

3454 - 30/5.01 - 18.

K A S - A N L A G E
=====

BAU 5810

=====
Bericht über die konstruktive Entwicklung der
Schwefelgewinnungsanlage
=====

Oberhausen-Holten, den 29.7.44

TB Sohn./Sol

K A S - A N L A G E

BAU 5810

Bericht über die Konstruktion der
Schwefelgewinnungsanlage.

I N H A L T

	<u>S E I T E</u>
Einleitung	1
Konstruktive Entwicklung	4
Ausgeführte Konstruktion	11

<u>Anlagen:</u>	<u>ABBILDUNG</u>
Ursprüngliche Schwefelwasserstoffaufarbeitung im Clausofenprozeß	1
Ursprünglicher Vorschlag von Koppers	2
1. Entwurf Ruhrchemie	3
1. Vorschlag Koppers für Regenerativ-System	4
1. Vorschlag Ruhrchemie für " " "	5
2. Vorschlag Koppers für Regenerativ-System	6
Abhängigkeit der erforderlichen Wärmeaustausch- fläche von der Rohrteilung	7
Endgültige Ausführung - Entwurf Ruhrchemie	8

EINLEITUNG

Die Verarbeitung des in der Abtreibestation der KAS-Anlage anfallenden Schwefelwasserstoffgases geschieht auf Schwefel und Schwefelsäure.

Die für die Durchbildung dieser Verarbeitungsanlage erforderlichen verfahrenstechnischen Berechnungen und konstruktiven Arbeiten sind, soweit es die wesentlichsten Apparaturen betrifft, abgeschlossen. Die Konstruktion der Schwefelgewinnungsanlage mußten wir unter Zugrundelegung der Erfahrungen der Fa. Koppers eigener Entwicklung selbst gestalten. Es soll daher im folgenden ein Überblick über den Gang der konstruktiven Entwicklung des Verfahrens gegeben werden.

Ursprünglich war geplant, das Schwefelwasserstoffgas in einer Clausofen-Anlage zu verbrennen und das Restgas in einer Naßkatalyse nach Lurgi auf eine ca. 60%ige Schwefelsäure zu verarbeiten. Abb. 1. Bei der Durchführung der Planungsarbeiten und bei der Besichtigung der verschiedenen Anlagen ergaben sich jedoch Momente, die es geraten schienen ließen, einen anderen Weg der Verarbeitung zu suchen. Diese Gesichtspunkte waren folgende:

- 1) Die Besichtigung der verschiedenen Claus-Anlagen zeigte, wie abhängig die Reinheit des gewonnenen Schwefels von der Reinheit des verarbeiteten Gases ist. Waren geringere Mengen reaktionsfähiger Stickstoffverbindungen wie NH_3 - und Zyan -im-Gas, so bildeten sich hochschmelzende Polysulfidverbindungen, die sich sowohl im Verbrennungssofen als auch in den Clausöfen absetzen. Waren in den Schwefelwasserstoffgasen geringe Mengen flüchtiger organischer Verbindungen, so zeigte der gewonnene Schwefel sofort eine starke schmutzige braune Färbung. (Scholven, ASW Böhlen) Da die Abtriebgase der Zechenwasserentsäuerung zweifellos diese Bestandteile enthalten, mußte für unseren Fall deshalb von Haus aus eine Vorreinigung in Form einer Kaltwasserwäsche vorgesehen werden, die jedoch bei stoßweisem Anfall dieser Beimengungen auch nur diese Stöße dämpfen, den Durchschlag jedoch nicht ganz unterbinden würde, so dass zu befürchten war, dass die Reinheit des Schwefels nicht immer gewährleistet ist.
- 2) Bei den Kontaktanlagen nach dem Prinzip der nassen Katalyse bildet der Kondensator ein stetes Sorgenkind des Betriebes. Man kann nach den Angaben der Betriebsherren der von uns besichtigten Anlagen damit rechnen, dass in einer Anlage, in der 2 bis 3 Systeme arbeiten, praktisch dauernd ein Kondensator in Reparatur ist, so dass man ein Stück dieser teuren Apparate eigens zu diesem Zweck als Reserve beschaffen mußte.
- 3) Ein Vergleich des Umsetzungsgrades in den Apparaturen zeigte, dass hier zweifellos verfahrenstechnisch nicht die optimale Lösung gefunden war. Da Sauerstoff für den Betrieb der Clausanlage nicht verfügbar ist und das Schwefelwasserstoffgas nur etwa 32 %ig vorliegt, beträgt der Gesamtumsatz in der Clausanlage nur ca. 78 bis 86 %, je nach dem Ge-

halt des Restgases an Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd, der zwischen 3 und 4 % schwanken kann. Im Mittel ist anzunehmen, dass dieser Gehalt etwa 4 % beträgt und die Ausbeute damit ca. 82 %. Es ist nun zu berücksichtigen, dass von dem gebildeten Schwefel ein Teil ungewinnbar als Schwefeldampf oder in Form von mitgerissenen kleinen Tröpfchen mit dem Restgas ausgetragen wird, so dass man mit einer tatsächlichen Ausbeute von etwa 75 % des Einsatzes rechnen muß. Der Umsatz in den einzelnen Stufen des Verfahrens würde demnach etwa folgendermaßen liegen:

	% des H ₂ S-Einsatzes
S-Ausbringen durch Umsatz im Verbrennungssofen	
75 % vom Umsatz entspr. 0,75.75=	56,3
S-Ausbringen durch Umsatz im Clausofen I	
18 % vom Umsatz entspr. 0,18.75=	13,5
S-Ausbringen durch Umsatz im Clausofen II	
7 % vom Umsatz entspr. 0,07.75=	5,2
S-Ausbringen in Form 60 %-iger Schwefelsäure	
0,96.0,25.100=	24,0
S-Verlust in Form von SO ₂ und SO ₃	1,0
	<hr/>
	100,0

Es ist hier also so, dass der teuerste und empfindlichste Teil der Clausanlage den geringsten Leistungseffekt zeigt und dass durch diesen Effekt bedingte Umsatzsteigerung in der Schwefelerzeugung die Produktion hochwertiger 96 - 98 %iger Schwefelsäure in einer normalen Kontakanlage verhindert und dabei gleichseitig unter Anfall eines weniger wertvollen Produktes die zusätzlichen apparativen Schwierigkeiten der nassen-Katalyse bringt.

Um die dargelegten Nachteile auszuschließen, entschlossen wir uns, einen anderen Weg der Verarbeitung einzuschlagen.

Zunächst wollten wir eine Arbeitsweise der Schwefelerzeugung wählen, die uns mit Sicherheit ein Produkt von einwandfreier Beschaffenheit lieferte. Wir griffen deshalb auf ein von der Firma Koppers entwickeltes Verfahren zurück, das die Verbrennung des Gases zu Schwefel bei so hohen Temperaturen vorsieht, dass die Zerstörung der Stickstoffverbindungen und der schädlichen flüchtigen organischen Substanzen mit Sicherheit gewährleistet ist.

Sodann wollten wir die Umsetzung zu Schwefel nur soweit treiben, dass eine anschließende Verarbeitung des Gases in einer normalen Kontakanlage auf hochprozentige Schwefelsäure noch möglich ist.

Auf Grund der Angaben der Firma Koppers war anzunehmen, dass in den Verbrennungskammern bereits ein Umsatz von ca. 75 % erreicht werden kann, ohne dass ein Kontakessel nachgeschaltet werden muß. Diesem Umsatz würde gerade die höchstzulässige Aufarbeitung mit Rücksicht auf die nachgeschaltete Kontakanlage entsprechen.

Die hohe Erhitzung des Gases zum Zwecke der sicheren Zerstörung der reaktionsfähigen Stickstoffverbindungen gebot nun andererseits eine ausreichende Vorwärmung der Reaktionspartner, da das Zuführen von Heizgas neben anderen unerwünschten Begleitumständen zwangsläufig das Restgas verdünnt und damit eine Erschwerung der Bedingungen der Katalyse mit sich bringt. Damit war die Aufgabenstellung für die Schwefelwasserstoffverarbeitungsanlage vorgezeichnet. Die konstruktive Entwicklungsarbeit für die zu erstellende Betriebsapparatur mußte von uns in Zusammenarbeit mit der Firma Koppers noch geleistet werden, weil seitens der Firma Koppers lediglich die Versuchsergebnisse des Betriebes einer Kleinapparatur vorlagen und eine Übernahme eines Auftrags auf Erstellung der Apparatur durch die Firma Koppers aus besonderen Gründen von Koppers abgelehnt wurde.

Bei der Bearbeitung hat uns die Firma Koppers stets weitgehend beraten und ihrerseits umfangreiche Erprobungen bezüglich des Reaktionsablaufes bei der Erwärmung des Gases angestellt.

KONSTRUKTIVE ENTWICKLUNG.

Die von Koppers zur Verfügung gestellten Unterlagen bestanden in den Patentschriften, im Versuchsbericht über den Betrieb der Kleinapparatur auf der Zeche Erin sowie in mehreren Projektzeichnungen für eine Anlage auf den ASW Espenhain, Prinzip der Arbeitsweise siehe Abbildung 2.

Das Wesentliche der Apparatur, der Brenner, bestand aus einer Vielzahl von Röhren mit aufgesetzten keramischen Düsen, die unmittelbar unter einer Kontaktschicht enden und ein Zusammenreffen der Reaktionspartner Schwefelwasserstoff und Sauerstoff, erst unmittelbar an der Kontaktfläche bewirken sollten (Oberflächenverbrennung) Aus dem Versuchsbericht ging hervor, dass durch Anordnung der Kontaktsteine über den Brennerrohren der Umsatz auf maximal 82 % gestiegen ist, während er beim Betrieb ohne diese Kontaktkörper bei 78 bis 80 % gelegen hat.

Für die Auslegung der Apparatur mußten nun die nachfolgend unter 1 bis 4 behandelten Gesichtspunkte besonders beachtet werden:

1.) Zusammensetzung und Menge des Schwefelwasserstoffgases.

Das Gas ist der Menge und Zusammensetzung nach so zu verarbeiten, wie es in der Abtreibeapparatur anfällt. Da die Belastung der Abtreibeapparatur mengenmäßig schwanken kann und eine Stapelung des Gases in einem Gasometer nicht vorgesehen ist, müssen nicht nur die einer planmäßigen Mehr- und Minderbelastung entsprechenden Durchsatzschwankungen, sondern auch die kurzzeitigen Stöße, die in einem Kolonnenbetrieb unvermeidbare sind, aufgenommen werden können. Eine gewisse Dämpfungsmöglichkeit ist dadurch gegeben, dass die Gase die Kolonne unter einem Druck von ca. 1,35 ata verlassen und für den Betrieb der Verbrennungsanlage nur ein Vordruck von ca. 1 m WS erforderlich ist, so dass vor der Anlage entspannt werden kann.

Entsprechend der Belastung der Abtreibeapparatur mit 12 bis 15 m³ Wasser / Stunde und System und entsprechend der Schwankungsbreite des Schwefelwasserstoffgehaltes im Wasser von 34 bis 55 Gr./l bei einem rechnerischen Mittelwert von 42 g/l muß mit folgenden Gasmengen je System gerechnet werden, wenn man in der Schwefelwasserstoffverbrennungsanlage ebenso wie in der Abtreibeapparatur 2 Systeme zur Bewältigung des Gesamtumsatzes erstellt.

	g/l	34		42		55	
Wassermenge je Einh.	m ³ /h	12	15	12	15	12	15
H ₂ S-Menge	kg/h	409	510	505	630	660	825
H ₂ S-Verlust im Bau	kg/h	14	15	15	20	20	25
5805							
H ₂ S-Eintritt in Bau 5810	kg/h	395	495	490	610	640	800
H ₂ S-Eintritt in Bau 5810	Nm ³ /h	254	322	318	395	415	520
% H ₂ S im Gas	Vol. %	31	31	33	33	35	35
% CO ₂ " "	" "	66	66	64	64	62	62
% H ₂ O " "	" "	3	3	3	3	3	3
Gasmenge, gesamt	Nm ³ /h	820	1070	970	1220	1190	1490

Für die Auslegung der Apparatur wurde die eingetragene Analyse als Mittelwert zugrunde gelegt. Die mengenmäßige Belastung wurde mit 1000 Nm³/h und System als Normallast eingesetzt, wobei mit einer Schwankungsbreite der Belastung nach oben und unten um 20 % zu rechnen ist, so dass also in den Anlage sowohl 800 Nm³/h als auch 1200 Nm³/h durchgesetzt werden können müssen. Eine Durchsatzmöglichkeit des extremsten Wertes der Tabelle auf der Vorderseite wurde nicht mehr gefordert, weil damit eine vernünftige Dimensionierung der Apparatur nicht möglich wäre.

Sollte nach dem evtl. geplanten Umbau mehrerer weiterer Zechen das angelieferte Konzentrat wesentlich höher mit H₂S beladen sein, als es dem jetzigen Mittelwert entspricht, so dass also der jetzige Maximalwert von etwa 55 g/l praktisch zum Mittelwert der Wasseranalyse wird, so müsste ein drittes System erstellt werden, wodurch dann die 3 Einheiten jede ein wenig schwächer belastet sein würden, als es der jetzigen Ausführung entspricht.

Für den Fall, dass die Gasreinigung auf unserem Werk künftig bei gesteigerter Produktion in der ersten Stufe mittels Ammoniakwasser erfolgt, in der Schwefelwasserstoffgehalt von etwa 7 auf 2 g/Nm² reduziert würde, ergeben sich bei einer Gaskapazität von 70 000 Nm³/h stündlich weitere 350 kg H₂S, die in Form von vermutlich ca. 35 % ige Gases noch mit zu verarbeiten wären, das sind ca. 650 Nm³ Gasgemisch/h.

Damit würde die Belastung im später möglichen Endausbau bei Aufteilung auf 3 Systeme folgendermaßen liegen:

	normal	maximal
Gasmenge aus Zechenwasserabtrieb	2380 Nm ³ /h	2980 Nm ³ /h
Gasmenge aus Koksreinigung	650 " "	650 " "
Gesamtbelastung der 3 Systeme	3030 Nm ³ /h	3630 Nm ³ /h
Belastung jedes Einzelsystems	1010 Nm ³ /h	1210 Nm ³ /h

Für diesen Fall würde dann also wieder die Anlage vollausgefahren sein.

2.) Vorwärmung des Gases.

Durchrechnungen ergaben, dass wir bei einem zugrunde gelegten Schwefelausbringen von 70 % das Schwefelwasserstoffgas auf mindestens etwa 600° C und die Zusatzluft auf 700 bis 750° C vorwärmen müssen, um den Heizgasbedarf hinreichend klein zu halten, im Hinblick auf die erforderliche Endgaskonzentration für die Aufarbeitung in der Katalyse. Auch bei dieser Vorwärmung würde noch Heizgas zusätzlich erforderlich sein, wenn die Temperatur von 1300° C erreicht werden soll.

Wir haben nun, im Bewusstsein dessen, dass die Frage der Vorwärmung des Schwefelwasserstoffgases den Angelpunkt für die Konstruktion der gesamten Anlage darstellen wird, dieses Problem besonders sorgfältig untersucht.

Bei der Erörterung der beiden Möglichkeiten, das Gas regenerativ oder rekuperativ vorzuwärmen, schalteten wir die erstgenannte Methode zunächst aus mit Rücksicht auf die Unannehmlichkeiten des unstillen Betriebes und der wesentlich höheren Kosten. Beim Versuch geeignete metallische Rekuperatoren zu entwickeln zeigte sich bald die Notwendigkeit eigene Untersuchungen über die Korrosionsfestigkeit verschiedener in Frage kommender Materialien anzustellen, weil seitens der Lieferanten keine brauchbaren Unterlagen vorlagen.

3.) Konstruktive Ausbildung des Reaktionsofens.

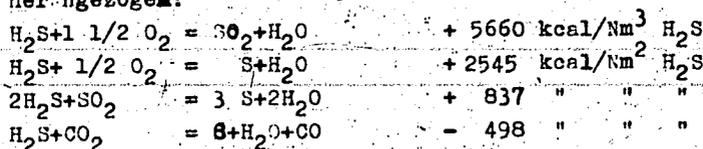
Die für die Versuchsapparatur entwickelte Form des Brenners schied in dieser Ausführung für unsere Anlage schon mit Rücksicht auf die Aggressivität des hochvorgewärmten Gases aus. Auch eine andere uns als Prinzipskizze von Koppers überreichte Ausführungsform, bestehend aus einer abwechselnd nebeneinander angeordneten Reihe von Luft- und Gaskanälen, die die Reaktionspartner bis unmittelbar unter der Kontaktlage getrennt zuführen sollten, erschien uns noch nicht die gegebene Lösung. Es war für uns entscheidend, eine Konstruktion zu finden, die ohne besondere Spezialfertigungen von Lieferanten zu einigermaßen brauchbaren Terminen geliefert werden kann. Wir glaubten und der vorgenannte Versuchsbericht bestätigte uns hierin, dass es für den Ablauf der Reaktion im Ofen nicht so entscheidend sein kann, die Reaktionspartner Luft und Gas bis unbedingt vor der Kontaktfläche getrennt zu führen, sondern wir waren der Überzeugung, dass es auch gelingen muß, durch einen Brenner bewährter Wirbelstromkonstruktion, der die so gemischten Gase gegen die glühende Kontaktschicht bläst, einen etwa gleich guten Effekt zu erzielen. Unsere Bemühungen gingen daher dahin unter Zugrundelegung dieses Gedankens eine vereinfachte Form der Verbrennungskammer zu entwickeln.

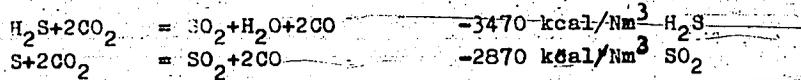
4.) Reaktionsablauf.

Es war zu prüfen, wie sich die einzelnen Kontrahenten des Gasgemisches, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd, Sauerstoff und Wasserdampf bei den einzelnen Temperaturlagen zueinander verhalten würden. Gase der Zusammensetzung von fast nur 30 % Schwefelwasserstoff und 70 % Kohlendioxyd sind, soweit bekannt, noch nicht unter den hier vorgesehenen Bedingungen zur Schwefelgewinnung verwendet worden.

Auf diese Tatsache wurde insbesondere von den Herren der Fa. Koppers wiederholt verwiesen und die Untersuchung der Verhältnisse schien den Herren mit Recht so wichtig, dass sie eingehende Untersuchungen in dieser Richtung anstellten. Es galt hierbei insbesondere festzustellen, wie sich das Kohlendioxyd bei den hohen Temperaturen und Konzentrationen verhält.

Für die ersten orientierenden Berechnungen des Wärmebedarfes wurden von²Fa. Koppers die folgenden Reaktionen zur Beurteilung herangezogen:





Das Gewicht der einzelnen Reaktionen gegeneinander schätzte Koppers zum chst auf Grund früherer Versuchsergebnisse b, die allerdings bei anderen Bedingungen gewonnen waren. Die so ermittelten Daten legten wir nun der Apparatedimensionierung und der Auslegung der Säurefabrik zugrunde.

Während die einzelnen Untersuchungen über den Reaktionsablauf und die Materialeigenschaften noch eingeleitet wurden bzw. liefen, wurden die konstruktiven Arbeiten bereits durchgeführt unter Zugrundelegung der Annahme, dass die Reaktion im allgemeinen den erwarteten Verlauf zeigen würde und dass die Werkstoffe für den Wärmeaustausch gefunden werden, die der Beanspruchungen gewachsen sind.

Mit Rücksicht auf die Erfahrungen, die wir mit den dünnwandigen Röhrenrekuperatoren bei extrem hohen Korrosionsbeanspruchungen und Temperaturen gemacht haben, zogen wir für unseren Fall die Form der gußeisernen Nadelrekuperatoren der Fa. Kleinewewers heran, wobei die Materialerprobung zu zeigen hatte, welcher Guß geeignet ist.

Für die Brennerausführung wählten wir eine durch Steinauskleidung geschützte Konstruktion der Fa. Balke, trotz der nicht ganz zerstreuten Bedenken der Herren von Koppers, die wir jedoch unsererseits nicht teilten. Den Ofen selber konstruierten wir so, dass er praktisch ohne jede Formsteine aus gängigen Profilen gemauert werden konnte. Wie wichtig es für uns war, selbst unter Verzicht auf einige an Schwefelausbeute, die sich jedoch lediglich zur Schwefelsäureausbeute hin verlagern würde, jede Sonderkonstruktion nach Möglichkeit zu vermeiden, zeigte sich immer wieder bei den enormen Lieferschwierigkeiten.

Der entwickelte Ofen und das Schema der Anlage sind in der Abbildung 3 wiedergegeben.

Der Ofen trägt in seinem Oberteil auf einem keramischen Rost eine Kontaktschicht. Das vorgewärmte Gas und die Luft werden durch die Brenner tangential in den Reaktionsraum eingeblasen. Zentral angeordnet im Deckel des Brennerraumes ist der Zusatzbrenner für das Heizgas. Die 1300° C heißen Gase durchströmen die auf der gleichen Temperaturhöhe liegende Kontaktschicht und werden anschließend durch den darunter angeordneten Röhrenkessel sofort auf die Temperatur abgekühlt, mit der sie als korrodierende Gase die Wärmeaustauscherwände der nachgeschalteten Rekuperatoren beaufschlagen dürfen. Mittels eines Umgangs kann die Temperatur variiert werden. In den Nadelrekuperatoren erfolgt die Ausnutzung der Wärme des Gases in 2 Teilströmen unter Abkühlung auf eine Austrittstemperatur von etwa 300° C. Im Endkühler erfolgt dann die restliche Abkühlung auf die für die Schwefelabscheidung optimale Temperatur. Die angenommene Vorwärmung des Schwefelwasserstoffgases beträgt 600° C, die der Luft 750° C.

Wir hatten die Apparatur so ausgelegt, dass auch dann, wenn die Vorwärmung des Schwefelwasserstoffgases so hoch nicht möglich ist, sondern z. Bsp. nur auf ca. 450 bis 500° C, eine Überlastung der anschließenden Säurefabrik dadurch vermieden werden kann, dass ein Teilstrom des verfügbaren Schwefelwasserstoffgases unverarbeitet an der Verbrennungsapparatur vorbei strömt und dem Endgas der

Schwefelgewinnungsanlage zwecks Erhöhung der Konzentration des-
selben wieder beigemischt wird.

Die Untersuchung der Werkstoffe ergab nun, dass selbst hoch-
legiertes Gußeisen nicht in ausreichendem Maße gegen das hoch-
erhitzte Schwefelwasserstoffgas beständig ist.

Wie vorerwähnt, ist eine Arbeitsweise nach Abbildung 3 trotzdem
möglich, allerdings unter Verzicht auf eine besonders hohe
Schwefelausbeute. Die Lösung konnte aber so nicht befriedigend
sein. Es wurde daher erneut die regenerative Vorwärmung des Gas-
ses in Erwägung gezogen. Die Herren der Fa. Koppers und wir arbei-
teten je einen Vorschlag für dieses Prinzip aus, wobei wir bereits
an die Ausnutzung neuer Erkenntnisse dachten, die die Unter-
suchungen der Fa. Koppers über den Reaktionsablauf inzwischen
geseitig hatten. Koppers hatte nämlich festgestellt, dass, wenn
man das Schwefelwasserstoffgas und die zur partiellen Umsetzung
des Schwefelwasserstoffs in Schwefel, in kaltem Zustande mischt
und dann durch die Rekuperatoren schiebt, bereits bei Tempera-
turen kurz oberhalb 350° C. ein Umsetzungsprozess ohne Flammen-
bildung erfolgt, wobei die innige Mischung des Gases mit der Luft
bedingt, dass diese Umsetzung überwiegend in Schwefel erfolgt.

Der Vorschlag Koppers für das regenerative Arbeiten ist in Ab-
bildung 4 wiedergegeben. Es sind 2 Regeneratoren vorgesehen, die
durch Heizgas abwechselnd beheizt werden, wobei das Heizgas an-
schließend ins Freie strömt. Das abwechselnd im Regenerator vor-
gewärmte Schwefelwasserstoffgas reagiert mit der erforderlichen
Menge Luft in einer für beide Regeneratoren gemeinsamen Umsetzungs-
kammer. Ein wesentlicher Vorteil dieses Vorschlages war es, dass
die gesamten Rauchgase des zur Verbrennung erforderlichen Heiz-
gases gesondert abgezogen würden und damit eine Belastung der
Schwefelsäurefabrik durch diese Inerten unterbunden wäre.

In unserem Vorschlag - vergleiche Abbildung 5 - war unter Zu-
grundelegung des vorgenannten Umsetzungsprozesses auf eine Kon-
taktzone ganz verzichtet und der gesamte Prozess in einem 2-tei-
ligen Regenerator zusammengefasst derart, dass das Luft-Gasge-
misch die eine Hälfte des Regenerators unter Aufwärmung und Re-
aktionsablauf durchströmt, in der oberen Kuppel unter Vermischung
mit einer nur noch geringen Menge Heizgases die restliche er-
forderliche Temperaturerhöhung erfährt und dann die andere Hälfte
des Regenerators unter Wärmeabgabe wieder verlässt. Der Heizgas-
bedarf würde hierbei nur in dem Umfange noch erforderlich sein,
wie er zur Deckung der Temperaturspitze von 1100 auf 1300° C er-
forderlich ist, soweit dieser Gaszusatz nicht auch hier dadurch
erspart werden kann, dass man im Gasluftgemisch des in den Gene-
rator eintretenden Gases zunächst einen Luftüberschuss vorsieht,
der dann erst in der Kuppel den Ausgleich findet.

Kurze Zeit später wurden weitere neue Versuchsergebnisse von
Koppers bekannt, nach denen das Schwefelwasserstoffgas ohne Luft-
beimengung, lediglich unter Erhitzung auf Temperaturen von 700 bis
900 ° C. bereits weitgehend nach der Gleichung:



reagiert. In der heißen Zone erfolgt somit lediglich die Verbren-
nung des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd zwecks Deckung des Wärmebe-
darfs, ohne dass die Lenkung der Schwefelbildenden Reaktion über
einem Kontakt erforderlich ist.

Die Schaltung der Gasführung über den Regenerator war also in der Form, wie wir sie uns gedacht hatten, auch möglich ohne Luftzusatz im kalten Teil, d.h. also auch in diesem Fall könnte auf eine Kontaktschicht verzichtet werden, so dass damit eine einfache Konstruktion möglich war. Die Verhältnisse waren durch diese neuen Ergebnisse für die Dimensionierung des Regenerators noch wesentlich einfacher geworden, weil nunmehr in der Anwärmszone gleichzeitig eine endotherme Reaktion vorliegt, während im Falle der Luftbeimischung die Reaktion exotherm ist, wodurch das Temperaturgefälle zwischen dem heißen und kalten Teil wesentlich geringer sein würde.

Auf der Basis dieser Erkenntnisse nahm Koppers nunmehr die Dimensionierung der Apparatur vor; der so ausgearbeitete Vorschlag von Koppers ist in der Abbildung 6 dargestellt. Die Abmessung des 2-teiligen Regenerators für den Durchsatz der gesamten Gasmenge, also entsprechend dem Durchsatz von 2 Systemen, beträgt bei einer Austauschfläche von $2 \times 1200 \text{ m}^2$ ca. $5,6 \text{ m } \varnothing$ und ca. 20 m Höhe.

Das den Regenerator verlassende Gas soll nach dem Vorschlag Koppers in einem anschließenden Luftkühler mit Kontaktgefüllten-Röhren noch einmal zusätzlich zur Reaktion gebracht werden. Bei der Ausarbeitung dieses Vorschlags rechnete Koppers noch mit einem Gesamtschwefelausbringen von 50 % in Form von flüssigem abgeschiedenem Schwefel.

Nach dem späteren Ergebnissen der weiteren Versuche der Fa. Koppers ist schon im Regenerator mit einem Umsatz zwischen 70 und 80 % zu rechnen, so dass das Schwefelausbringen auch ohne nachgeschaltetem Kontaktapparat mit Sicherheit höher als 60 % gewonnenen abgeschiedenen Schwefel veranschlagt werden kann.

Mit diesen Ausarbeitungen war nun gegenüber dem ersten Entwurf nach Abbildung 3 eine 2. Möglichkeit der Schwefelgewinnung gegeben, die gegenüber der erstgenannten auch bei schwachkonzentriertem Gas ein beachtlich höheres Schwefelausbringen verspricht.

Ein konstruktiv schwacher Punkt lag noch in den Schalt- und Regelorganen. Da der Luftzusatz gegenüber dem Schwefelwasserstoffgas abhängig von dessen Menge genau dosiert werden muß, treten bei jedem Schaltwechsel Übergangsperioden auf, während derer die Luftmenge nicht in Übereinstimmung mit der Schwefelwasserstoffmenge ist, denn die Regelorgane sprechen ja erst auf eine Abweichung vom Sollwert an. Ferner tritt beim Schaltwechsel zunächst ein Stoß unverarbeiteten hochkonzentrierten Schwefelwasserstoffgases in die Endgasleitung, für den die erforderliche Luftmenge in der Schwefelsäurefabrik fehlen würde. Man muß also eine zusätzliche Einrichtung schaffen, die während des Schaltens zusätzliche Luft in die Endgasleitung gibt, damit in der nachgeschalteten Säurefabrik keine Komplikationen infolge des Schwefelwasserstoffüberschusses auftreten.

Unsere Bemühungen um die Lieferung der Materialien zu einem brauchbaren Termin stießen auf große Schwierigkeiten, und zwar sowohl bezgl. der feuerfesten Steine wie auch der Schaltorgane und des Blechmantels für den Regenerator.

Ich schlug deshalb vor, erneut den Weg der rekuperativen Vorwärmung, und zwar unter Verwendung keramischer Röhren, zu beschreiten unter Koppelung mit dem Reaktionsofen. Bei entsprechend großen Strömungsgeschwindigkeiten und engen Querschnitten in den Gaswegen müßte eine ganz wesentliche Herabsetzung der Austauschfläche möglich sein.

Für die rationelle Durchführung dieses Gedankens war es entscheidend, einen Weg zu finden, die Röhren in möglichst dichter Anordnung in dem heißen Reaktionsofen halten zu können. Von der konstruktiven Lösung dieser Frage allein hing es ab, ob der Vorschlag verwirklicht werden kann. Die maximale Länge der marktgängig erhältlichen keramischen Röhren - und nur die Verwendung solcher Röhren kam in Frage - beträgt ca. 2,5 m. Der lichte Durchmesser konnte aus Festigkeitsgründen nicht kleiner als ca. 16 mm gewählt werden. Damit war die Dichte der Rohrteilung die einzige Variable, mit der der Wärmedurchgangskoeffizient beeinflusst werden kann. Eine Vergrößerung des Rohrabstandes bewirkt eine Verringerung der Geschwindigkeit des außerhalb der Röhren strömenden Gases und damit eine Verringerung des Wärmedurchgangskoeffizienten. Um die Gesamtwärmeleistung zu erhöhen, muß die Wärmeaustauschfläche durch Anordnung einer größeren Anzahl von Röhren, so verringert sich damit abermals die Geschwindigkeit der Gase, und zwar in den Röhren und außerhalb derselben und damit wiederum der Wärmedurchgangskoeffizient. Die Abbildung 7 mit der zugehörigen Ausrechnung zeigt die Abhängigkeit der Wärmeleistung bei konstanter Rohrlänge und konstantem Rohrdurchmesser unter den hier vorliegenden Bedingungen als Funktion der Rohrteilung. Aus ihr geht hervor, dass die für eine normale keramische Rohrplatte als Halterung sorgen der Rohre im Feuerraum mögliche Rohrteilung für die Entwicklung der Ofenkonstruktion außer jeder Debatte stand. Es mußte ein anderer Weg gefunden werden. Zu diesem Zwecke wurden die verschiedensten Möglichkeiten überlegt.

Neben dieser Forderung nach größtmöglicher Reduzierung des Rohrabstandes waren noch andere Gesichtspunkte zu beachten, die sich besonders daraus ergaben, dass hier eine Ofenkonstruktion zum ersten Male durchgeführt werden sollte, die noch nicht in dieser Weise erprobt ist. So mußte berücksichtigt werden, dass es möglicherweise erforderlich ist, gelegentlich einmal ein Rohr zu erneuern, weil es infolge Wärmespannungen oder irgendwelcher Erschütterungen zersprang. Für diesen Fall war es wiederum erwünscht, dass das zersprungene Rohr möglichst nicht durch ein Gegenschlagen oder ein Sichzwischenzwingen zwischen die Nachbarrohre weiteren Schaden verursacht. Es war also anzustreben, die Rohrhalterung so vorzusehen, dass zerstörte Rohre frei nach unten fallen können.

Die verschiedenen diskutierten Lösungen verstießen alle mehr oder weniger stark gegen eine oder mehrere dieser Forderungen, andere Lösungen scheiterten daran, dass die Liefermöglichkeit zur Zeit nicht gegeben war (Schraubhülsen u.ä.).

Wir entschlossen uns daher zur Ausführung der in Abbildung 9 dargestellten Ofenkonstruktion und Fahrweiche der Verbrennung.

AUSGEFÜHRTE KONSTRUKTION.

Die nunmehr endgültig zur Ausführung gelangende Konstruktion sieht folgende Arbeitsweise der Schwefelwasserstoffverbrennung vor.

Es werden 2 Systeme erstellt, von denen jedes für einen Durchsatz von 1000 Nm³ Schwefelwasserstoffgas/h ausgelegt ist. Jedes System enthält 2 Reaktionsöfen, einen als Dampfkessel ausgebildeten Kühler, einen Nadelrekuperator zur Vorwärmung der Luft und Berhitzung des abziehenden Endgases, einen Endgaskühler und einen Schwefelabscheider. Der Platz für einen dritten Ofen ist vorgesehen, gleichfalls der Platz für einen evtl. zu erstellenden Kontaktapparat.

Das aus der Zechenammoniakabtreibestation Bau 5805 ankommende Schwefelwasserstoffgas tritt in den Kopf der 2 zu je einem System gehörigen Reaktionsöfen ein. Es durchströmt die in der oberen metallischen Rohrplatte hängenden keramischen Röhren aus SiC-Material und erwärmt sich hierbei auf ca. 900 bis 930° C, wobei bereits ein Umsatz zwischen dem Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff stattfindet, unter Bildung von vermutlich ca. 70 % Schwefel.

Das bereits umgesetzte aus den Röhren austretende Gas verbrennt dann mittels der von unten her in die Brennkammer eingeblasenen vorgewärmten Luft zum Teil weiter, wobei sich die Temperatur auf 1250 bis 1300° C erhöht. Die nach unten freihängenden keramischen Röhren besitzen an ihren unteren Enden je eine aufgeschobene aufgekittete Röhre etwas größeren Durchmessers mittels derer sie sich gegeneinander abstützen. Die äußersten Röhren werden durch als Backen wirkende Steine, die in einen Ringraum des Ofenmangels geschoben sind, zusammengedrückt, wobei der Druck durch eine elastische hinter diese Steine gestopfte Asbestschnur erzeugt wird.

Die ca. 1300° heißen Gase strömen nun von unten nach oben um die Röhren herum wieder zurück und geben hiermit einen Teil ihrer Wärme ab, wodurch der Wärmebedarf zur Vorwärmung der Gase und zur Deckung der Reaktionswärme der endothermen Reaktion in den Röhren gedeckt wird. Mit einer Temperatur von ca. 630° C. treten sie durch kleine Öffnungen kurz unterhalb der oberen metallischen Rohrplatte in einen gemauerten Ringraum, aus dem sie dann in die Rohrleitung zum Dampfkessel strömen.

In diesem Dampfkessel wird die Temperatur der Gase auf ca. 450° C reduziert. Es ist ein Umgang vorgesehen für den Fall, dass wegen einer stärkeren Abkühlung der Gase im Reaktionsofen oder auch im Dampfkessel die Temperatur von 450° wesentlich unterschritten würde.

In dem anschließenden Nadelrekuperator kühlt sich sodann das Gas auf eine Temperatur von etwa 300° C ab, wobei die Austauschflächen so bemessen sind, dass die Wandtemperaturen an keiner Stelle unterhalb etwa 240° C zu liegen kommen. Diese Maßnahme ist deshalb erforderlich, weil eine Kondensation des Schwefeldampfes an den Wärmeaustauscherwänden vermieden werden soll.

Nach dem Austritt des Gases aus dem Wärmeaustauscher wird es in den Endgaskühler geleitet. Hier soll die Schwefelabscheidung möglichst weitgehend stattfinden. Es ist deshalb eine Konstruktion ähnlich

derjenigen unserer Versuchssynthese-Öfen gewählt worden. Das Gas strömt hier durch die Röhren von oben nach unten, wobei sich der Schwefel an den Rohrwänden kondensiert. Der Wasserraum um die Röhren herum steht unter einem Druck, einstellbar zwischen 2 bis 4 atü, so dass die Kondensationswärme des Schwefels durch Wasserverdampfung abgeführt wird. Hierdurch ist gewährleistet, dass die Rohrwände einerseits auf einer Temperaturhöhe liegen, bei der der Schwefel mit Sicherheit noch nicht erstarrt, dass sie andererseits aber auch auf der geringstzulässigen Temperatur durch die Wahl des Arbeitsdruckes der Wasserverdampfung gehalten werden können. Der gebildete Wasserdampf wird in einem anschließenden Kondensator wieder niedergeschlagen, das Kondensat wird in den Endgaskühler wieder eingeführt, so dass der Wasserkreislauf geschlossen ist.

Der Sumpf des Endgaskühlers ist beheizt, so dass der flüssige Schwefel bei der Temperatur seiner geringsten Zähigkeit abgehoben werden kann.

Nach dem Verlassen des Endgaskühlers tritt der Gasstrom in einem Zyklon, um dort nochmals weitgehend von Tropfen flüssigen Schwefels befreit zu werden.

Bevor dieses Gas nun zur Schwefelsäurefabrik geleitet wird, durchströmt es noch einmal den Nadelrekuperator und erwärmt sich dort. Hierbei werden dann alle noch nicht abgeschiedenen kleinen Tröpfchen flüssigen Schwefels verdampft, ebenso wie das Gas, bezogen auf den Schwefeldampf, überhitzt wird.

Mit dieser Maßnahme soll weitgehend unterbunden werden, dass das zur Schwefelsäurefabrik nunmehr forgeleitete Gas in der verbindenden Rohrleitung flüssigen Schwefel abscheidet. Trotzdem wird selbstverständlich die Rohrleitung mit Gefälle zur Säurefabrik verlegt. Am Ende der Leitung wird noch eine Auffangvorrichtung für flüssigen Schwefel vorgesehen.

Die für die Verbrennung in den Reaktionsöfen erforderliche Luftmenge wird durch ein Gebläse auf den erforderlichen Druck verdichtet. Die Luftmenge selber wird durch einen Mengenregler eingestellt. Die Luft wird in dem Nadelrekuperator auf eine Temperatur von etwa 2500°C erwärmt.

Auf Grund der Versuchsergebnisse der Fa. Koppers ist nicht zu erwarten, dass sich bei den Reaktionen des sich aufwärmenden Gases in den Röhren Graphit bilden. Sollte dies wider Erwarten doch eintreten, so ist für diesen Fall vorgesehen, dass ein Teilzweig des Luftstroms mit dem Schwefelwasserstoffgas gemischt in die Röhren eintritt, wodurch die Graphitbildung mit Sicherheit unterbunden wird.

Es ist auf Grund der Versuche der Fa. Koppers gleichfalls anzunehmen, dass sich die organischen Schwefelverbindungen im Verbrennungsraum des Ofens zersetzen. Sollten auch hier wider Erwarten die Verbindungen nicht im erforderlichen Umfang zersetzt werden, so müsste der bereits von Koppers veranschlagte Kontaktapparat zwischen dem Rekuperator und dem Endgaskühler zusätzlich eingebaut werden, wobei dann der Abbau dieser Verbindungen mit Sicherheit erreicht würde.

Die Menge und Zusammensetzung des abziehenden Endgases läßt sich erklärlicherweise nicht genau berechnen. Es sind dazu die Wärmeübergangsverhältnisse bei den hohen Temperaturen ebenso wie die Reakti-

onsvorgänge, die sich im Reaktionsofen wie auch zum Teil noch in den nachgeschalteten Rohrleitungen und Apparaturen abhängig von Temperatur, Konzentration und Reaktionszeit abspielen zu wenig bekannt.

Vir rechnen mit folgendem Endgas, wobei vorausgesetzt ist, dass keinerlei Zusatz-Heizgas für den Betrieb der Apparatur erforderlich ist:

Aus 1000 Nm³ Einsatzgas mit der mittleren Zusammensetzung von:

H₂S = 33 Vol. %
 CO₂ = 64 " "
 H₂O = 3 " "

entstehen bei einer Schwefelproduktion von 72,5 bis 73 % und einer angenommenen Schwefelausbeute von 67 % ca. 1600 Nm³ Restgas mit einer mittleren Zusammensetzung von

SO₂ ca. 1,5 Vol. %
 H₂S ca. 4 " "
 CO₂ ca. 38 " "
 H₂O ca. 18 " "
 H₂ ca. 35 " "

CO, H₂, CH₄, CS₂, COS, ca. 3,5 " "

Das Gas ist beladen mit etwa 28 g Schwefel / Nm³ in Form von Schwefel dampf und mitgerissenen kleinen Tröpfchen.

Das Ausbringen an Schwefel und Schwefelsäure ergibt sich damit gemäß folgender Tabelle:

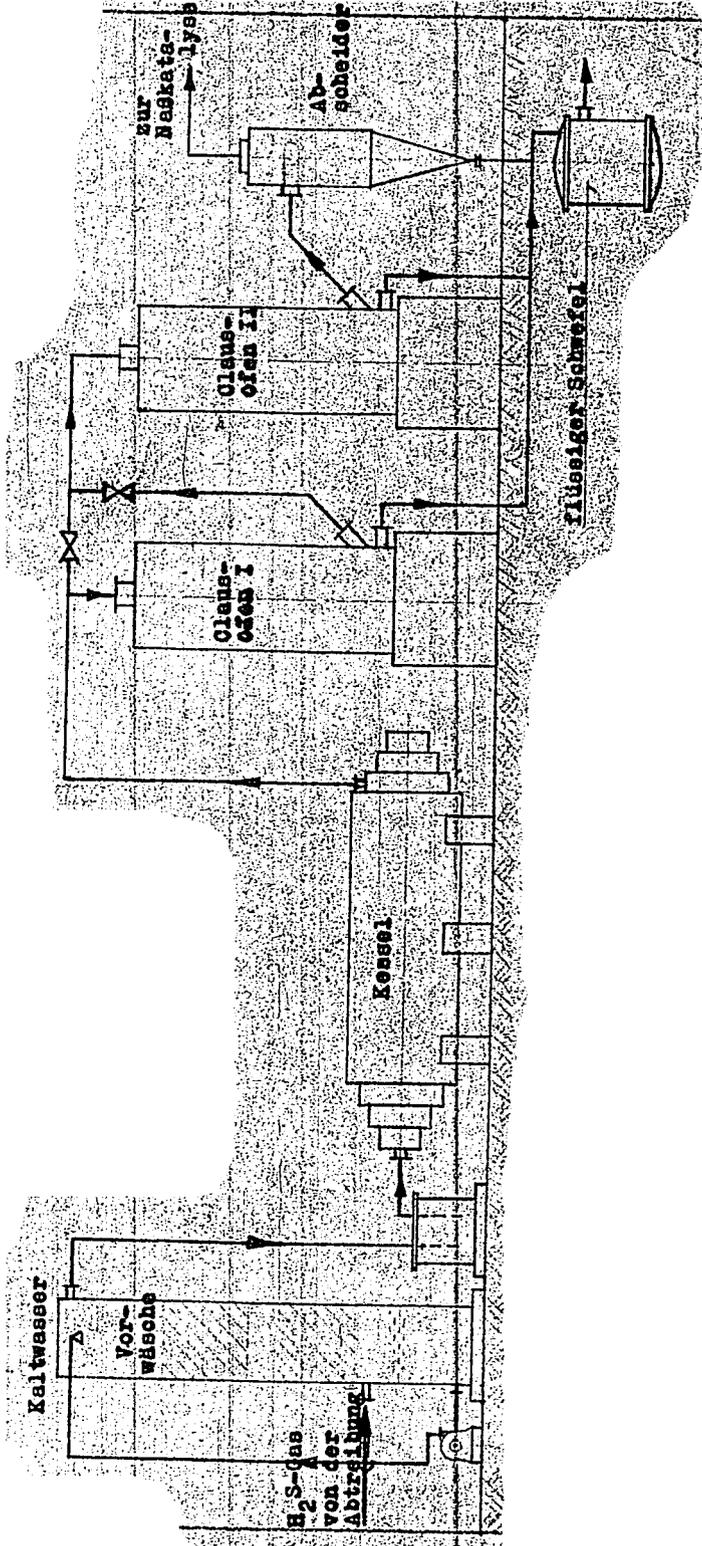
	% des H ₂ S-Einsatzes	kg S/h
S-Ausbringen in der Verbrennungsanlage	67 %	308
S-Ausbringen in Form 96 bis 98 %-iger Schwefelsäure	31 %	143
S-Verlust in Form von SO ₂ und SO ₃	2 %	9
S-Einsatz in Form von H ₂ S-Gas	100 %	460

Die Luftmenge, die je System verbraucht wird, beträgt ca. 700 Nm³/h. Der im Kessel erzeugte Dampf dient zur Beheizung der Schwefelleitungen.

Die wärmetechnische Durchrechnung der Apparatur wird in einem besonderen Bericht vorgenommen.

x bezogen auf das Einsatzgas

Abb. 1 - Ursprüngliche Schwefelwasserstoffaufbereitung
im Clausofenprozess



Brennerkopfbildung

Abb. 2 - Ursprünglicher Vorschlag von Koppers
(Versuchsanordnung Zeche Erin)

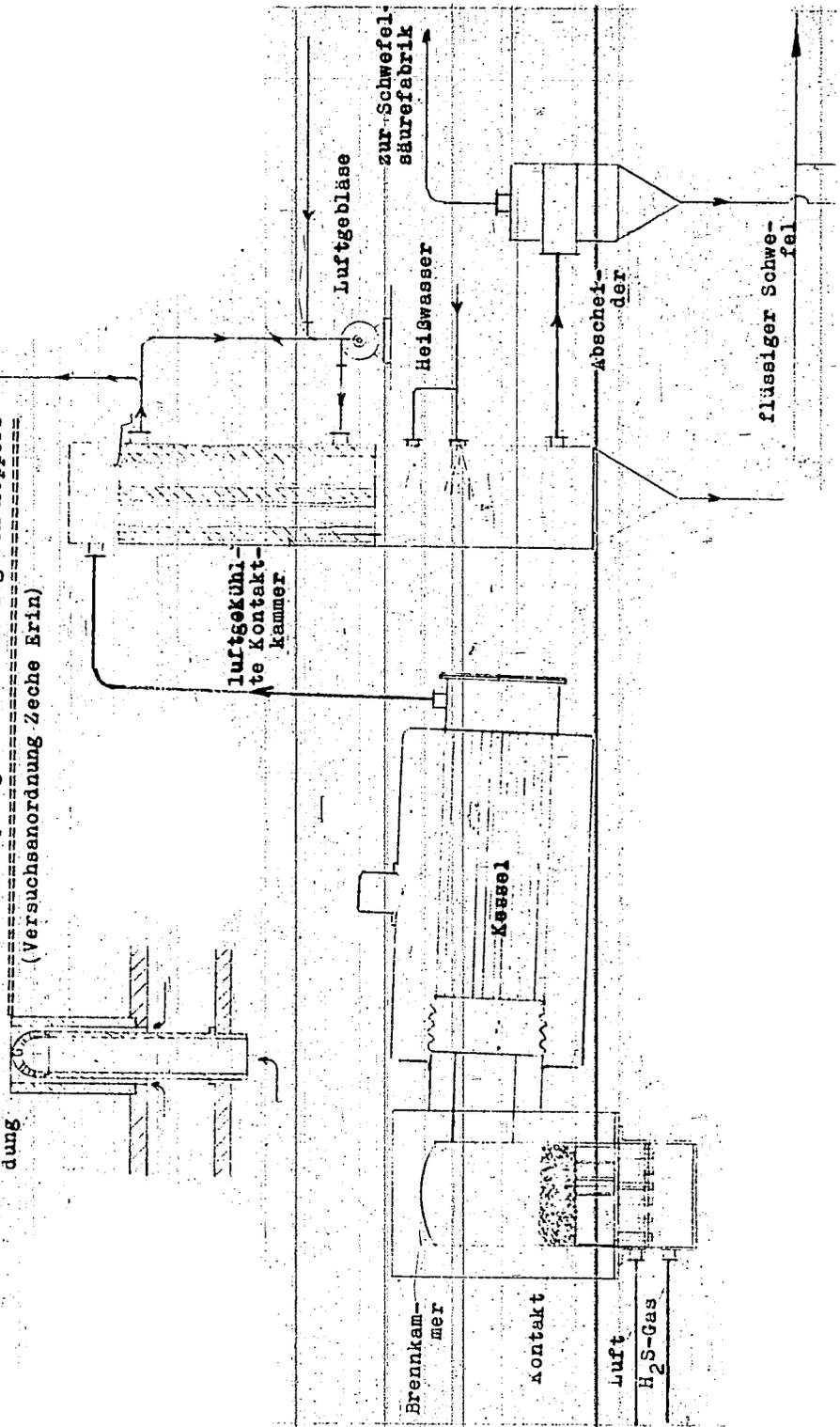


Abb. 3 1. Entwurf Ruhrchemie

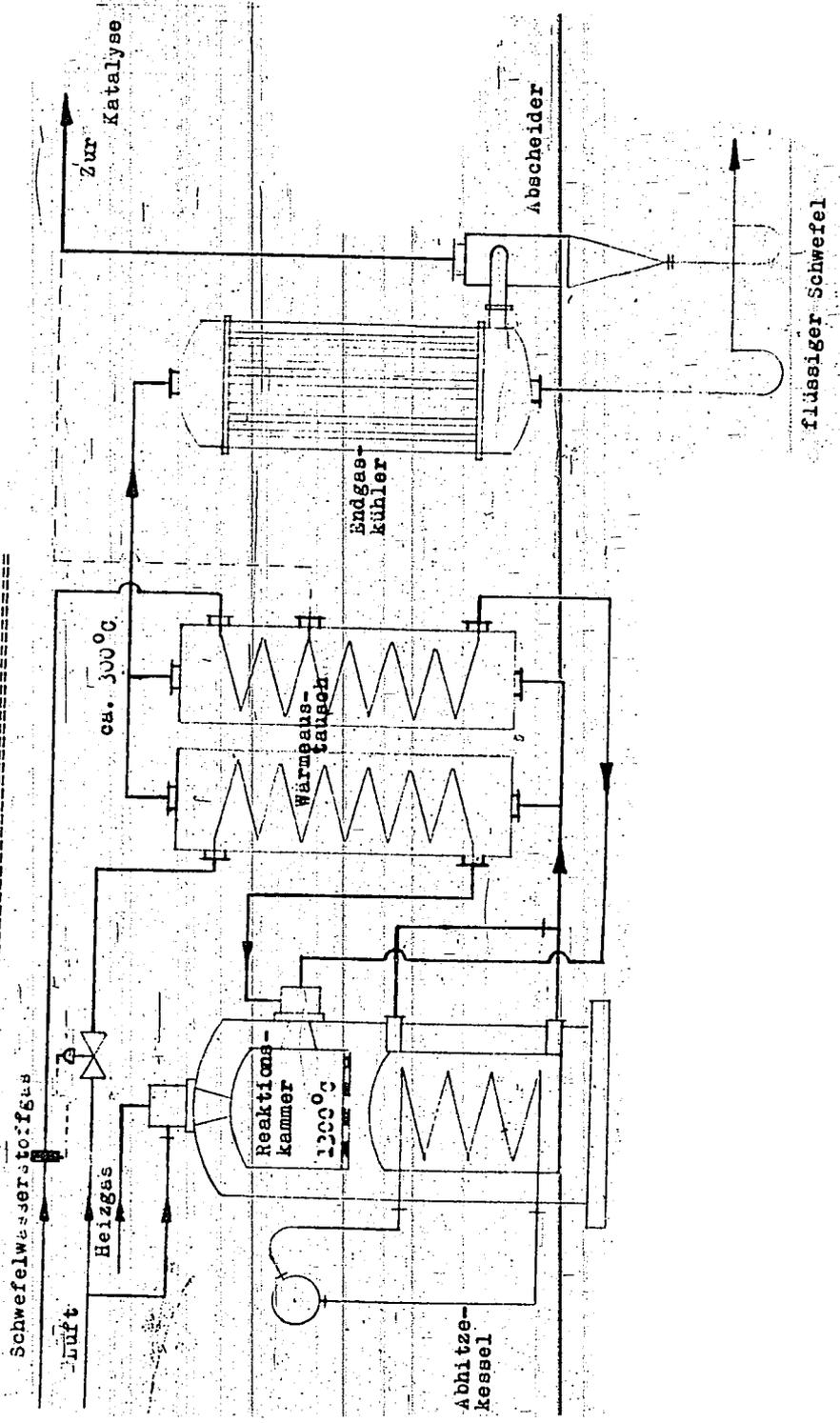
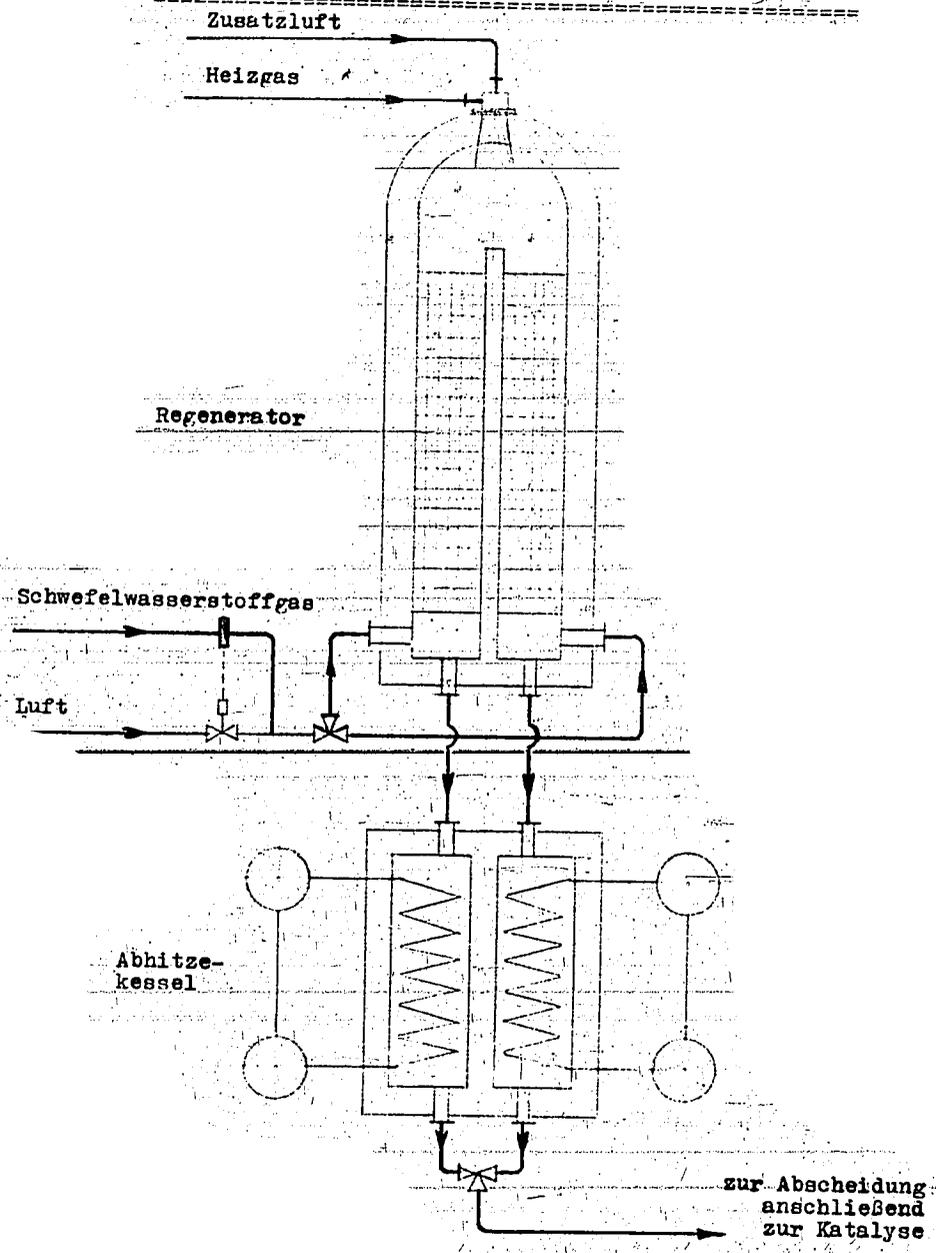


Abb. 5 1. Vorschlag Ruhrchemie für Regenerativ-System.



Zusatzluft

Heizgas

Abb. 6 - 2. Vorschlag Koppers
für
Regenerativ - System

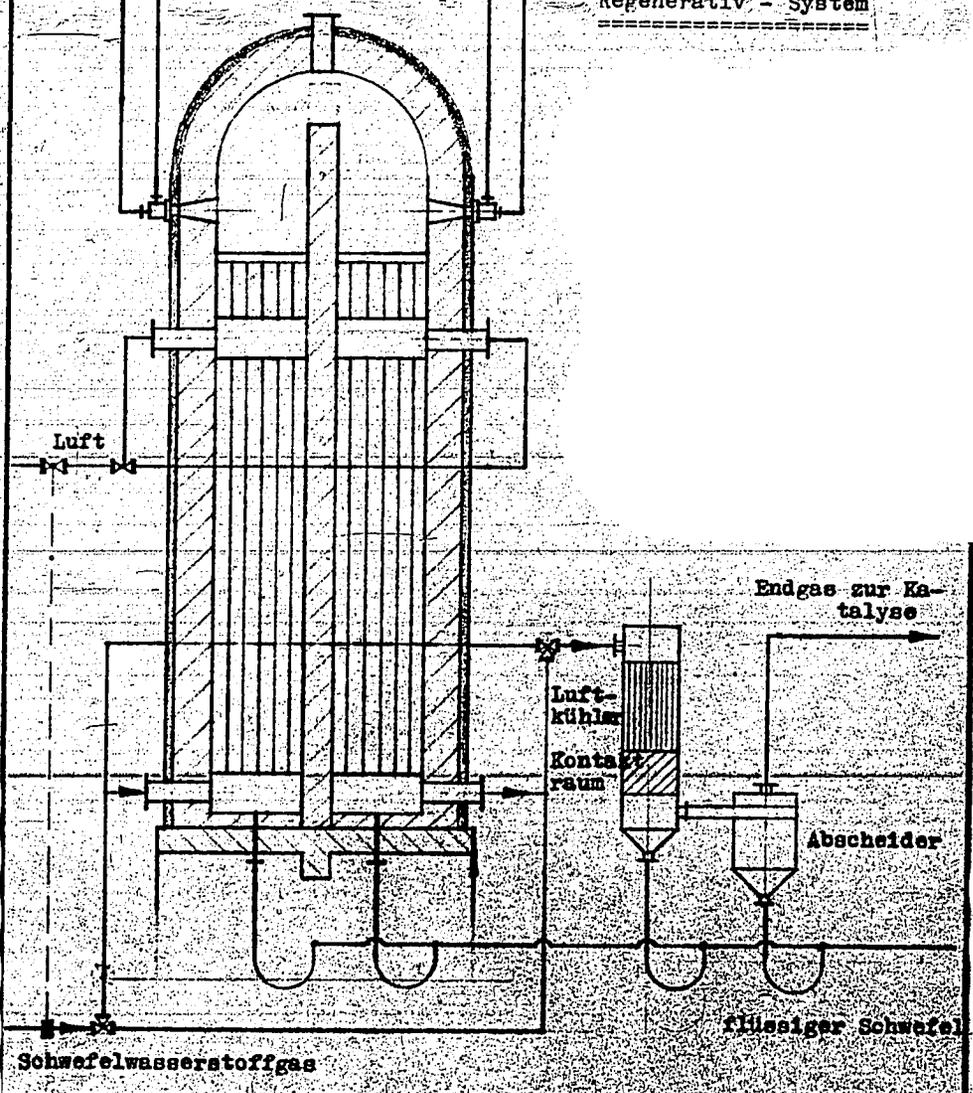


Abbildung 7

Abhängigkeit der Wärmeaustauschfläche von der Rohrteilung

(Vergleiche Notz v, 26.7.44)

$$n = 1/C_1 + c_1/C_B \quad F.k/o,147 \quad 4$$

Für die zugrunde liegende Apparategröße (300 Rohre 23/17 ϕ x 2300 mm nutzbare Länge) ergibt sich unter den angenommenen Betriebsbedingungen (1000°C im Mittel beim heißen Teil, 500°C im Mittel im kalten Teil) und den Mengenverhältnissen (1000 Nm³ Frischgas, 1600 Nm³ Reaktionsgas) folgende Beziehung:

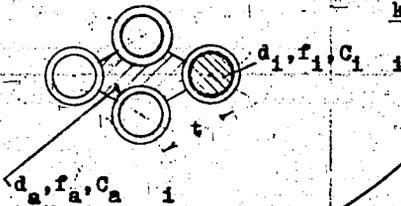
$$n = (2,22 + 1,47 \times c_1)^4$$

Abstand zw. Rohren mm	0	7	12	17	22
Rohrteilg.	23	30	35	40	45
$c_1 = 4fa/Ud_1$	0,148	1,22	2,17	3,26	4,46
$n_{0,25}$	2,44	4,03	5,41	7,07	8,78
n	35,5	265	860	2420	5960
n/300	0,12	0,88	2,88	8,1	19,8

Die letzte Spalte gibt an, wie-viel mal so groß die Austauschfläche sein muss, wenn eine andere Rohrteilung gewählt wird, als der Konstruktion zugrund liegt. Diese war $t = 30,5$ mm

Mindestspielraum bei metall. Rohrplatte

Mindestspielraum b. keram. Rohrplatte



mm Zwischenraum zwischen den Rohren

Vielfaches v. 300 Rohre

16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

0 5 10 15 20 25

Abb. 8 - Endgültige Ausführung, Entwurf Ruhrchemie

