

2169-19
30/4.03

Bamag-Meguin
Aktiengesellschaft

A b s c h r i f t

190000115

Gasentschwefelung auf F-Kohle-Basis Scholven III.

Beschreibung der Anlage

für eine Leistung von

*von
P. Friederice*

I.G. FARBENINDUSTRIE
AKTIENGESELLSCHAFT
LUDWIGSHAFEN a. R.
145

68 000 m³/h (15°C 735 mm Hg) Nullwassergas mit 4-4,5 g H₂S/m³ und
17 000 m³/h (" " " ") Restwassergas mit 3-3,5 g H₂S/m³
(Staubgehalt und teerige Bestandteile je etwa 10 mg/m³)

Geforderte Endreinheit der Gase nicht mehr als 2 mg Schwefelwasserstoff je m³.

Das Verfahren ist kurz folgendes:

Das schwefelwasserstoffhaltige Gas, das zunächst in Koksfiltern oder elektrisch praktisch vollkommen von Teer und Staub bis herab auf 1 mg/m³ befreit werden muss, wird nach Zusatz von geringen Mengen von Luft und Ammoniak durch ein z.T. mit F-Kohle gefülltes Absorptionsgefäß (Schwefelfilter) geleitet. Hierbei wird der Schwefelwasserstoff des Gases durch katalytische Wirkung der F-Kohle in Verbindung mit dem Sauerstoff der dem Gase zugesetzten Luft zu elementarem Schwefel oxydiert, der in der Kohle zurückgehalten wird. Nach Sättigung der Kohle mit Schwefel, d.h. sobald sich Spuren von Schwefelwasserstoff in dem Abgase des Absorptionsgefäßes zeigen, wird der Gasstrom auf ein anderes Gefäß umgeschaltet und die gesättigte Kohle wird regeneriert.

Hierbei wird die Kohle zuerst mit warmem und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, um den grössten Teil der in der Kohle nebenher gebildeten Salze herauszulösen. Dann wird die Kohle bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt mit Ammoniumsulfidlösung ausgezogen, wobei der Schwefel als Polysulfid in Lösung geht. Die nach beendetem Ausziehen an der Kohle noch haftende Ammonium-Sulfidlösung wird durch Ausdampfen entfernt. Die Regeneration der Kohle ist dann beendet und sie kann sofort wieder für weiteres Gasentschwefeln benutzt werden. Kondensat und Abdämpfe, ein Gemisch von Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Ammoniak, mit den vorher beim Auswaschen der Kohle mit warmem und kaltem Wasser noch nicht gelösten Salzen gehen über einen Kühler zu einer Vorlage. Das Kondensat wird nach Zumischung von Natriumsulfhydratlauge und Chlorkalciumlösung in einem Kocher verkocht.

190000116

Unten aus dem Kocher werden die Verunreinigungen als Schlamm abgezogen, während oben ein Gemisch von Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Ammoniak entweicht, das in einem weiteren Kühler zu Reinsulfid sulfidlage kondensiert und dem Tank für Reinsulfid zugeführt wird.

Ist die Lauge eines Sulfid tanks nach dem Ausziehen mehrerer Absorptionsgefäße vollständig mit Schwefel angereichert, so wird die entstandene Polysulfidlösung von oben her in fein verteiltem Zustande einer Kochkolonne zugeführt, die unter einem Druck von 1,7 atü arbeitet, und in die von unten her Dampf eingeleitet wird. Die Temperatur wird hierbei auf etwa 130° gehalten, also über dem Schmelzpunkt des Schwefels. Die oben aus der Kolonne austretenden Dämpfe -Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Ammoniak - gehen über einen Kondensator und eine Vorlage als Reinsulfid zum Reinsulfid tank, während sich der Schwefel flüssig unten in der Kolonne ansammelt, zu einem Schwefelabscheidegefäß geht und von dort als Reinschwefel abgezogen wird.

Die allgemeine Anordnung der angebotenen Anlage ist auf der beiliegenden Zeichnung 3 E 28 4⁵1 dargestellt.

Teer- und Staubvorreinigung der Gase.

Die Vorreinigung und die anschliessende Entschwefelung des Null- und des Restwassergases erfolgt in getrennten Strömen, während das Regenerieren der Kohle und das Verkochen der Polysulfidlage für beide Gasströme in gemeinsamer Apparatur vorgenommen wird.

Die elektr. Reinigung ist von der Lurgi Apparatebau-Gesellschaft m.b.H., Frankfurt a/M., unmittelbar der Hydrierwerk Scholven A.-G. angeboten worden. Für die Reinigung durch Koksfilter sind auf der vorgenannten Zeichnung insgesamt 4 Kästen vorgesehen, und zwar 3 Kästen Nr. 1 für das Nullgas und 1 Kasten Nr. 2 für das Restgas. Diese Kästen sind von gleicher Grösse -Grundfläche je 12 x 4 m, Höhe je 4 m - sie bestehen je aus 3 zu einem gekuppelten Kasten zusammengegliederten oder geschweissten Einzelkisten mit je 8 auf Holzhorde gelagerten Filterschichten aus grobem Koks und darüber Flügkok. Alle Einzelkästen der 3 Nullgas-Koksfilter sind parallel an die Null-Rohgasleitung und die 3 Einzelkästen des Restgas-Koksfilters sind parallel an die Rest-Rohgasleitung angeschlossen. Jeder Einzelkasten kann für sich aus dem Gasstrom ausgeschaltet, gereinigt bzw. mit neuem Koks beschickt werden. Die Abschaltung erfolgt durch Doppelplatten-Parallelschieber (Fabrikat Bopp & Reuther). Die Kästen stehen auf Betonsokeln und sind durch eine obere für Betoneindeckung vorgesehene

Bühne verbunden, die auf, an den Kastenwänden befestigten Konsolen ruht. Mit Hilfe des über der Anlage verfahrbaren Bockkranes Nr. 33 können die Deckel der Koksfilter bei dem jeweiligen Beschickungswechsel abgenommen und wieder aufgesetzt werden.

Entschwefelung der Gase.

Luft- und Ammoniakzusatz:

Zur Oxydierung des Schwefelwasserstoffes zu Schwefel beim Durchgang der Gase durch die F-Kohleschicht ist die Gegenwart von etwas Sauerstoff und zur Verkürzung der Reaktionszone, d.h. zur Verringerung der Kohleschichthöhe ein geringer Prozentsatz von Ammoniak erforderlich. Der Sauerstoff wird dem von Teer und Staub vorgereinigtem Gase vor seinem Eintritt in die Absorptionsgefäße in Form von Luft zugesetzt durch 2 Stück, je mit einem Elektromotor unmittelbar gekuppelte und in der Pause mit Nr.9 bezeichnete Hochdruckgebläse, wovon 1 Aggregat als Reserve dient. Betreffs des geringen Zusatzes von Ammoniak ist angenommen, dass dasselbe von einem auf der Werksanlage vorhandenen Ammoniakbehälter der von den Luftgebläsen angesaugten Luft beige-mischt wird.

Aufheizung der Gase.

Die Kohle wird nach dem jedesmaligen Ausdämpfen der Absorber (siehe später) nicht getrocknet. Um bei der Wiedereinbetriebnahme derselben Kondensatbildung zu vermeiden, muss das in die Absorber eintretende Gas, dessen Temperatur in den Grenzen zwischen 15 und 30°C liegt, um etwa 8°C aufgewärmt werden. Hierzu ist in jede Absorber-Eingangsleitung eine Heizkammer mit doppelter Dampfschlange und innerem Verdrängungszylinder, Nr. 10 in der Zeichnung, eingebaut.

F-Kohle-Absorber.

Das in den Staubreinigungs- oder Kokskästen bzw. auf elektr. Wege vorgereinigte, mit Luft und Ammoniak vermischte und in den Heizkammern vorgewärmte Gas wird nun, und zwar von oben nach unten durch die F-Kohleschicht der in der Pause mit Nr. 3 und 4 bezeichneten Absorptionsgefäße (Schwefelfilter) geleitet, und zwar sind 14 Stück Nr. 3 für das Null- und 4 Stück Nr.4 für das Restgas vorgesehen. Auch die Absorptionsgefäße sind unter sich alle von gleicher Größe (Zylinder- $\varnothing = 4,5\text{m}$), und entsprechen je einer Stundenleistung von 6 000, m³.

Die F-Kohle wird in den Filtern auf einem Rost von Schlitzblechen gelagert, auf den zunächst eine 8-10 cm starke Schicht aus Basaltschotter von 40 - 60 mm Körnung und darüber eine etwa 3 cm starke Kiesschicht von 3 - 10 mm Körnung aufgebracht ist. Mit dem Deckel der Absorptionsgefäße ist eine Berieselungsvorrichtung verbunden, um die F-Kohle bei der Regenerierung (siehe weiter hinten) mit warmem bzw. kaltem Wasser auswaschen, bzw. mit Ammoniumsulfidlauge ausziehen zu können.

Die 14 Gefäße Nr. 3 sind alle parallel an die als Ringleitung ausgebildete Zugangsleitung für das Nullgas und die 4 Gefäße Nr. 4 parallel an die Zugangsleitung für das Restgas angeschlossen, so dass für das Nullgas 2 Gefäße und für das Restgas 1 Gefäß als Reserve vorhanden sind. Jedes Schwefelfilter kann für sich aus dem Gasstrom ausgeschaltet, regeneriert und erforderlichenfalls neu mit F-Kohle beschickt werden. Die Abschaltung aus dem Gasstrom erfolgt wie bei den Koksfiltern durch Doppelplatten-Parallelschieber (Fabrikat Bopp & Reuther). Die Gefäße stehen auf einer 5½ m hohen Eisenbetonkonstruktion über Flur und sind durch eine obere Bühne in Betonkonstruktion etwa 1 m unter Oberkante der Deckel verbunden. Die äusseren Stützenreihen der Betonkonstruktion dienen gleichzeitig als Stützen für die Kranfahrbahn des über der Gesamtanlage verfahrbaren Bockkranes Nr. 33. Mittels dieses Kranes können die Deckel der Absorptionsgefäße bei etwaigem Kohlewechsel abgenommen und wieder aufgesetzt werden.

Regenerierung der F-Kohle.

Auswaschen der Kohle mit warmem und kaltem Wasser.

Zum Auswaschen der mit Schwefel angereicherten Kohle mit warmem Wasser von 50°C ist ein Warmwasser-Hochbehälter für 20m³ Inhalt mit Heizvorrichtung, in der Zeichnung als Nr. 11 vermerkt, vorgesehen. Das Nachspülen mit kaltem Wasser erfolgt unmittelbar von der Frischwasserleitung aus. In der Kohle jedes Filters werden bis zu ihrer jedesmaligen Anreicherung mit Schwefel etwa 300 kg Salze gebildet. Hiervon gehen etwa jeweils 200 kg durch das Auswaschen mit warmem und kaltem Wasser in den Kanal, während die restlichen 100 kg bei der nachfolgenden Behandlung mit Ammoniumsulfidlauge bzw. beim Ausdämpfen der Kohle mit ausgebracht werden.

Ausziehen des Schwefels aus der Kohle.

Zur Speicherung der erforderlichen Ammoniumsulfidlauge dienen die 4 Tanks Nr. 5 -8 mit je etwa 50m^3 Inhalt. Die Kohle des zu regenerierenden Absorbers wird der Reihe nach mit der Lauge aus den 4 Tanks ausgezogen, wozu jedesmal mit Hilfe der beiden unmittelbar mit einem Elektromotor gekuppelten Laugepumpen Nr. 12, Leistung je $40\text{m}^3/\text{h}$, (eine Pumpe dient als Reserve) soviel Lauge über die Berieselungsvorrichtung in den Absorber gepumpt wird, dass die Kohle gerade überschwemmt ist. Die Lauge verbleibt jeweils etwa 1 Std. im Absorber, wobei das Sulfid lösend auf den Schwefel in der Kohle wirkt. Als Polysulfid fließt die Lauge dann in den zugehörigen Tank zurück. Entsprechend der Reihenfolge der Tanks reichert sich die Lauge in denselben verschieden stark mit Schwefel an. Der Tank, mit dem jeweils die Absorber zuerst ausgezogen werden, wird auch als erster mit Schwefel gesättigt sein, d.h. gesättigte Polysulfidlauge enthalten, während die Lauge des letzten Tanks so gut wie schwefelfrei bleiben wird. Bis zu ihrer Sättigung nimmt die Lauge etwa 200 kg Schwefel je m^3 auf.

Der Schwefelwasserstoff wird durch die F-Kohle praktisch restlos aus dem Gase entfernt; hierbei gehen etwa 99% des Schwefels als Polysulfid in die Lauge über und nur 1 % geht durch Sulfatbildung verloren.

Ausdämpfen der ausgelaugten F-Kohle.

Dauer der Ausdämpfung der Absorber jeweils etwa 8 Std. mit Satt-dampf von 100° . Hierbei wird die an der Kohle noch haftende Ammonium-Sulfidlauge ausgetrieben und die Abdämpfe gehen als Gemisch von Wasserdampf, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Kondensat mit den noch in der Kohle verbliebenen Salzen zu dem Röhrenkühler Nr. 13 und von dort als Kondensat zur Vorlage Nr. 14; Inhalt der Vorlage etwa 10m^3 . (Je Stunde fällt etwa 1m^3 Kondensat an, Kondensatmenge bei der 8-stündigen Ausdämpfung etwa 8m^3). Das anfallende Kondensat wird durch die zwei ebenfalls unmittelbar mit je einem Elektromotor gekuppelten Pumpen Nr. 15, von denen eine als Reserve dient, nach dem Kocher Nr. 16 gefördert. Auf dem Wege zum Kocher wird dem Kondensat aus dem Behälter Nr. 17 (Inhalt etwa 20m^3) Sulphydratlauge und aus dem Rührwerk Nr. 18 (Inhalt etwa 2m^3) Chlorkaliumlösung zugemischt. Die Zumischung dieser Lösung erfolgt durch 2 Stück, je durch Elektromotor unmittelbar angetriebene Pumpen Nr. 19, von denen 1 Pumpe wieder als Reserve dient

Das Gemisch von Kondensat, Sulphydratlauge und Chlorkalciumlösung wird in dem Kocher Nr. 16 (Inhalt etwa 12 m^3) verkocht, Die oben aus dem Spitzkocher entweichenden Reinammoniumsulfiddämpfe (in Form von Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Ammoniak) werden in dem Kühler Nr. 20 kondensiert; das Kondensat geht zur Vorlage Nr. 26 für Reinammoniumsulfid (Inhalt etwa 10 m^3) und wird von dort weiter zu einem der 4 Laugentanks 5 - 8 geleitet, der jeweils gerade Reinammoniumsulfidlauge enthält. Unten aus dem Kocher werden von Zeit zu Zeit die Verunreinigungen als Kalkschlamm abgezogen und zum Kanal geführt.

Regenerierung der angereicherten Ammonium-Polysulfidlauge und Gewinnung von Reinschwefel.

Ist die Lauge in einem der 4 Tanks Nr. 5 - 8 nach dem Ausziehen mehrerer Absorber vollständig mit Schwefel gesättigt, d.h. befindet sich in dem betreffenden Tank gesättigte Polysulfidlauge (etwa 200 kg Schwefel auf einen m^3 Lauge), so muss die Lauge regeneriert werden. Dies geschieht kontinuierlich. Mittels zweier, unmittelbar mit Elektromotor gekuppelten Pumpen Nr. 22, wovon 1 Pumpe wiederum als Reserve dient, wird die gesättigte Polysulfislauge zunächst in einen Hochbehälter Nr. 21 (Inhalt etwa 6 m^3) gefördert und von dort weiter durch 2 durch Elektromotor angetriebene Druckpumpen Nr. 24 (1 Aggregat wiederum als Reserve) von oben her in fein verteiltem Zustand den 3 Stück- 3-etagigen Kochkolonnen Nr. 23 zugeführt, von denen 1 Kolonne als Reserve dient. (Stündlicher Anfall von gesättigtem Polysulfid etwa $1,8 \text{ m}^3$ - stündliche Leistung einer Kochkolonne 1 m^3 Polysulfid). Die Kochkolonnen arbeiten unter einem Druck von 1,7 atü, die Temperatur wird durch von unten her in die Kolonne eingeleiteten Dampf auf etwa 130° gehalten, also auf einer über dem Schmelzpunkt des Schwefels liegenden Temperatur.

Die oben aus der Kochkolonne austretenden Dämpfe bestehend aus Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Ammoniak gehen zu den beiden Röhrenkühlern Nr. 25, von denen einer als Reserve dient, und von dort als Kondensat in Form von Rein-Ammoniumsulfidlauge zu der schon früher erwähnten Vorlage Nr. 26 für Reinsulfid und von dort weiter in einen der Laugetanks Nr. 5-8, der jeweils gerade Reinsulfid enthält. Die Röhrenkühler Nr. 25 sind mit einem Zwischenstück

mit Berieselungseinrichtung versehen. Hierdurch wird ermöglicht, dass die oben im Kühler in das Zwischenstück eintretenden Dämpfe mit Reinsulfid aus der Vorlage Nr. 26 berieselt werden. Die Förderung der Reinsulfidlauge aus der Vorlage nach der Berieselungseinrichtung erfolgt durch 2 Pumpen Nr. 27 (Antrieb durch Elektromotor - 1 Pumpe als Reserve). Unten in den Kolonnen Nr. 23 sammelt sich in flüssiger Form der Schwefel an, der dann nach dem Schwefel-Abscheidegefäß Nr. 28 gelangt. Von dort wird er weiter nach dem Behälter, für flüssigen Schwefel, Nr. 29 in der Zeichnung, geleitet und gelangt mittels der Dampfpumpe Nr. 30 nach dem Schwefellagerraum.

Transporteinrichtungen.

Über den Absorbern ist ein schon mehrfach erwähnter elektr. betriebener Bockkran mit Greiferhilfshubwerk und mit Auslager über die Kokskästen verfahrbar (Nr. 33 in der Zeichnung), durch den die Deckel der Absorber und der Kokskästen aufgelegt und abgenommen werden und die Absorber und Kokskästen beschickt und entladen werden können.

Für die Verladung des Schwefels vom Schwefellagerraum in den Eisenbahnwagen ist ein Kübelförderer, Nr. 31 in der Zeichnung, vorgesehen.

Die Zerkleinerung des Schwefels im Lagerraum zu versandfähigen Blöcken kann durch Lufthammer und der Transport dieser Blöcke im Lagerraum zum Kübelförderer durch Kippwagen erfolgen.

Sicherung der Anlage durch Schutzgas (Stickstoff).

Es ist die Möglichkeit vorgesehen, bei Inbetriebsetzung zunächst die Gesamtapparatur und später im Betriebe z.B. bei Regenerierung der Kohle die Laugebehälter Nr. 5 - 3 und die Absorber unter Schutzgas (Stickstoff) zu setzen. Diesem Zweck dienen 2 Stück unmittelbar durch Elektromotor angetriebene Gebläse, Nr. 32 in der Zeichnung), (1 Stück davon als Reserve), die den erforderlichen Stickstoff von einem auf der Werksanlage angenommenen Behälter entnehmen und unter dem benötigten Druck an die jeweiligen Bedarfsstellen fördern.

Bauliche Gestaltung der Anlage.

Die Unterstützungskonstruktion der Absorber, die gleichzeitig als Unterstützung der Kranfahrbahn dient, ermöglicht durch Ausfachung der Felder in Verbindung mit der auf Seite 4 erwähnten oberen Bähn

zwischen den Absorbern die Schaffung eines geschlossenen Raumes für die Absorberanlage. Da alsdann die Absorber, soweit sie unter der oberen Bühne liegen, und der grösste Teil der Leitungen mit den zugehörigen Armaturen im geschlossenen Raum untergebracht sind, ist nur noch die Isolierung des über der oberen Bühne gelegenen Teiles der Absorber einschliesslich der Deckel erforderlich.

Die zur Regenerierung der Kohle und Lauge und zur Gewinnung des Reinschwefels erforderliche Apparatur ist in einem besonderen Gebäude untergebracht.

Technische Abteilung Lu 10

Herrn Obering. Lampe

Herrn Dr. Friederici

TB/N-Imp.-Scholven 4.7.1939

Frie/Op.324

12. Juli 1939 lm

F-Kohle - Entschwefelung Scholven III.

Zu der Beschreibung obiger Anlage durch die Bamag möchten wir Ihnen die folgenden Richtigstellungen geben :

S. 1 ; letzte Zeile :

Es wird nicht das gesamte Kondensat verkocht, sondern man läßt das gebildete Ca CO₃ sich absetzen, zieht die überstehend klare Lösung ab und destilliert aus dem schlammigen Rückstand des Ammoniumsulfid ab.

S. 2, 2. Absatz :

Die Polysulfidlösung fließt in fingerdickem Strahl in die Kolonne ; es braucht keine feine Verteilung stattzufinden.

Der Schwefel sammelt sich nicht unten in der Kolonne an, sondern trennt sich im Abscheidegefäß aus der Emulsion mit der Salzlösung ab.

S. 3, 2. Absatz :

Es ist die Gegenwart einer Sauerstoffmenge notwendig, welche zur Oxydation des H₂S zu S ausreicht, gemäß der Gleichung : $2 H_2S + O_2 = 2 H_2O + S_2$. Ammoniak wirkt als Katalysator; ohne Ammoniakzusatz verläuft die Reaktion überhaupt nicht. Die Angaben über "Verkürzung der Reaktionszone" und "Verringerung der Kohleschichthöhe" sind falsch.

S. 6, 1. Absatz :

Entsprechend den Angaben von 3.1 abzuändern. Der im Kocher verbleibende Kalkschlamm wird nicht von Zeit zu Zeit, sondern nach jeder Ausfällung entfernt.

2. Absatz : Entsprechend S.2, 2.Abs. abzuändern.

S. 7, 1. Absatz :

In der Kolonne sammelt sich kein Schwefel an.

gez: Friederici
" Cloth