

Leuna, den 29. 12. 31.

7. 06

Verfahren
von H. J. von Mankoff im Claus-Ofen

Bei dem bekannten Clausproceß zur Verbrännung von Schwefelwasserstoff mit Luft zu Schwefel- und Wasserstoff über einem Bismut-Kontakt bei 450° C stellt es sich heraus, daß die Reaktionstemperaturen so niedrig sind. Die theoretische Verbrennungstemperatur müßte um etwa 1800° C liegen. Die niedrige tatsächliche Temperatur läßt sich demnach nur durch Abstrahlungsverluste des Ofens erklären.

Bekanntlich wird überrücklich geschätzt, ob die tatsächliche Temperatur nur durch Wärmeverluste zu erklären sind. Die Rechnung zeigt, daß dies der Fall ist und daß die theoretischen abstrahlungsverluste mit dem praktisch bekannten Wärmeausfluß über die Wärmeverluste gut übereinstimmen. Es ist daher zu erwarten, daß bei einer Ofenkonstruktion, welche die Reaktionswärme durch intensive planmäßige Kühlung besser als im Clausofen abzuführen gestattet, der Ofen wesentlich kleiner dazu, mit höherer Leistung gefahren werden kann; hierbei ist Voraussetzung, daß der Kontakt an und für sich eine höhere Leistung zuläßt, wofür noch keine Werte vorliegen.

Berechnung

Ein Clausofen für 3 te tägliche Schwefelverarbeitung benötigt nach Angabe von Herrn Dr. Logerer - Premitz 30 cbm Ofenraum. Hieraus ergibt sich, daß der Ofen etwa 3 m Manteldurchmesser und etwa 3 m gemessene Höhe hat.

3 te Schwefel entsprechen

$$1000 \cdot \frac{2 \cdot 21,4}{32} = 2500 \text{ cbm } H_2S.$$

$$\frac{252 \cdot 11 \cdot 3,2}{27,4 \cdot 1000}$$

1 cbm H_2S + $1/2$ cbm O_2 = 1 cbm H_2O + 1,31 kg Schwefel + 2200 Kal.

Produktionsleistung in Stunde $\frac{2500 \cdot 2200}{24} = 230.000 \text{ Kal./Std.}$

Die Proceß erfolgt bei 450° C Kontakttemperatur statt, ist also zu erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in der Kontaktschicht etwa 4-fach sein wird.

*) Siehe entsprechende Tabelle I.

Wärmeinhalt der Verbrennungsgase bei 450° C:

1 cbm H₂S + 2,5 cbm Luft = 3 cbm Rauchgas mit 33 % H₂O

Wärmeinhalt des Gases somit $\frac{2300 \cdot 450 \cdot 3 \cdot 0,33}{24} = 45\ 000$ Kal./Std.

Schmelzwärme des Schmelzofens und fühlbare Wärme im Schmelzofen = 11 000 Kal./Std.

Durch Abstrahlung abzuführende Reaktionswärme: $210\ 000 - 11\ 000 - 45\ 000 = 154\ 000$ Kal./Std.

Oberfläche des ausgemauerten Ofenmantels über dem Rest etwa 25qm, Abstrahlungsverlust etwa $25 \cdot 1000 = 25\ 000$ Kal./Std.,

Abstrahlung der nicht ausgemauerten Decke somit: $154\ 000 - 25\ 000 = 129\ 000$ Kal./Std.

Oberfläche der nicht ausgemauerten Decke und des nicht ausgemauerten Mantels etwa 27 qm. Diese Fläche ist noch vergrößert durch die Vorstüekungsformweisen, die die Fläche um etwa 30 % vergrößern, tatsächliche Abstrahlungsfläche etwa 35 qm.

Abstrahlungsverlust je qm Oberfläche somit etwa: $\frac{129\ 000}{35} = 3700$ Kal./m²Std.

Diese Wärme wird von der Kontaktoberfläche auf den Deckel gestrahlt. Bei 450° C Kontakttemperatur müsste die Manteltemperatur etwa 350° C sein, damit die gesamte Wärmemenge von der Kontaktschicht abgestrahlt werden kann. Bei 19° C Lufttemperatur und dann der Wärmeübergangskoeffizient der Wände an die Luft $\alpha = 10$ betragen; es ist dies ein durchaus normaler Wert.

Die Verbrennungsgase verlassen die Reaktionszone mit 450° C, den Ofen mit etwa 150° C. Die Ofenoberfläche unter dem Rest beträgt etwa 36 qm. Durch Abkühlung von 450° auf 150° C geben die Verbrennungsgase 32 000 Kal./Std. ab. Der Wärmeverlust je qm Oberfläche beträgt in diesem Teil des Kontaktofens 860 Kal./m²Std. Auch dieser Wert ist vollkommen normal.

Die Rechnung zeigt also, daß die Durchführbarkeit des Glaspessens lediglich von einer genügend großen Oberfläche des Ofens abhängig ist.

Es ist daher zu erwarten, wenn der Kontakt an und für sich eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit anläßt, daß bei einer wirksameren Kühlung der Kontaktschicht der Ofen entweder wesentlich kleiner ausgeführt bzw. die Leistung desselben erhöht werden kann. Die Kühlung kann entweder durch Wasser- oder Dampfmantel

erfolgen bzw. der Prozess in Röhrenöfen stattfinden. Es ist lo-
 diglich dafür Sorge zu tragen, das die Wandtemperatur der ge-
 kühlten Wände über dem Taupunkt der Gase von etwa 70° C liegt, um
 einen Angriff durch schwefelige Säure zu vermeiden. Bei Eisen
 ist auch über dem Taupunkt ev. ein Angriff, falls Schwefeldämpfe
 auftreten, zu befürchten. Aluminium würde jedem Angriff, auch bei
 Unterschreitung des Taupunktes standhalten.

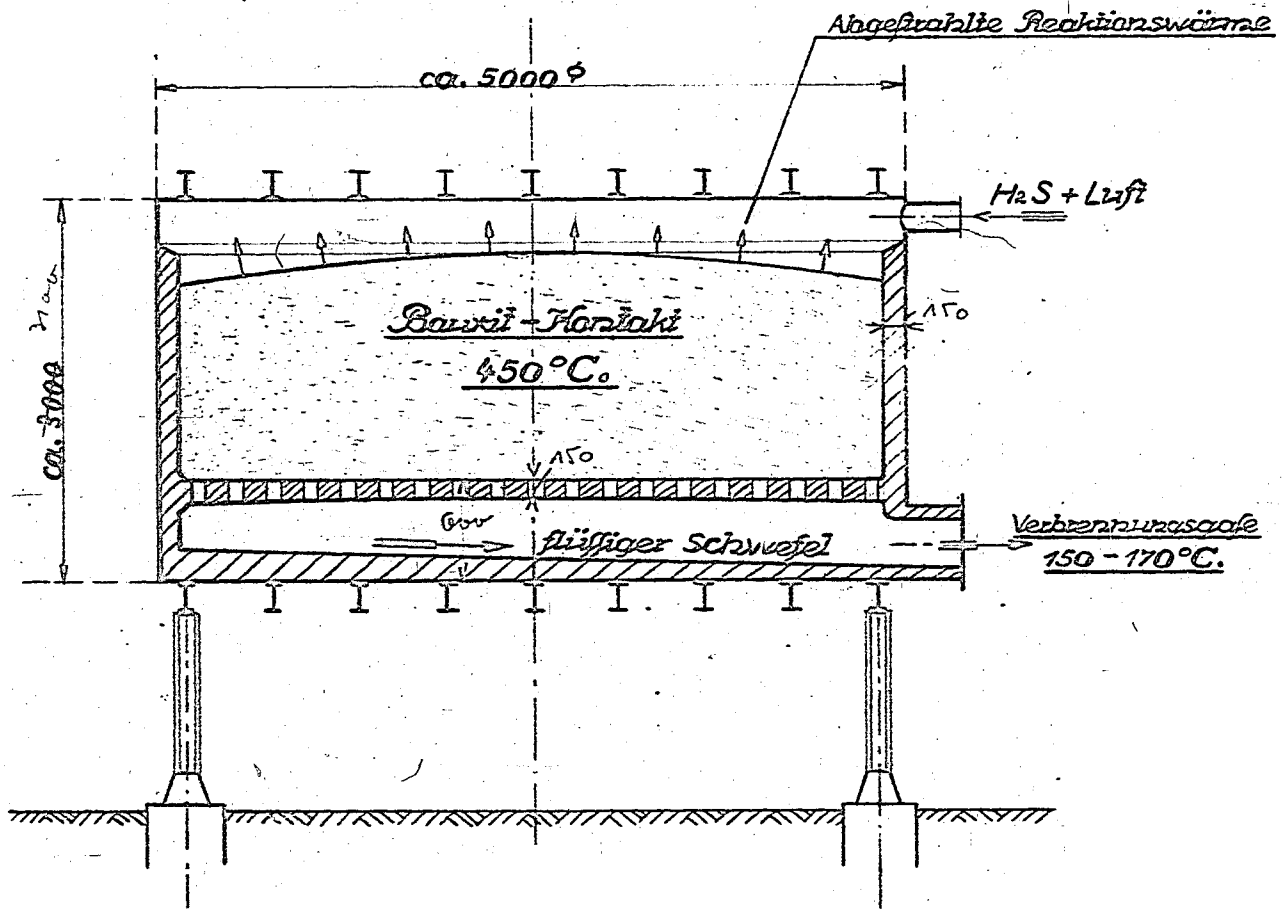
In anliegender Skizze ist ein Vorschlag von Herrn Göppinger
 dargestellt für einen Clausonfen mit intensiver Kühlung durch Ver-
 bor.

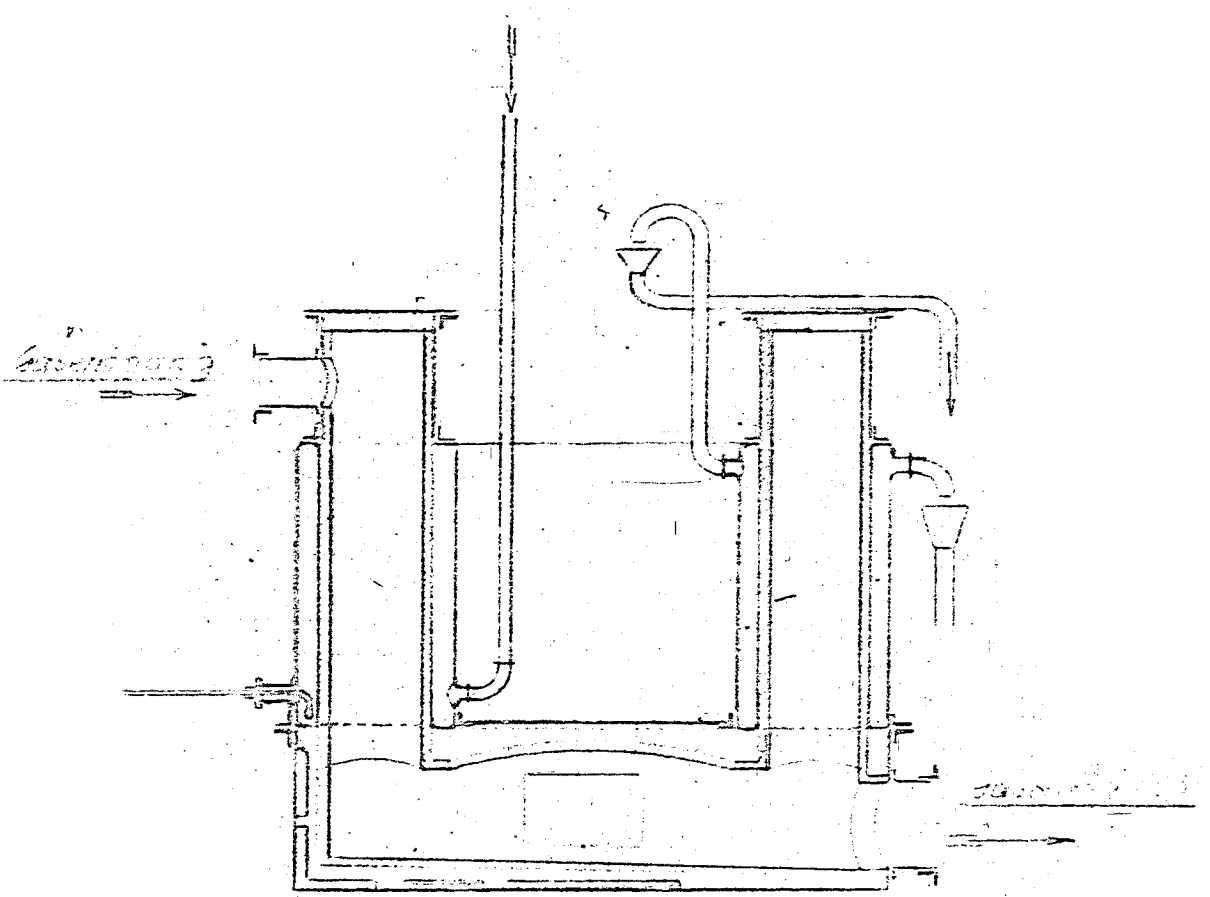
Reinhold

- D. für Herrn Dr. Strombeck,
- □ Dr. Koppe,
- □ Ober-Ing. Göppinger,
- □ Dr. Scholz,
- □ Dr. Harold,
- □ Dipl.-Ing. Koinke,
- 1 mal für die Akten.

Clouis-Ofen zur Erzeugung
von 3 Tonn Schmelze aus H_2S .

I.





M. Sk. 11693
27.12.34. 11.

Notiz über Versuche zur Gewinnung von elementarem Schwefel aus Gasen mit niedrigem Schwefelwasserstoffgehalt.

Die Verwertung des bei der Entschwefelung des Schlammwassers der Winkleranlage anfallenden Abgases geschieht z. Zt. in der Weise, dass es, um seinen Heizwert auszunutzen, in das Kraftgasnetz des Werkes geschickt wird. Da, wie aus den Entschwefelungsversuchen ¹⁾ hervorging, der Schwefelwasserstoffgehalt des Abgases unter gewissen Bedingungen zu beträchtlichen Werten steigen kann: 12 - 18 % H_2S neben 4 - 10 % H_2 , erscheint es möglich aus diesem Gas durch partielle Verbrennung den Schwefel in elementarer Form zu gewinnen. Die Feststellung dieser Möglichkeit war die Aufgabe der hier beschriebenen Versuche.

Als Versuchsapparatur wurde ein in einen elektrischen Ofen eingebautes senkrecht gestelltes Quarzrohr von 20 mm Durchmesser benutzt, das mit gekörnten Bauxit, wie er in der Kontaktwasserstofffabrik benutzt wird, beschickt wurde (Kontaktvolumen anfangs 200, von Versuch * ab 360 ccm). Das Gas wurde in einem innen mit Sedrapix angestrichenen Gasometer von etwa 1 m³ Inhalt gemischt, CO_2 und H_2 aus Bomben entnommen, H_2S im Kippapparat entwickelt. Da das Sperrwasser während des Versuchs ständig H_2S und CO_2 aus dem Gasgemisch herausnahm, wurde als H_2S - und H_2 -Gehalt des Ausgangsgases der als Versuchsdurchschnitt bestimmte Gehalt vor der Zumischung der Luft angenommen. Der abgeschiedene Schwefel wurde in einer mit Glycerinbad beheizten Wulfschen Flasche an deren Stelle später ein Becherglas trat, aufgefangen. Ein großer Teil des Schwefels schied sich jedoch erst in fein-flockiger Form überall dort ab, wo sich durch stärkere Abkühlung das Reaktionswasser niedergeschlagen hatte. Infolge dieses Verlustes war die Aufstellung einer Schwefelbilanz nicht möglich.

Nachdem bei den ersten Versuchen festgestellt war, dass eine nennenswerte Nachreaktion zwischen dem im Gas enthaltenen H_2S und CO_2 im kalten Teil der Kondensationsapparatur nicht mehr stattfand, wurden die Gasproben direkt aus dem Schwefelauffanggefäß entnommen. Die Versuche 13 und 14 dienten dazu, zu versuchen

¹⁾ A. 1820 Dr. Ha./Sfl. 22.11.52 Versuche zur Entfernung des Sulfidschwefels aus dem Schlammwasser der Winkleranlage.

ob eine trockene elektrostatische Abscheidung der vom Gas mitgeführten Schwefelteilchen möglich sei. Zu diesem Zweck wurde ein 70 mm im Durchmesser messendes mit Heizwicklung umhülltes Elektrofilter aus Glas hinter den Schwefelauffangbehälter geschaltet und bei etwa 140° Gastemperatur mit rund 30 000 Volt (Induktionsapparat) aufgeladen. Auch bei dieser Versuchsanordnung konnte weder eine wesentliche Schwefelabscheidung noch eine Nachreaktion zwischen H_2S und CO_2 festgestellt werden.

Der im Schwefelauffanggefäß aufgefangene Schwefel war kurz nach Inbetriebnahme einer frischen Kontaktschüttung stets von mit gerissenen Kontaktteilchen dunkel gefärbt und nahm erst nach einiger Zeit eine hellgelbe Farbe an. Auf Reinheit wurde er nicht untersucht. Der Kontakt ~~war~~ nach Beendigung der Versuche einen schwarzen kohligen Überzug angenommen, Kohlenstoff in analytisch meßbarer Menge konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Die Versuchsergebnisse sind auf Tabelle I und II zusammengestellt. Als Versuchs - Nr. sind die während eines Tages aufgeführten Versuche zusammengefasst, während die Buchstaben, die im Laufe des Tages vorgenommenen Abänderungen, die sich meistens über 1 - 2 Stunden erstreckten, angeben. Von Versuch 15 ab ist kein Wasserstoff mehr zugesetzt, der trotzdem im Gas enthaltene H_2 in Höhe von 2 - 4 % entsteht bei der Herstellung des H_2S im Kippapparat.

Als Ergebnis der Versuche läßt sich festhalten:

- 1) Gase mit 10 - 15% H_2S neben mehr oder weniger H_2 lassen sich ohne weiteres mit Luft über Kontakten auf elementaren S verarbeiten.
- 2) Die Reaktion und die Schwefelabscheidung verläuft um so vollkommener, selbst bis zur Reaktionszeit von unter 3 sec. herab, je tiefer die Reaktionstemperatur liegt. Die Reaktionstemperatur ließ sich im Versuch durch mehr oder minder große Kompensation der Abstrahlung durch verstärkte oder verminderte Außenheizung beeinflussen.

3) Der Umsatz zu elementarem Schwefel konnte bis auf 98 ~~99~~ % auf Eingangsschwefel bezogen gesteigert werden, wobei nur etwa 2 g S ($H_2S + SO_2$) in Endgas blieben.

16

- Dr. f. Herrn Dr. von Staden,
- " Obering. Sabel,
- " Dr. Herold,
- " Dr. Rumscheidt
- " Dipl. Ing. Keinke,
- " Dr. Eckhard,
- " Dr. Hanisch,

Büro Akte
Postumlauf
1 Reserve

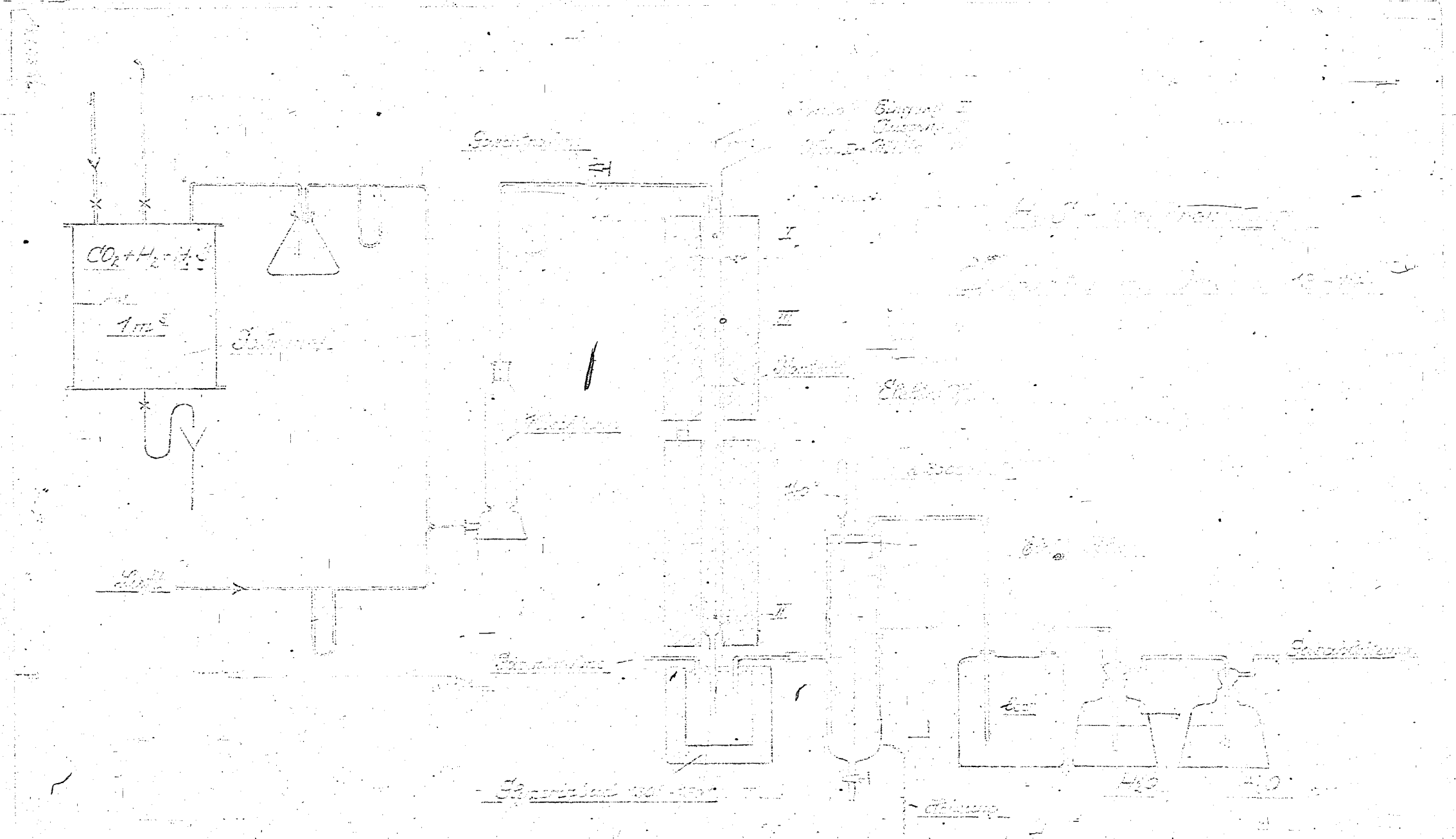
1.

| Ver- suchs- Nr. | Temperaturen | | | Belastung | | | Rohgas | | Abgas | |
|-----------------------|---------------|---------|-------|-----------|------|-------|------------------|----------------|------------------|------------------|
| | K o n t a K t | Ofen | | Gas | Luft | Reak- | H ₂ S | H ₂ | H ₂ S | SO ₂ |
| | Open | Ausgang | Mitte | l/h | l/h | tions | g | g | g/m ³ | g/m ³ |
| | °C | °C | °C | l/h | l/h | sec. | g | g | g/m ³ | g/m ³ |
| 1 | 460 | 410 | 455 | 68 | 26 | 1,5 | 3,0 | ? | 0,0 | ? |
| 2 | 500 | 400 | 485 | 31 | 13 | 3,2 | 12,2 | 11,6 | 13,3 | 5,6 |
| 3 | 410 | 310 | 395 | 31 | 13 | 3,2 | 10,9 | 17,3 | 45,0 | 4,6 |
| 4 | 435 | 345 | 405 | 31 | 13 | 3,8 | 14,4 | 16,5 | 36,0 | 6,3 |
| 5a | 455 | 335 | 400 | 68 | 26 | 2,7 | 6,3 | 18,0 | 19,7 | 7,6 |
| 5b | 440 | 320 | 400 | 68 | 26 | 2,7 | 13,9 | 18,4 | 66,0 | 13,7 |
| 5c | 465 | 285 | 400 | 68 | 29,5 | 2,9 | 13,9 | 18,4 | 38, | 36,5 |
| 6 | 395 | 295 | 365 | 52 | 20 | 3,3 | 18 | 19,2 | 185 | 36,2 |
| 7 | 400 | 285 | 365 | 52 | 20 | 3,3 | 10,3 | 12,8 | 104 | 9,7 |
| 8a | 430 | 320 | 400 | 52 | 23 | 3,4 | 14,5 | 11,4 | 85,5 | 14,6 |
| 8b | 450 | 318 | 400 | 52 | 26 | 3,2 | | | 73,0 | 12,0 |
| 8c | 433 | 310 | 400 | 52 | 30 | 3,1 | | | 40,0 | 10,0 |
| 8d | 440 | 305 | 405 | 52 | 35 | 2,9 | | | 23,0 | 2,0 |
| 8e | 440 | 305 | 405 | 52 | 40 | 2,8 | | | 15,0 | 3,0 |
| 9a | 435 | 305 | 405 | 52 | 23 | 3,4 | | | 105 | 0,0 |
| 9b | 445 | 305 | 405 | 52 | 30 | 3,1 | | | 72,0 | 4,0 |
| 9c | 450 | 290 | 405 | 52 | 35 | 2,9 | 11,0 | 13,4 | 31,0 | 0,0 |
| 9d | 460 | 280 | 405 | 52 | 40 | 2,8 | | | 12,5 | 0,0 |
| 9e | 470 | 280 | 405 | 52 | 45 | 2,6 | | | 7,0 | 0,0 |
| 10a | 420 | 285 | 365 | 52 | 45 | 2,6 | 11,6 | 11,8 | 3,3 | 40,1 |
| 10b | 430 | 235 | 355 | 52 | 40 | 3,0 | | | 5,3 | 19,8 |
| 11 | 400 | 240 | 320 | 52 | 40 | 3,2 | 14,7 | 9,0 | 10,6 | 16,9 |
| 12a | 380 | 255 | 310 | 52 | 40 | 3,2 | | | 3,9 | 28,6 |
| 12b | 400 | 225 | 310 | 52 | 36 | 3,3 | 13,4 | 7,2 | 6,3 | 7,3 |
| 12c | 375 | 185 | 300 | 31 | 31 | 4,8 | 13,0 | 9,6 | 6,6 | 29,3 |

II.

| Versuchs-Nr. | Temperaturen | | | Belastung | | | Rohgas | | Abgas | |
|--------------|---------------|---------|------------|-----------|----------|--------------------|------------------|----------------|------------------|--------------------|
| | K o n t a k t | | Ofen Mitte | Gas 1/h | Luft 1/h | Reaktionszeit sec. | H ₂ S | H ₂ | H ₂ S | SO ₂ |
| | Oben | Ausgang | | | | | % | % | g/m ³ | g/m ³ |
| 13a | 405 | 395 | 440 | 32 | 33 | 3,0 | | | 21,5 | 50,0 ¹⁾ |
| 13b | 425 | 395 | 450 | 32 | 38 | 2,8 | | | 18,6 | 38,2 |
| 13c | 405 | 395 | 460 | 32 | 16 | 4,1 | 20,8 | - | 3,2 | 62,0 |
| 13d | 365 | 395 | 455 | 32 | 12 | 4,5 | | | 10,6 | 10,5 |
| 14a | 325 | 375 | 410 | 32 | 12 | 4,8 | 15,0 | - | 22,6 | 7,1 |
| 14b | 335 | 350 | 400 | 32 | 14 | 4,6 | 13,2 | - | 9,5 | 12,7 |
| 15a | 245 | 335 | 355 | 32 | 14,5 | 4,9 | 13,0 | - | 3,0 | 36,5 |
| 15b | 300 | 345 | 365 | 32 | 10,0 | 5,3 | 13,0 | - | 2,8 | 10,1 |
| 15c | 300 | 340 | 365 | 32 | 9,0 | 5,4 | 12,4 | - | 10,5 | 5,3 |
| 15d | 300 | 340 | 365 | 32 | 10,0 | 5,3 | 12,4 | - | 12,5 | 4,5 |
| 16a | 270 | 285 | 315 | 32 | 10,0 | 5,7 | | - | 20,7 | 4,6 |
| 16b | 265 | 275 | 310 | 32 | 12,5 | 5,4 | 11,5 | - | 15,2 | 4,2 |
| 16c | 265 | 270 | 310 | 32 | 13,5 | 5,3 | | - | 6,2 | 4,7 |
| 17a | 235 | 265 | 270 | 32 | 13,5 | 5,6 | 15,4 | - | 6,3 | 2,7 |
| 17b | 225 | 210 | - | 32 | 16,0 | 6,2 | 15,6 | - | 4,1 | 4,6 |
| 17c | 230 | 180 | 230 | 32 | 14,5 | 6,1 | 15,6 | - | 1,2 | 7,5 |
| 17d | 235 | 185 | 235 | 32 | 13,5 | 6,2 | 15,6 | - | 1,5 | 2,5 |
| 17e | 230 | 185 | 230 | 32 | 14,5 | 6,1 | 13,3 | - | 9,0 | 6,0 |
| 17f | 195 | 145 | 200 | 32 | 16,0 | 6,2 | 13,3 | - | 1,8 | 0,7 |
| 18a | 150 | 155 | 200 | 45 | 22 | 4,4 | | - | 1,6 | 4,2 |
| 18b | 165 | 140 | 205 | 45 | 20 | 4,5 | 14,0 | - | 0,7 | 1,1 |
| 18c | 175 | 145 | 235 | 60 | 26 | 3,2 | | 3,6 | 1,1 | 4,5 |
| 18d | 170 | 155 | 255 | 70 | 26 | 2,8 | 12,4 | - | 1,6 | 0,2 |

¹⁾ Elektrofilter, kein H₂ - Zusatz.



Generator
 Electrolysis

40°

40°

40°

Succinimide

Generator

Electrolysis

40°

40°

1913

