

# Verfahren und Vorrichtung zur analytischen Bestimmung von Schwefelsäurenebeln, angewendet für die Röst- und Kontaktgase der Schwefelsäure-Industrie.

Von Dr. R. KRAUS.

(Eingeg. 3. Dezember 1934.)

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Werk Aussig a. d. E., Tschechoslowakei.

Es ist bekannt und auch in dieser Zeitschrift durch *H. Remy*<sup>1)</sup> wiederholt gezeigt worden, daß Nebel und Rauche infolge der geringen Beweglichkeit ihrer kolloid-dispersen Teilchen beim Passieren flüssiger Waschmittel oder fester Absorptionsstoffe nur in sehr geringem Maße absorbiert werden.

Das vorliegende Verfahren beruht auf der bekannten Tatsache, daß Nebel und Stäube durch kondensierenden Wasserdampf niedergeschlagen werden. Bei der Ausführung wird der SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> enthaltende Gasstrom zunächst bei nahe 100° mit Wasserdampf gesättigt und dann durch eine Kühlzone geleitet, in welcher die Säurenebel kontinuierlich nach Beschwerung mit kondensiertem Wasserdampf niederfallen. Es wird ein gänzlich SO<sub>3</sub>-freier, jedoch noch alles SO<sub>2</sub> enthaltender Restgasstrom, in welchem das SO<sub>2</sub> nach Absorption in Lauge bestimmt werden kann, erhalten. In dem durch Kondensation niedergeschlagenen Wasser kann der Schwefelsäurenebel durch Titration mit Lauge oder durch Fällung mit BaCl<sub>2</sub> ermittelt werden<sup>2)</sup>.

Die hierfür entwickelte Apparatur (Abb. 1) besteht aus zwei hintereinander geschalteten Kondensationssystemen und dem Absorptionssystem.

Vor der Gasprobe-Entnahme werden die Kölben K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> mit je 130 bis 150 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser, der Kolben A mit 200 cm<sup>3</sup> und die Waschflasche B mit 20 cm<sup>3</sup> Normalnatronlauge beschickt. (Wird ein nur wenige Zehntelprozente SO<sub>2</sub> enthaltendes Kontaktgas analysiert, so beschicke man A mit 200 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  J- und B mit 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung.) Nach Anschluß der Kühl器 K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> an eine Kaltwasserleitung wird das Wasser in K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> durch die mit elektrischer Heizwicklung versehenen und gegen Wärmeverluste entsprechend isolierten Aluminiumnäpfe N<sub>1</sub> und N<sub>2</sub> ohne Vorschaltwiderstand mit Lichtstrom zum Kochen erhitzt.

Während der Gasprobe-Entnahme wird das Prüfgas durch den als Kugelschliffgelenk ausgebildeten Glasstutzen G, der an die Gaszapfstelle angeschlossen ist, mit Hilfe eines mit Z verbundenen, entsprechend geeichten Aspirators durch die Apparatur gesaugt<sup>3)</sup>. Man stellt die Gasgeschwindigkeit je nach der Menge des im Prüfgas vorhandenen Säurenebels und SO<sub>2</sub>-Anteiles ein; sie beträgt bei der Analyse von Röst- und Kontaktgasen etwa 50 bis 150 cm<sup>3</sup>/min. Bei dieser Gasgeschwindigkeit kann mit obiger Beschickung ein Analysendurchschnitt über eine Betriebszeit von 10 h erhalten werden.

Nach der Gasprobe-Entnahme wird das mit Hilfe des Aspirators abgesaugte Gasvolumen unter Berücksichtigung von Temperatur, Barometerstand, Unterdruck und Wasserdampftension gemessen und unter gasdichtem Verschluß für die weitere Analyse aufbewahrt. Dann wird nach Vor-

<sup>1)</sup> Sorption von Gasen, Dämpfen und Nebeln, diese Ztschr. 46, 101 [1933]; Absorptionseigentümlichkeiten von Salzsäurenebeln, diese Ztschr. 47, 445 [1934].

<sup>2)</sup> Die Schwefelsäurenebel seien im folgenden kurz als SO<sub>3</sub> bezeichnet.

<sup>3)</sup> Die einzelnen Apparaturteile sind durch gut dichtende, mittels Gummischlauchstückchen aneinandergepreßte Glasschliffe verbunden. Hierzu eignen sich die beweglichen Kugelschliffgelenke der Firma Cornelius Heinz, Aachen.

schaltung einer mit Lauge beschickten Waschflasche bei G reine Luft mit einer Geschwindigkeit von etwa 150 cm<sup>3</sup>/min etwa 10 min durch die Apparatur gesaugt und der Flüssigkeitsinhalt der Kölben K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> hierbei im Kochen gehalten, um etwa gelöstes SO<sub>2</sub> in das Absorptionssystem A und B überzuführen. Nun stellt man die Heizung der Näpfe N<sub>1</sub> und N<sub>2</sub> ab und läßt den Inhalt der Kölben K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> erkalten; die Kühl器 K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> bleiben dabei noch in Betrieb.

Bemerkung: Bei der Einstellung der Sauggeschwindigkeit ist vornehmlich darauf zu achten, daß die in den Kühlern aufsteigenden Säure- und Flugstaubnebel schon in den untersten Kugeln des Kühlers K<sub>2</sub> verschwinden; der obere Teil von K<sub>2</sub> muß vollkommen klar sein.

Aspirator. Zum Absaugen des Prüfgases hat sich die in Abb. 2 dargestellte einfache Vorrichtung für technische Analysen bewährt. Sie besteht aus dem an die SO<sub>3</sub>- und SO<sub>2</sub>-Absorptionsapparatur bei Z angeschlossenen Saugballon B<sub>1</sub> und dem Meßballon B<sub>2</sub>; sie fassen ungefähr je 35 l.

Vor der Gasprobeentnahme sind B<sub>1</sub> und die Leitungssstücke zwischen den Quetschhähnen Q<sub>1</sub> und Q<sub>2</sub> und darüber hinaus bis N mit der Sperrflüssigkeit (Kochsalzlösung) gefüllt; B<sub>2</sub> ist leer.

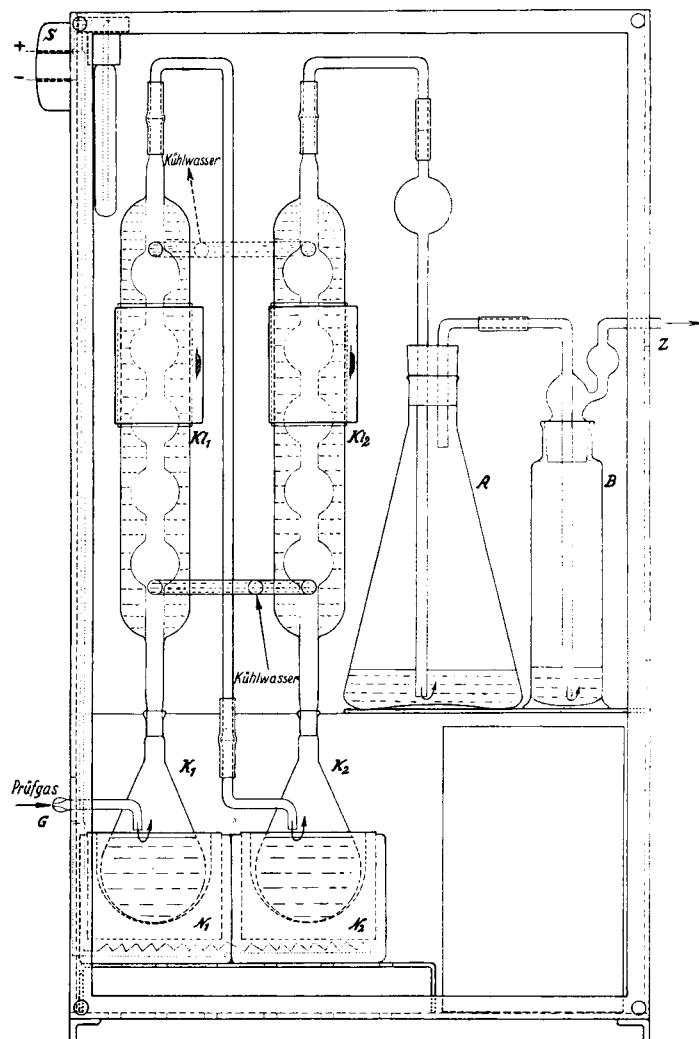


Abb. 1.

Zur Gasprobe-Entnahme wird G mit der Gaszapfstelle verbunden,  $Q_2$  geöffnet und hierauf  $Q_1$  so lange gelockert, bis das Prüfgas den Apparat A mit der anzuwendenden Geschwindigkeit durchstreicht. Während der Gasprobe-Entnahme überträgt man die Regulierung des Gasstromes von  $Q_1$  auf  $Q_2$ . Ist die Sperrflüssigkeit in  $B_2$  nach Absaugung von etwa 30 l bis zum Niveau n gestiegen (wobei der Boden von  $B_1$  noch mit einigen Liter Wasser bedeckt sein soll), so wird die Gasprobe-Entnahme abgestellt, d. h. zuerst  $Q_2$ , dann  $Q_1$  geschlossen und G von der Zapfstelle gelöst. Nunmehr wird bei G mittels einer an Z angeschlossenen 10-l-Flasche nach dem gleichen Prinzip reine Luft zur Ausspülung durch den Apparat A gesaugt.

Zur Messung des Restgases wird  $B_1$  so lange gesenkt, bis die Sperrflüssigkeit in  $B_1$  und  $B_2$  ungefähr gleich hoch steht, und  $Q_2$  geöffnet, um einen gegen den Barometerstand b vorhandenen Unterdruck in  $B_1$  auszugleichen. Das in  $B_1$  eingeschlossene, aus  $O_2$  und  $N_2$  bestehende Restgasvolumen kann bei gleicher Niveahöhe der in  $B_1$  und  $B_2$  befindlichen Sperrflüssigkeit an  $B_2$  in Liter von b mm Hg und  $t^0$  (Thermometer in  $B_1$ ) abgelesen werden.

Vor der Gasanalyse des Inhaltes der Flasche  $B_1$ , des Restgases, wird  $B_2$  zweckmäßig bis zur ursprünglichen Lage von  $B_1$  gehoben; die Gasprobe kann dann bei  $Q_1$  unter dem Druck des von  $B_2$  nach  $B_1$  fließenden Wassers entnommen werden.

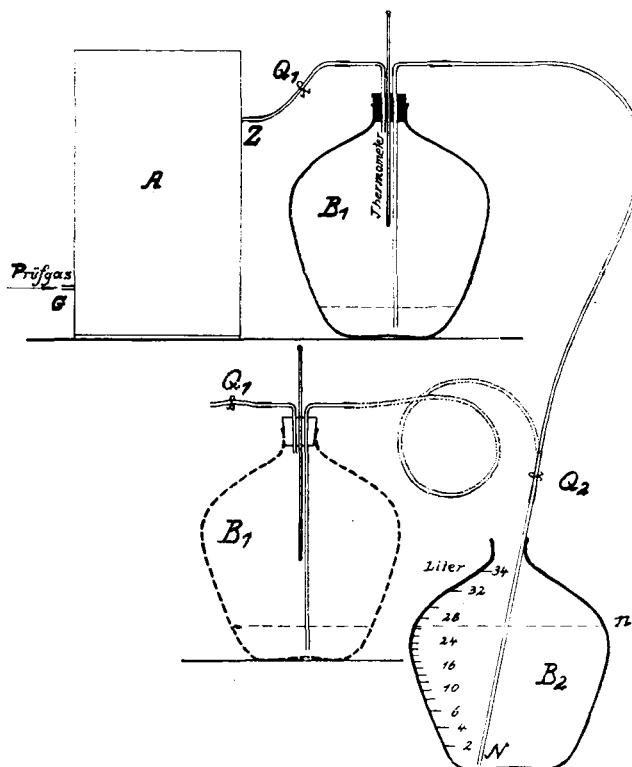


Abb. 2. Prüfgas-Saugvorrichtung.

#### Gasanalyse.

Zur Bestimmung des  $SO_3$  (der Schwefelsäurenebel) wird der Inhalt der Kondensationskölbchen  $K_1$  und  $K_2$  vom ungelösten Flugstaub filtriert und im Filtrat  $SO_3$  durch Titration oder durch Fällung mit  $BaCl_2$  bestimmt.

Zur Bestimmung des  $SO_2$  füllte man den Inhalt der Absorptionsgefäß A und B auf  $1000 \text{ cm}^3$  auf, oxydiere einen aliquoten Teil dieser Lösung ( $50 \text{ cm}^3$  oder weniger) nach Zusatz von Natronlauge ( $30 \text{ cm}^3$  n-NaOH) mit Brom, säuere erst dann mit HCl an und fälle mit  $BaCl_2$ .

$$\text{Liter } SO_2 (0^\circ, 760 \text{ mm}) = g BaSO_4 \cdot 0,0938.$$

Die  $SO_2$ -Bestimmung durch Rücktitration der im Absorptionssystem vorgelegten Normal-Natronlauge mit Normal-Salzsäure, wobei man Phenolphthalein bis zur  $Na_2SO_3$ -Stufe, Methylorange bis zur  $NaHSO_3$ -Stufe anwenden könnte, ist bei der Röstgasanalyse nicht ohne weiteres durchführbar, da  $Na_2SO_3$  in alkalischer Lösung durch den Röstgassauerstoff leicht zu  $Na_2SO_4$  oxydiert wird<sup>4)</sup>. Allerdings ließe sich das

<sup>4)</sup> E. Berl, Zur  $SO_2$ -Bestimmung in Röstgasen, Chemiker-Ztg. 45, 693 [1921].

$SO_2$  — da keine andere Säure mehr zugegen ist — nach vollständiger Oxydation der vorgelegten Lauge mit säurefreiem  $H_2O_2$  (und nach Verkochen desselben) durch Rücktitration mit Methylorange bestimmen.

Zur Bestimmung der Restgasanteile wird der Sauerstoff wie üblich nach Verbrennung in einer mit gelben Phosphorstängelchen beschickten Hempel-Pipette in einer Hempel-Gas-Bürette ermittelt und zunächst in Liter  $O_2$  pro 100 l Restgas angegeben; der Rest wird als  $N_2$  notiert.

Zu berücksichtigen ist, daß der  $SO_3$ - und  $SO_2$ -Aufnahmegerät zu Beginn der Gasprobe-Entnahme zwischen G und  $Q_1$  (Abb. 2) Luft enthält, die in das abzumessende Restgasvolumen gelangt; diese Luftmenge mißt im betriebsfertigen Apparat 1,35 l und hat  $0,281 O_2$ <sup>5)</sup>.

#### Überprüfung des Verfahrens im Laboratorium.

Sie wurde an einem aus  $SO_2$ , Stickstoff und Luft hergestellten, rund 7 Vol.-%  $SO_2$  enthaltenden künstlichen Röstgas vorgenommen. Ein vielstündiger Blindversuch zeigte zunächst, daß das  $SO_2$  in diesem Gase beim Hindurchtritt durch die Apparatur unter den Arbeitsbedingungen keine nennenswerte Oxydation zu  $H_2SO_4$  erfährt. Beim Leiten des Gases durch eine auf etwa  $400^\circ$  erhitzte Platinkontaktmasse setzte sich ein Teil des  $SO_2$  zu  $SO_3$  um. Die Höhe des Umsatzes ist hier bedeutungslos. Das  $SO_3$ - $SO_2$ -Luft-Gemisch gelangte dann in die Apparatur; die Geschwindigkeit des Gasstromes betrug  $140 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Die in der Zeiteinheit zugeführte  $SO_2$ -Menge (vor dem Kontakt) wurde genau ermittelt; dieser mußte die in der Zeiteinheit im  $SO_3$ -Kondensations- und im  $SO_2$ -Absorptionsystem aufgenommene Gesamt-S-Menge entsprechen.

Die Resultate befriedigten erst, als es durch Verwendung eines aus einem einzigen Stück Glasrohr verfertigten, von Kittstellen freien Kontakthohres und durch Trocknung des Röstgases mittels konz.  $H_2SO_4$  und  $P_2O_5$  gelang, jede Spur von kondensierter  $H_2SO_4$ , die sich noch vor dem analytischen Kondensationssystem bildete, zu vermeiden.

Als Beispiele seien eine Kurz- und eine Langanalyse angegeben.

Von 0,030 g  $SO_2/\text{min}$  wurden gefunden in

	45 min	7 h
im Kondensationssystem ...	0,0146	0,0144 g $SO_2/\text{min}$
und im Absorptionssystem ...	0,0157	0,0165 g $SO_2/\text{min}$
Summe:	0,0303	0,0310 g $SO_2/\text{min}$

Der im zugeleiteten  $SO_3$ -freien Röstgas analysierte S-Gehalt stimmt somit mit jenem des nach dem Platin-Kontakt erhaltenen Gasgemisches, in welchem nahezu die Hälfte des vorhandenen  $SO_2$  zu  $SO_3$  umgesetzt ist, innerhalb der Fehlerstreuung der Strömungsmesser-Meßmethodik gut überein. Dies bedeutet, daß die Säurenebel unter den vorliegenden Bedingungen im Kondensationssystem quantitativ niedergeschlagen werden.

#### Anwendung des Verfahrens im Schwefelsäurebetriebe.

Auf Einzeldaten kann hier nicht eingegangen werden. Es sei lediglich erwähnt, daß der Schwefelsäure-Nebel-Anteil beispielsweise im Röstgase nach dem Rötofen einem Gehalte von 0,35 Vol.-%  $SO_3$  gleichkam, nach der Wäsche jedoch nurmehr 0,06 Vol.-%  $SO_3$  ausmachte [Betriebsdurchschnitt von 6—8 h; Gasgeschwindigkeit vor den Kontaktkesseln etwa  $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ , nach dem Kontaktkessel (mit Rücksicht auf den hohen  $SO_3$ -Gehalt) nur 50—60  $\text{cm}^3/\text{min}$ .]

Im großen und ganzen decken sich die ermittelten  $SO_3$ -Werte mit den von Scheurer-Kestner<sup>6)</sup> angegebenen Ziffern, nach welchen im Röstgase nach Stückkiesöfen im Mittel 3,1 %, nach Feinkiesöfen im Mittel 3,5 % des Gesamt-S als  $SO_3$  vorhanden sind. [A. 10.]

<sup>5)</sup> Das Luftpolygon wäre noch von der Arbeitstemperatur, (etwa  $20^\circ$ ) auf Normalbedingungen zu reduzieren, eine Korrektur, welche hier vernachlässigt werden kann.

<sup>6)</sup> Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1916, I, 609.