

13. Untersuchung von frischer Gasreinigungsmasse auf ihre Aufnahme-fähigkeit für Schwefelwasserstoff.

Da der Eisenoxydgehalt von frischer Gasreinigungsmasse für ihre Aufnahme-fähigkeit für Schwefelwasserstoff nicht allein ausschlaggebend ist, so muß sich zur Wertbestimmung der Masse der rein chemischen Untersuchung noch eine praktische Prüfung auf ihre Aufnahme-fähigkeit für Schwefelwasserstoff anschließen. Da jedoch außerdem die Verwendbarkeit der Masse nicht nur von ihrer Schwefelaufnahme-fähigkeit, sondern auch von der Regenerationsfähigkeit der Masse abhängt, so muß auch die Regenerationsreaktion mit in die Prüfung einbezogen werden.

Zur Wertbestimmung verschiedener Massen behandelt man die einzelnen Proben entweder mit Rohgas (ungereinigtem Koksgas)- oder mit reinem Schwefelwasserstoff. Da es sich um Vergleichsversuche handelt, so ist vor allem darauf zu achten, daß alle Versuchsfaktoren und Ausführungen möglichst gleich sind. Die Regenerierung der Masse erfolgt bei der Schwefelung mit Rohgas infolge des Sauerstoffgehaltes des Koksgases schon während des Durchleitens des Rohgases, während bei der Schwefelung mit reinem Schwefelwasserstoff immer abwechselnd Schwefelwasserstoff und Luft durch die Masse geleitet werden müssen.

I) Schwefelung der Masse mit Rohgas; Prüfung der Masse auf ihre Absorptionsfähigkeit für Schwefelwasserstoff im Koksgas.

~~Man bestimmt vor dem Versuch zunächst den Wassergehalt~~ der Durchschnittsproben der verschiedenen Massen, indem man von jeder Probe drei Bestimmungen ansetzt und daraus den Mittelwert errechnet. Zu diesem Zweck werden genau 20 g der gut zerkleinerten Durchschnittsproben über Nacht (mindestens 10 -12 Stunden) im Trockenschrank bei nicht über 100°C. getrocknet. Der Gewichtsverlust entspricht dem ursprünglichen Wassergehalt.

Berechnung: % H<sub>2</sub>O = Gewichtsverlust in g · 5

Beispiel: Luxmasse.

	1)	2)	3)
Schälchen + 20 g Masse vor dem Trocknen	42,980	43,981	43,578
" " " nach "	33,206	34,219	33,786
Gewichtsverlust = Wasser =	9,774	9,762	9,792

- 2 -

% H <sub>2</sub> O	=	1)	9,774 · 5	=	48,87
% "	=	2)	9,762 · 5	=	48,81
% "	=	3)	9,762 · 5	=	48,96
Mittel :	H <sub>2</sub> O	=			48,88 %

-----

Man füllt von den einzelnen Durchschnittsproben der verschiedenen, vergleichsweise zu untersuchenden frischen Gasreinigungsmassen soviel, wie 20 - 30 g trockner Masse entspricht, in kleine Trockentürme (nach Fresenius, Höhe etwa 250 mm) locker ein und schaltet alle Türme parallel. Nun leitet man Koksgas, das zunächst durch vorgeschaltete, mit etwas Wasser beschickte Waschflaschen geleitet wird, durch den unteren, seitlichen Ansatzstutzen durch die Massen und misst Gasmenge sowie Gasgeschwindigkeit in nachgeschalteten Gasuhren, die man zuvor möglichst genau unter einander geeicht hat.

Sowohl die Menge der angewandten Masse wie die Strömungsgeschwindigkeit des Rohgases können in gewissen Grenzen schwanken, müssen jedoch, da es sich um einen Vergleichsversuch handelt, innerhalb desselben Versuchs bei den verschiedenen Massen unter einander genau übereinstimmen.

Ein Maßstab für die Wirksamkeit der Masse ist ihr Absorptions- oder Entschwefelungseffekt, d.h. die Menge an Schwefelwasserstoff, die die Masse aus dem Gase aufnimmt.

Man kontrolliert daher in bestimmten Zeitabständen (z.B. alle 3, 6 oder 12 Stunden usw., je nach der angewandten Menge Masse) den Entschwefelungseffekt der einzelnen Massen durch Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes des Gases vor und nach den Türmen. Zu diesem Zweck stellt man die Gaszufuhr ab, schaltet zwischen die Massen und die Gasuhr ein Zehnkugelrohr mit Cadmiumacetatlösung und läßt nun bei allen Massen mit derselben Strömungsgeschwindigkeit soviel Gas durchgehen, wie zur Erzielung eines genügend großen Niederschlags von Cadmiumsulfid nötig ist. Die Gasmengen werden bei den einzelnen Massen je nach deren augenblicklichem Absorptionsvermögen verschieden sein. Durch Titration des Cadmiumsulfids mit Jodlösung erhält man dann den Schwefelwasserstoffgehalt nach den Türmen, während der Gehalt im Rohgas in einer besonderen Probe unmittelbar vor- oder nachher bestimmt wird.

Daraus läßt sich der Entschwefelungseffekt der einzelnen Massen nach der Gleichung:

$$\frac{(a - b) \cdot 100}{a} = \%$$

berechnen, wobei

a der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases vor d.Türmen,

b der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases nach d.Turm

ist.

Dies wird in regelmäßigen Zeitabständen so oft wiederholt, bis der anfangs ziemlich rasch abfallende Entschwefelungseffekt nur noch langsam zurückzugehen beginnt. In einer Tabelle trägt man die einzelnen Versuchsdaten wie Datum, Zeit, Versuchsdauer (d.h. Anzahl der Stunden seit Beginn des Versuchs), Schwefelwasserstoffgehalt des Gases vor (Rohgas) und nach den einzelnen Türmen, den Gesamtdurchsatz an Koksgas sowie die mittlere Stömungsgeschwindigkeit des Rohgases zwischen zwei Messungen (die möglichst oft zu kontrollieren und konstant zu halten ist) ein. Außerdem stellt man das Absinken des Entschwefelungseffektes durch Auftragen des Entschwefelungseffektes in Abhängigkeit vom Durchgang an Koksgas auch graphisch dar. Der Versuch ist beendet, wenn die Kurve des Entschwefelungseffektes ziemlich flach zu verlaufen beginnt, was in der Regel der Fall ist, wenn der Entschwefelungseffekt auf etwa 20 - 40 % abgesunken ist.

~~Man bringt sodann die Massen möglichst quantitativ aus den Türmen in flache Porzellanschalen, trocknet etwa 7 - 8 Stunden bei 70° im Trockenschrank und bestimmt in einer staubfein gepulverten Durchschnittsprobe den Schwefelgehalt durch Extraktion im Soxhletapparat.~~

Man gibt den Schwefelgehalt in % an. Ferner wird die Schwefelmenge, die von 100 g trockener Masse aufgenommen worden ist, ermittelt. Durch Umrechnung dieser Schwefelmengen, die man auf den kleinsten Wert als Einheit bezieht, erhält man Zahlen, die zusammen mit den obigen Werten als Maßstab für die Aktivität der einzelnen Massen dienen können.

Berechnung:

$$\text{Entschwefelungseffekt} = \frac{(a - b) \cdot 100}{a} = \%$$

- a = H<sub>2</sub>S-Gehalt des Gases vor der Masse (Rohgas).
- b = H<sub>2</sub>S-Gehalt des Gases nach der Masse.

Schwefelgehalt der Masse:

$$\% S = \frac{\text{gef. Schwefel in g} \cdot 100}{\text{angew. Masse in g} + \text{gef. Schwefel in g}}$$

Schwefelmenge (von 100 g Masse aufgenommen):

$$\text{g Schwefel} = \frac{\text{gef. Schwefel in g} \cdot 100}{\text{angew. Masse in g}}$$

Beispiel: Vergleich von Luxmasse, Raseneisenerz u. Gemisch.

Das Gemisch besteht aus etwa gleichen Teilen Luxmasse, Raseneisenerz und alter, teilweise verbrauchter Masse mit einem schon vorhandenen Schwefelgehalt von 8,10 % in Originalmasse und 14,38 % in trockener Masse (H<sub>2</sub>O = 43,66 %)

Der Wassergehalt der Durchschnittsproben wurde als

Mittelwert von drei Bestimmungen

- 1) in Luxmasse mit 48,88 %
- 2) in Raseneisenerz mit 48,18 %
- 3) im Gemisch mit 43,66 % bestimmt.

Zur Schwefelung mit Rohgas sollen angewandt werden:

Je 31,0 g der trockenen Massen.

Man berechnet die anzuwendenden Mengen der Originalmassen nach der Gleichung:

$$\text{Originalmasse} = \frac{31 \cdot 100}{(100 - \text{Wassergehalt \%})} \quad \text{g}$$

$$1) \text{ Luxmasse} = \frac{31 \cdot 100}{100 - 48,88} = 60,6 \text{ g}$$

$$2) \text{ Raseneisenerz} = \frac{31 \cdot 100}{100 - 48,18} = 59,8 \text{ g}$$

$$3) \text{ Gemisch} = \frac{31 \cdot 100}{100 - 43,66} = 55,0 \text{ g}$$

Entschwefelungseffekt (Stichprobe):

$$\text{H}_2\text{S-Gehalt vor der Masse (Rohgas)} = 5,84 \text{ g/m}^3$$

$$\text{H}_2\text{S-Gehalt nach der Masse} = 1,75 \text{ "}$$

$$\text{Entschwefelungseffekt} = \frac{(5,84 - 1,75) \cdot 100}{5,84} = 70,0 \%$$

Schwefelgehalt der trockenen Massen (nach der Schwefelung und Extraktion im Soxhletapparat):

- 1) Luxmasse 50,66 %
- 2) Raseneisenerz 35,56 %
- 3) Gemisch 51,66 % x)

x) Davon sind 43,54 % neu aufgenommen und  
8,12 % waren im Gemisch <sup>schon</sup> vorhanden.

Von 100 g trockener Masse sind also aufgenommen worden:

$$g \text{ Schwefel} = \frac{100 \cdot \% S}{100 - \% S} ;$$

$$100 \text{ g Luxmasse haben aufgenommen: } \frac{100 \cdot 50,66}{100 - 50,66} = 102,7 \text{ g S}$$

$$100 \text{ g Raseneisenerz haben aufgenommen: } \frac{100 \cdot 35,56}{100 - 35,56} = 55,2 \text{ g S}$$

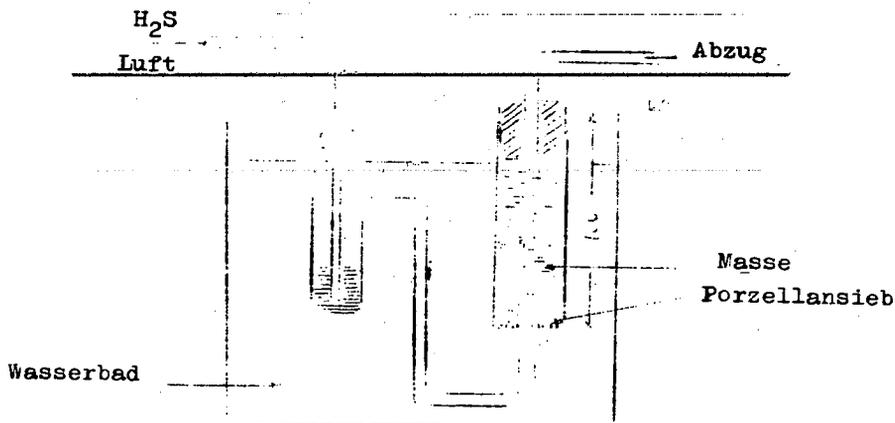
$$100 \text{ g Gemisch haben aufgenommen: } \frac{100 \cdot 43,54}{100 - 43,54} = 77,1 \text{ g S}$$

Bezieht man die von 100 g Masse aufgenommenen Schwefelmengen auf Raseneisenerz als Einheit, so erhält man als Aktivitätszahlen für

Luxmasse	1,86
Raseneisenerz	1
Gemisch	1,4

II) Schwefelung der Masse mit reinem Schwefelwasserstoff, Prüfung der Masse auf ihre Aufnahmefähigkeit (Schwefelkapazität)

(In der Anlehnung an die Vorschrift von H. Broche, Brennstoffchemie 13, 205(1932); vgl. auch Gemmel, Gas World, 77, 196; C. 1923 II, 66)



Das Beladungsrohr besteht aus einem unten konisch verjüngten Glasrohr (l = 100 mm, Ø = 32 mm), das oben durch einen durchbohrten Gummistopfen abgeschlossen ist, durch den die aus dem Rohr austretenden Gase in den Abzug geleitet werden. Die Verjüngung, auf der ein Porzellansieb zur Aufnahme der Masse liegt, setzt sich in ein gebogenes Glasrohr fort, an das mit einem Gummischlauch ein mit Wasser gefüllter Blasenähler angeschlossen ist. Der Blasenähler steht mit dem Schwefelwasserstoffentwickler (Kipp) bzw. mit der Luftleitung in Verbindung. Die ganze Apparatur hängt in einem Wasserbad. Je nach der Zahl der vergleichsweise zu untersuchenden Massen werden die einzelnen Beladungsrohre nebeneinander in dasselbe Wasserbad gehängt und im Parallelstrom betrieben.

Man füllt nun die Durchschnittsproben, entsprechend genau 20 g trockener Masse, gleichmäßig und locker in die Beladungsrohre ein und leitet eine Stunde lang Schwefelwasserstoff durch die Masse, wobei die Geschwindigkeit des Gasstroms so eingestellt wird, daß in der Sekunde bei allen Rohren gleichmäßig zwei Blasen durch den Zähler gehen. Darauf wird zwei Stunden lang mittels Durchleiten von Luft (5 - 6 Blasen/sec.) regeneriert, wobei das Wasserbad schwach erwärmt wird (höchstens 30 - 40°C.), während das Wasserbad bei der Beladung kalt bleibt. Man wiederholt diese Behandlung abwechselnd 1 Stunde Schwefelwasserstoff- und 2-Stunden Luft- im ganzen dreißig mal. Dabei muß das Wasser im Blasenähler von Zeit zu Zeit ergänzt werden, um die mit dem Gasstrom weggeführte Feuchtigkeit zu ergänzen.

Nach beendigter Schwefelung wird die Masse aus dem Röhrchen möglichst quantitativ in ein flaches Porzellanschälchen gebracht und bei 70°C. im Trockenschrank getrocknet, worauf der Schwefelgehalt in der üblichen Weise durch Extraktion im Soxhletapparat bestimmt wird.

Die Schwefelkapazität, d.h. der Gehalt der trockenen Masse an Schwefel, errechnet sich wie folgt:  
Ist a die gefundene Menge Schwefel in g, so ist die

$$\text{Schwefelkapazität} = \frac{100 \cdot a}{a + 20} = \% \text{ S.}$$

Daraus berechnet sich, wie im vorhergehenden Versuch angegeben, die von 100 g trockener Masse aufgenommene Schwefelmenge.

Beispiel: Vergleich von Luxmasse, Raseneisenerz und Gemisch. Das Gemisch war wie im vorhergehenden Versuch zusammengesetzt und enthielt 14,38 % Schwefel in trockener Masse.

Nach der Schwefelung wurden folgende Mengen Schwefel (Soxhlet) gefunden:

Luxmasse:	34,141 g
Raseneisenerz:	12,030 g
Gemisch:	29,036 g x)
x) davon sind	26,160 g S neu aufgenommen und
	2,876 g S waren im Gemisch schon

vorhanden. Angewandt waren je 20 g zur Schwefelung.

Daraus berechnet sich die Schwefelkapazität wie folgt:

1) Luxmasse =	$\frac{100 \cdot 34,141}{34,141 + 20}$	= 63,06 %
2) Raseneisenerz =	$\frac{100 \cdot 12,030}{12,030 + 20}$	= 37,56 %
3) Gemisch =	$\frac{100 \cdot 29,036}{26,160 + 20}$	= 62,90 % x)

x) Davon sind	56,67 %
neu aufgenommen und	6,23 %

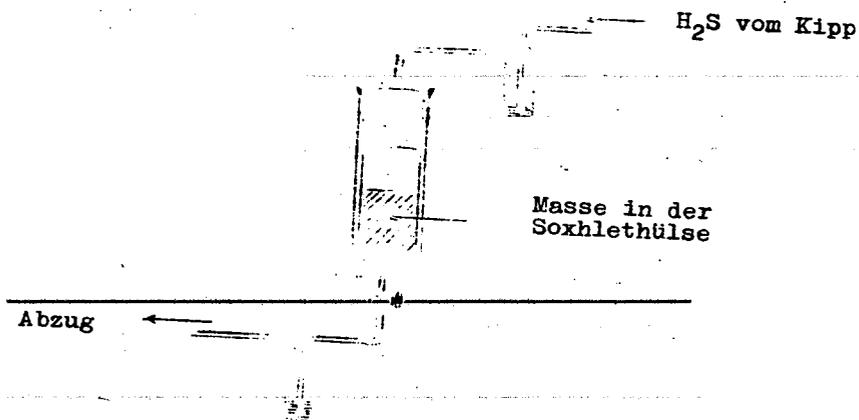
waren im Gemisch vorhanden.

100 g Luxmasse haben also aufgenommen:	$\frac{100 \cdot 63,06}{100 - 63,06}$	= 170,7 g S
100 g Raseneisenerz " " " "	$\frac{100 \cdot 37,56}{100 - 37,56}$	= 60,15 g S
100 g Gemisch " " " "	$\frac{100 \cdot 56,67}{100 - 56,67}$	= 130,8 g S

Bezieht man die von 100 g Masse aufgenommene Schwefelmenge auf Raseneisenerz als Einheit, so erhält man als Aktivitätszahlen für

Luxmasse	2,8
Raseneisenerz	1
Gemisch	2,2

Die Lehr- und Versuchsanstalt in Karlsruhe (Gasinstitut; s. Gaskursus S. 213 Aufl. 1929, sowie Z.f. angew. Chemie 27, 638 (1914).) bestimmt die Schwefelkapazität von Gasreinigungsmasse in einem besonderen Beladungsrohr, indem 10 g feinstpulverisierter, trockener Masse nach ihrer Anfeuchtung mit genau 4 ccm Wasser in einer Soxhlethülse so lange mit reinem Schwefelwasserstoff behandelt werden, bis bei Unterbrechung der Schwefelwasserstoffzufuhr in einem hinter den Sättigungsapparat geschalteten Blasenähler kein Aufsaugen der Sperrflüssigkeit innerhalb von drei Minuten mehr beobachtet wird. Hierauf wird die Masse durch vorsichtiges Durchsaugen von feuchter Luft, um eine zu starke Erwärmung oder gar Entzündung der Masse zu vermeiden, zwei Stunden lang regeneriert.



Vor dem Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff wird die Hülse mit der Masse etwa 7 - 8 Stunden bei 70° im Trockenschrank getrocknet und dann in der üblichen Weise im Soxhlet extrahiert. Derim Extraktionskölbchen nach dem Abdampfen und völligen Verflüchtigen des Schwefelkohlenstoffs durch Trocknen bei 80° bis zur Gewichtskonstanz zurückbleibende Schwefel entspricht dem aufgenommenen Schwefelwasserstoff.

Es kann natürlich auch nach dieser Methode eine mehrmalige Sättigung und Regeneration der Masse ohne Zwischenextraktion ausgeführt werden.

Literatur: Zeitschr. f. angew. Chemie 27, 638 (1914)