dazu geführt, als selbständige Fabrikation in großem Umfange aus Gips Schwefel zu erzeugen. Bei diesem Verfahren wird Gips in Schwefelcalcium übergeführt und daraus mit Kohlensäure oder Magnesiumchlorid Schwefelwasserstoff erzeugt, welcher in dem mit Bauxit als Kontaktmasse ausgesetzten Clausofen zu Schwefel verbrannt wird. Diese Oxydation im Sinne der Gleichung $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ verläuft bei den in Betracht kommenden Temperaturen — dunkle Rotglut — nicht einheitlich. Einerseits wirkt ein Teil des Reaktionswassers auf den Schwefeldampf ein unter Rückbildung von Schwefelwasserstoff und andererseits verbrennt ein Teil des Schwefels zu Schwefeldioxyd. So kommt es, daß mit den Abgasen des Clausofens noch erhebliche Mengen Schwefel in die Luft gehen.

Ebenso bedeutend wie diese Schwefelmengen, welche als Nebenprodukt der vorgenannten anorganischen Prozesse anfallen, sind diejenigen, welche uns in den Kohledestillationsgasen zur Verfügung stehen. Hier handelt es sich aber meist um noch geringere Schwefelwasserstoffkonzentrationen als in den Abgasen der Clausöfen; 8—10 g für 1 cbm im Kokereigas und etwa 3 g für 1 cbm im Generatorgas können als Norm betrachtet werden. Mit so verdünnten Gasen wirtschaftlich zu arbeiten, ist immer eine schwierige Aufgabe, namentlich aber dann, wenn es sich um ein so geringwertiges Produkt wie Schwefel handelt. So ist es erklärlich, daß das Raseneisenerzverfahren und seine Abarten (Laming, Lux), welche seit langem und bisher allein technisch erfolgreich durchgeführt werden, weniger die Schwefelgewinnung als die Gasreinigung zum Ziele haben. Ihre Anwendung verursacht erhebliche Betriebskosten, die durch den Erlös aus der ausgebrachten Reinigungsmasse auch nicht annähernd gedeckt werden. So rechnet man heute z. B. in der Gasindustrie mit Reinigungskosten von 5—10 Pfg. für 1 cbm Gas. Auf diese ungünstigen Umstände ist es zurückzuführen, daß die Gasreinigung nur da Eingang gefunden hat, wo man unbedingt schwefelfreie Destillationsgase braucht (Leuchtgas).

Neben dieser sogenannten trockenen Gasreinigung hat man im letzten Jahrzehnt eine große Zahl Gas-Waschprozesse vorgeschlagen, von denen die auf Ammoniumsulfat arbeitenden Verfahren von Burkheiser und Feld in der Technik die meiste Beachtung gefunden haben. Aber die Organisation der Kohledestillationsbetriebe läßt bisher nur einfache chemische Verfahren zu; die vorgenannten erwiesen sich als zu kompliziert, auch zeigte sich ein starker Verschleiß des Apparatematerials, so daß sie nirgends dauernden Eingang gefunden haben. Das Kalkmilch-Waschverfahren (Poetter), die Gasreinigung mit Sodalösungen (Terwelp, D.R.P. 300035), die Gaswäsche mit alkalischen Ferrisalzlösungen (Burschell, D.R.P. 170134) oder Kupfersalzen (Strache, Muhlert, von der Forst, D.R.P. 144004, 286374) haben ebenfalls zu keinem technischen Erfolg geführt. Sie dürften sowohl große Apparaturen als auch erheblichen Kraft- und Dampfverbrauch erfordern. Bei dem neuerdings wieder aufgetauchten Vorschlag¹⁾, den Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd zu Schwefel zu oxydieren, wird übersehen, daß diese Reaktion einen zu trägen Verlauf nimmt, der sich bei den vorliegenden geringen Schwefelwasserstoffkonzentrationen besonders störend bemerkbar machen würde.

So war im wesentlichen der Stand des Gasreinigungsproblems, als während des Krieges die Verfahren der Kohledestillation und Vergasung von besonderer wärmetechnischer und chemischer Bedeutung wurden. Einerseits galt es, die Kokereiüberschußgase besser auszunutzen als durch Verbrennung unter dem Dampfkessel; für den Betrieb von Gasmaschinen als Ersatz (Verfahren von Hoesch) oder Zusatz (Verfahren der Dortmunder Union) bei der Generatorgasfeuerung der Martinöfen bekamen sie Wert. Andererseits schritt man in der chemischen Industrie zu weitgehender chemischer Gasverwertung; insbesondere verlangte die Wasserstoffherzeugung für den Bedarf katalytischer Prozesse — z. B. die Hydrierung von Kohlenwasserstoffen (Naphthalin) — große Mengen gereinigtes Wassergas. Eine rationelle Ausnutzung der Gase auf diesen Gebieten verlangte ein möglichst weitgehendes Ausmerzen aller Schwefelverbindungen, da sonst die Maschinen bald ruiniert, der Stahl minderwertig und die Katalysatoren vergiftet werden.

Diese und ähnliche Gesichtspunkte veranlaßten mich, im Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen bei Köln am Rhein die verschiedenen Gasreinigungsverfahren zu prüfen. Die vom Standpunkt der chemischen Technik wohl verständliche Hoffnung, mit einem der üblichen eleganten Waschverfahren das Gas reinigen zu können, wurde leider getäuscht. Hingegen führte unerwarteterweise eine trockene Arbeitsweise zum Ziel, welche in Verbindung mit anderen gastechnischen Versuchen zuerst im Frühjahr 1917 von mir angewandt wurde, nämlich die Überführung des Schwefelwasserstoffs in Schwefel mittels aktiver Kohle²⁾.

Die aktive Kohle wird aus Holz durch trockene Destillation bei Gegenwart von Salzen, insbesondere den Chloriden des Ammoniums, Zinks, Aluminiums und Eisens oder Behandeln mit Wasserdampf bei etwa 1000° erhalten. Sie ist ein von zahllosen kapillaren Kanälen durchzogenes Produkt und wird als Pulver oder in gleichmäßig feinkörniger Form — etwa Graupengröße — in den Handel gebracht. Gute Entfärbungskraft und hohe Absorptionsfähigkeit für Gase und Dämpfe zeichnen sie aus. Namentlich die letzte Eigenschaft dürfte ihr ein großes Arbeitsfeld in der Technik erschließen bei der Wiedergewinnung von Lösungsmitteln³⁾ aus Luft, oder der Abscheidung von Dämpfen aus Gasen, z. B. der Benzolgewinnung aus Kohledestillationsgasen⁴⁾.

Die thermischen Erscheinungen, welche bei der Absorption von Gasen oder Dämpfen durch aktive Kohle auftreten, sind ähnliche wie bei ihrer Kompression. Die freiwerdende Absorptionswärme ist so groß, als wenn die Gase unter sehr hohe Drucke gebracht würden.

Auch dem Schwefelwasserstoff gegenüber besitzt die aktive Kohle ein relativ großes Absorptionsvermögen; so vermag sie z. B. aus einem 6 g Schwefelwasserstoff in 1 cbm enthaltenden Gas, zwei Gewichtsprozent Schwefelwasserstoff (auf aktive Kohle bezogen) aufzunehmen. Diese Absorptionswirkung wird verstärkt, wenn man mit Kühlung und Kompression arbeitet. Aus solcher viel Schwefelwasserstoff enthaltenden Kohle läßt sich derselbe durch Erhitzen, zweckmäßig unter Mitwirkung von Wasserdampf und Vakuum, in einer konzentrierteren Form gewinnen, so daß man an seine technische Verwertung — etwa im Clausofen — denken könnte. Aber der so gewinnbare Schwefel ist ein so geringwertiges Produkt, daß er die hohen Spesen der soeben beschriebenen Arbeitsweise nicht tragen könnte, selbst wenn das Problem der Kompression schwefelwasserstoffhaltiger Gase befriedigend gelöst wäre.

Man mußte also danach streben, den Weg vom verdünnten Schwefelwasserstoff bis zum Schwefel einfacher und kürzer zu gestalten. Dieses Ziel läßt sich erreichen, wenn man die aktive Kohle nicht nur als Absorptionsmittel, sondern auch als Reaktionsträger benutzt.

Ein Versuch im Sinne dieser Überlegung besteht darin, daß man Schwefelwasserstoff mit Luft durch aktive Kohle leitet. Dann wird der Schwefelwasserstoff zu Schwefel oxydiert. Allerdings ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur und geringer Sauerstoffkonzentration nur unerheblich; sie steigt aber ganz wesentlich, wenn man mit Sauerstoff im Überschuß oder bei höheren Temperaturen arbeitet, ein Ergebnis, wie es auf Grund der Gesetze über Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten war. Da die Reaktion



exotherm verläuft, so tritt bei genügender Konzentration der Gase eine erhebliche Erwärmung des Reaktionsträgers, d. h. der aktiven Kohle, ein.

Liegt die Reaktionstemperatur tiefer als 114° — dem Schwefelschmelzpunkt — so scheidet sich der Schwefel sowohl in den feinen Kapillaren der Kohle als auch auf ihrer Außenoberfläche ab. Dabei vermag die Kohle ganz beträchtliche Mengen — 100% — und mehr von ihrem Eigengewicht — festzuhalten. Steigt die Reaktionstemperatur über den Schmelzpunkt, so schmilzt der abgeschiedene Schwefel zunächst zu gelben Tröpfchen zusammen, welche bei genügender Dünflüssigkeit von der Kohle abtropfen. Dieses tritt insbesondere deutlich sichtbar ein, wenn die Reaktionstemperatur 300° übersteigt, da dann die Flüchtigkeit des Schwefels mit Wasserdampf erheblich wird. Ein Teil des Schwefels wird dabei allerdings bereits von den Reaktionsabgasen in Dampfform fortgeführt.

Die intensive Sauerstoff übertragende Wirkung der Kohle gegenüber Schwefelwasserstoff läßt sich leicht durch einen kleinen Versuch zeigen. Leitet man durch eine zylindrische Schicht von 12 cm (3 g) aktiver Kohle ein konzentriertes Gemisch von 2 Mol. Schwefelwasserstoff und 1 Mol. Sauerstoff (als Luft) von oben nach unten in schnellem Tempo hindurch, so scheidet sich unter lebhafter Wärmeentwicklung Schwefel in der Kohle ab; mit steigender Temperatur schmilzt er und läuft flüssig aus dem Kohlefilterchen heraus (Fig. 1).

²⁾ D.R.P. 303862 und Zusatzpatente.

³⁾ Kunststoffe 1920, S. 195.

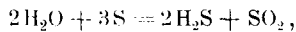
⁴⁾ Journal für Gasbeleuchtung 1921, S. 205.

Zu diesem Zwecke bestimmt man die Ordinaten y_A und y_B und die Abszissen x_A und x_B zweier Punkte (z. B. A und B der Kurve II) der gleichmäßig ansteigenden Kurvenzone in g Kohle oder cbm Gas. Es ist dann, wenn man den Schwefelgehalt in 1 cbm Gas in g mit S bezeichnet, der erreichbare Schwefelgehalt der Kohle in Prozenten

$$100 (x_B - x_A) S \\ y_B - y_A + (x_B - x_A) S$$

Wie schon oben betont wurde, geht ein Teil des Ammoniaks bei der Schwefelwasserstoffoxydation mit dem Schwefel Verbindungen ein. Hauptsächlich bilden sich dabei Ammoniumsulfat und Thiosulfat; auch wird Cyanwasserstoff in Rhodanammonium übergeführt. Diese Reaktionen finden namentlich bei starkem Ammoniakgehalt des Gases statt; so wurden z. B. bei einem Versuch mit 2 g Ammoniak/1 cbm Gas etwa 2% des gesamten Gasschwefels in Salze umgewandelt. Die Schwefelansuberte wird also durch diese Nebenreaktionen ein wenig beeinträchtigt.

Die Isolierung des Schwefels aus der mit Schwefel beladenen Kohle kann in mannigfaltiger Art erfolgen. Durch Ausblasen mit überhitztem Wasserdampf oder heißen Gasen, z. B. Verbrennungsgasen, läßt sich der Schwefel ausschmelzen. Bei den für diese Arbeitsweise erforderlichen Temperaturen (über 200°) tritt aber bereits in geringem Umfange eine Reaktion ein zwischen Schwefel und Wasserdampf im Sinne der Gleichung



so daß übelriechende Abgase und Kondenswässer entstehen.

Ein anderer Weg besteht darin, daß man den Schwefel durch direktes Erhitzen aus der Kohle destilliert. Da die Kohle ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so würde man bei dieser Arbeitsweise die Kohle bewegen, also z. B. im Drehofen erhitzen müssen. Nun ist die Kohle in der Stückform, in welcher sie angewandt wird, zwar gegen Zerreibung relativ widerstandsfähig, aber immerhin dürfte eine solche Arbeitsweise doch viel unbrauchbaren Kohlenstaub ergeben.

Als beste Methode, den Schwefel aus der Kohle zu isolieren, hat sich bisher die Extraktion erwiesen. Es kommen hier verschiedene Lösungsmittel in Betracht. Man arbeitet dabei so, daß man den Schwefel in der Wärme aus der Kohle herauslöst und das an der Kohle haftenbleibende Lösungsmittel durch Ausdampfen entfernt. Hier ergibt Schwefelkohlenstoff bei seinem ausgezeichneten Lösungsvermögen für Schwefel zwar sehr gute Resultate; er dürfte aber wegen seiner Feuergefährlichkeit für die Technik nicht zu empfehlen sein. Teeröle (Creosotöle) lösen zwar den Schwefel aus der Kohle gut heraus, sind aber durch Ausdampfen aus der Kohle nur schwierig zu entfernen, da sie mit Wasserdampf schwer flüchtig sind. Als besonders brauchbar haben sich chlorierte Kohlenwasserstoffe erwiesen, z. B. Mono- und Dichlorbenzol. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur nur 4—5%, bei 100° aber 40—50% Schwefel lösen. Man kann also so arbeiten, daß man aus der von der geschwefelten Kohle ablaufenden heißen Schwefellösung den Schwefel kristallisieren läßt und die Mutterlauge ohne Destillation wieder für weitere Schwefelextraktionen verwendet.

Es ist auch möglich, den Schwefel aus der Kohle durch vorsichtiges Abrösten als Schwefeldioxyd zu gewinnen. Allerdings gerät dabei die Kohle leicht in Brand, da ihre Entzündungstemperatur bei normaler Sauerstoffkonzentration bereits bei etwa 150° liegt.

Bei dem vorstehend beschriebenen Extraktionsverfahren erhält man den Schwefel kristallisiert oder körnig in handelsfähiger Form. Da die Kohle, wie schon oben betont, von äußerst feinen, kapillaren Kanälen durchzogen ist, so ist es erklärlich, daß durch Lösungsmittel der Schwefel nicht absolut restlos extrahiert werden kann. In der Regel bleibt in der Kohle bei der ersten Regeneration ein Rückstand von 5—6% Schwefel, welcher aber bei wiederholter Schwefelung der Kohle nicht zunimmt und auch ihre Aktivität nicht beeinflusst.

Die Frage, wie die Regeneration der Kohle zweckmäßig ausgeführt wird, kann nur auf Grund der lokalen gastechnischen Verhältnisse entschieden werden. Wendet man, wie vorhin ausgeführt, Chlorbenzol an, so ist daneben noch eine periodische Wäsche der aktiven Kohle mit Wasser erforderlich, um die bei der Schwefelung sich abscheidenden Ammoniumsalze zu entfernen. Auch muß man mit den in allen Destillationsgasen enthaltenen teerigen Produkten rechnen, solange das Problem der restlosen Teerabscheidung von den Gasingenieuren noch nicht gelöst ist. Es ist klar, daß in großem Umfange auftretende teerige Abscheidungen die Aktivität der Kohle ungünstig beeinflussen können, so daß es von Vorteil ist, daß bei jeder Extraktion mit den obengenannten Lösungsmitteln der Teer wieder herausgewaschen wird. Die Praxis hat ergeben, daß Verschmierung des auskristallisierenden Schwefels durch Teer nicht eintritt.

Die vorstehend in erster Linie für die Schwefelabscheidung aus Kohledestillationsgasen gemachten Ausführungen lassen sich sinngemäß überall da anwenden, wo Schwefelwasserstoff in geringer Konzentration oder als lästiges Abgas auftritt, also beim Clausprozeß, bei Schwefelschmelzen usw. Es würde chemisch-wissenschaftlich nichts Neues bieten, und deshalb reizlos sein, die in diesen wirtschaftlich unbedeutenden Fällen zweckmäßigste Arbeitsweise hier näher zu beschreiben. Für die uns besonders interessierende Frage der Gasreinigung dürfte sich der folgende Arbeitsgang empfehlen.

Die Rohgase werden gekühlt, der Teer abgeschieden und das Ammoniak bis auf den für die Entschwefelung erforderlichen Prozent-

satz entfernt. Dann mischt man das gekühlte, in den Naphthalinwäschern vom Naphthalin befreite Gas mit der für die Oxydation erforderlichen Luftmenge und läßt es durch eine Schicht aktive Kohle hindurchgehen. Querschnitt und Höhe dieser Kohleschicht sind von dem Gehalt des Gases an Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und Ammoniak und der Gasmenge abhängig und können mit Hilfe des durch einen Probeversuch ermittelten Schwefelungsdiagramms (s. oben) bestimmt werden. Die Höhe der Kohleschicht richtet sich ferner nach dem zulässigen Druckverlust, welcher z. B. bei einer Gasgeschwindigkeit von 166 mm / 1 Sek. etwa 150 mm Wassersäule für 100 cm Schichthöhe beträgt. Die Reaktionstemperatur richtet sich nach dem Schwefelwasserstoffgehalt des Gases; sie dürfte bei 10 g Schwefelwasserstoff für 1 cbm Gas etwa bis auf 60° steigen. Beim Austritt aus der Kohleschicht ist das Gas schwefelfrei; es wird gekühlt und von seinem geringen Ammoniakrestgehalt durch Waschen mit Wasser oder Schwefelsäure befreit. Damit ist dann die Aufbereitung der Generatorgase abgeschlossen, während bei Kohledestillationsgasen noch die Abscheidung der Kohlenwasserstoffdämpfe (Leichtöle, Benzine) — sinngemäß mittels aktiver Kohle nach dem Bayerverfahren — erforderlich ist.

Ist die Kohleschicht mit Schwefel gesättigt, so wird das Gas auf ein zweites Filter umgeschaltet und aus dem ersten der Schwefel durch ein Lösungsmittel ausgezogen, bis der Ablauf beim Abkühlen keinen Schwefel mehr abscheidet. Dann dämpft man das an dem Kohlefilter haftende Lösungsmittel durch einen Kühler in einen Abscheider und bläst das heiße Filter kalt, zweckmäßig mit schwefelfreiem Gas. Darauf kann die regenerierte Kohleschicht wieder im Gasreinigungsprozeß benutzt werden.

Die Isolierung des Schwefels aus dem Lösungsmittel richtet sich nach dessen Eigenschaften. Bei Anwendung von Chlorbenzol trennt man die Mutterlauge von den an den Gefäßwandungen festsetzenden Schwefelkristallen und treibt das den Kristallen dann noch anhaftende Chlorbenzol mit Wasserdampf ab. Aus dem zurückbleibenden wässrigen Schwefelkristallbrei isoliert man den Schwefel durch Abnutschen und Trocknen.

Gegenüber den üblichen Gasreinigungsverfahren hat das vorstehend beschriebene den Vorteil, daß es nicht die Bewegung großer Massen — sei es staubförmig oder flüssig — erfordert. Berücksichtigt man ferner die große Reaktionsgeschwindigkeit des Entschwefelungsprozesses, so ist augenscheinlich, daß die erforderlichen Apparate raumsparend und der Aufwand an Arbeitsenergien gering sind. Chemisch ist die Arbeitsweise genau so einfach wie beim Raseneisenerzverfahren, so daß sich eine dauernde wissenschaftliche Überwachung erübrigt. Somit ergibt sich hinsichtlich der Anlagekosten und Betriebskosten in der wirtschaftlichen Bilanz des Verfahrens ein erfreulicher Fortschritt gegenüber anderen Arbeitsmethoden. Es dürfte Aussicht vorhanden sein, nach weiterer technischer Ausgestaltung des Prozesses bei seiner Erprobung im Dauerbetrieb — bisher liegen nur kurzfristige Betriebserfahrungen vor — der Gastechnik in Kürze ein brauchbares Gasreinigungsverfahren mit aktiver Kohle zur Verfügung stellen zu können. [A. 106.]

Imprägnierzylinder für Holzmasten und Schwellen.

Von Prof. Dr.-Ing. A. KLEINLOGEL-Darmstadt.

(Eingeg. 9. 6. 1921.)

In Nr. 19 (1921) dieser Zeitschrift sind die Gründe dargelegt worden, welche zu dem Verfahren von Wolmann zur Imprägnierung von Holzmasten in sogenannten Imprägnierzylindern geführt haben.

In Anbetracht meiner langjährigen Erfahrungen als Betonfachmann, sei es mir gestattet, zu dieser Angelegenheit, namentlich hinsichtlich einer etwaigen billigeren Herstellung solcher Imprägnierzylinder, ebenfalls einige Worte beizutragen. Ich gehe dabei unter anderem auch von denjenigen konstruktiven und praktischen Erfahrungen aus, welche ich bei dem Entwurf und bei der Herstellung von Rohrleitungen mit hohem Innendruck, von Drehrohröfen aus Eisenbeton für die Zementindustrie, sowie von sogenannten Kesselwagen aus Eisenbeton für die Eisenbahnverwaltung gewonnen habe. Die Aufnahme eines Innendruckes von 7—8 Atm. begegnet an sich nicht den geringsten Schwierigkeiten. Es steht hier vielmehr hauptsächlich die Frage im Vordergrund, wie solche Kessel gegen die Einflüsse der Sublimat- und Kupfervitriollösungen auf die Dauer widerstandsfähig zu machen sind.

Bei Gelegenheit eines diesbezüglichen Falles ließ ich mir durch die Firma Friedrich Rößler, Fabrik säurefester Produkte, Bensheim a. d. B. einen Vorschlag für die Innenauskleidung eines Aufbewahrungsbehälters für 7% Quecksilbersublimatlösung ausarbeiten. Auf meine Veranlassung stellte die genannte Firma in ihrem Laboratorium eingehende, den betreffenden Betriebsverhältnissen möglichst angepaßte Versuche an, und ich kann somit über ein immerhin reichhaltiges Material berichten.

Die wochenlangen Versuche, bei denen ich zum größeren Teil selbst mitwirkte, führten zu dem Ergebnis, daß Imprägnierzylinder aus ungeschütztem Eisenbeton, d. h. ohne säurefeste Auskleidung, den Anforderungen, welche die Sublimatlösungen an die Wandungen stellen, auf die Dauer nicht gewachsen sind. Es hat sich gezeigt, daß Quecksilbersublimatlösung möge dieselbe stark- oder schwachprozentig kalt oder heiß sein — metallisches Eisen in ganz kurzer Zeit zersetzt