

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 23.

Versuche zur Verwerthung der Abfallschwefelsäure der Mineralölindustrie und zur Wieder- gewinnung des Natrons aus Kreosotnatron.

(Aus den Laboratorien der Sächsisch-Thüringischen
Aktiengesellschaft für Braunkohlenverwerthung.)

Mitgetheilt von
Dr. Walter Heinrici.

Die bei der Reinigung des Braunkohlentheers und der Mineralöle durch Schwefelsäure entstehende sogenannte Abfallsäure bildet für die Mineralölindustrie ein recht lästiges Abfallerzeugniss, zu dessen Beseitigung oder nutzenbringender Verwerthung schon sehr zahlreiche Vorschläge gemacht worden sind; es hat sich jedoch keines dieser Verfahren dauernd einbürgern können.

Unsere schon seit längerer Zeit betriebenen Versuche zielten anfänglich darauf hinaus, die Abfallsäure auf Thonerdesulfat zu verarbeiten. Die Ausbeute an Sulfat war (besonders bei Anwendung von calcinirtem Thon sehr) reichlich; doch gelang die Darstellung eines eisenfreien Präparates nur unter Anwendung erheblicher Mengen theurer Chemikalien, deren Gebrauch im Grossbetrieb natürlich von vornherein ausgeschlossen erschien. Wenngleich sich dieser Übelstand noch durch Weiterverarbeitung des Thonerdesulfates auf Kali- und besonders Ammonium-Alaun, welche leicht eisenfrei und in vorzüglicher Beschaffenheit zu erhalten waren, umgehen liess, so wurde doch von einer Ausarbeitung des Verfahrens für den Grossbetrieb Abstand genommen, weil es sich trotzdem als unvortheilhaft erwies. Dasselbe Geschick theilte ein Verfahren zur Entfärbung der Abfallsäure mittels Kieselguhr. Die Kieselguhr wirkt allerdings insofern günstig auf die Abfallsäure ein, als sie, in genügender Menge zugesetzt, sämmtliche harzigen Bestandtheile, mit denen die Säure beladen ist, an sich zieht und damit eine wasserunlösliche Masse bildet, welche zur Wiedergewinnung der Kieselguhr nach dem Trocknen verbrannt werden kann. Die Säure selbst lässt sich nach dieser Behandlung beliebig weit eindampfen (wobei sich nur geringe Mengen von schwefliger Säure entwickeln), sieht aber dann noch

schwarzbraun aus und enthält selbstverständlich noch sämmtliche basischen Bestandtheile des Theeres.

Brauchbar und empfehlenswerth scheint uns hingegen nachstehend beschriebenes Verfahren zu sein, nach welchem die Abfallsäure auf elementaren Schwefel verarbeitet wird.

Die Abfallsäure wird unter Zuschlag von $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Grudekoks (bei dieser Menge ist ein Übersteigen des Blaseninhaltes nicht zu befürchten) gelinde erhitzt. Bekanntlich findet hierbei eine völlige Zersetzung der Schwefelsäure in Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Wasser statt. Nachdem das Wasser zum grössten Theile abgeschieden worden ist, leitet man das Gasgemisch durch einen Wäscher, welcher schweres Paraffinöl enthält, und entzieht ihm dadurch fast sämmtliches beigemengte Empyreuma. Aus dieser Waschvorrichtung treten die Gase in ein mit groben Stücken Grudekoks angefülltes und auf seiner ganzen Länge beheiztes Porzellan- oder Steingutrohr, in welchem die Reduction des Schwefeldioxyds zu Schwefel stattfindet. Von Wichtigkeit ist dabei die Regelung der Temperatur des Rohrinhaltts; ist dieselbe richtig, so geht die Zerlegung glatt vor sich; ist sie zu niedrig, so bleiben erhebliche Mengen Schwefeldioxyd unzersetzt, während bei zu hoher Temperatur die Möglichkeit zur Bildung von Schwefelkohlenstoff gegeben ist. Das Auftreten dieses Körpers ist jedoch von uns, trotz ziemlicher Überheizung des Rohres, nicht beobachtet worden. Unmittelbar an das Porzellanrohr ist eine geräumige gut gekühlte Vorlage angeschlossen, an deren Wandung sich der Schwefel verdichtet. Durch ein Gasentbindungsrohr entweicht das Kohlendioxyd in ruhigem gleichmässigem Strome und kann dann zweckmässig zur Zersetzung von Kreosotnatron, wie weiter unten beschrieben werden wird, dienen. Auf diese Weise ist es möglich, die Abfallsäure ohne Erzeugung weiterer lästiger Abfälle vollständig aus der Welt zu schaffen.

Der so gewonnene Schwefel ist geruchlos und entspricht auch hinsichtlich seiner Reinheit ziemlich weitgehenden Anforderungen. Es ist noch hervorzuheben, dass er völlig arsenfrei, selbst aus stark arsenhaltiger Ab-

fallsäure, erhalten wird, vorausgesetzt, dass man die Temperatur des Blaseninhalts nicht unnöthig hoch treibt; bei unseren Laboratoriumsversuchen verlief die Zersetzung der Säure zwischen 120 und 165° vollständig und stets gleichmässig.

Der Gehalt der Abfallsäure an H_2SO_4 ist ziemlich beträchtlichen Schwankungen unterworfen, übersteigt aber 40 Proc. kaum. Aus einer solchen Säure von 40 Proc. H_2SO_4 berechnet sich die Ausbeute an Schwefel auf 13 Proc., die Menge des bei unseren Versuchen erhaltenen Schwefels schwankte zwischen 11 und 11,5 Proc., was man als ein günstiges Ergebniss bezeichnen darf.

Es muss noch angeführt werden, dass die Gewinnung von Schwefel aus Schwefeldioxyd und Kohle bereits von anderen Industrien, welche viel Schwefeldioxyd in ihren Abgasen haben, in Anwendung gebracht worden ist. Für die Abfallsäure der Mineralölindustrie sind die vorliegenden Versuche zum ersten Male durchgeführt worden.

Ein weiteres Abfallerzeugniss der Mineralölindustrie ist das Kreosotnatron, welches bei der Reinigung des Theeres und der Mineralöle mit Natronlauge entsteht und im Wesentlichen die sauren Bestandtheile derselben — an Natron gebunden — darstellt. Auch hierbei sind zur Wiedergewinnung des Natrons zahlreiche Vorschläge gemacht worden, die aber nur zum kleinsten Theile Verwendung gefunden haben. Sie ähneln sich fast sämmtlich darin, dass man das Kreosotnatron durch Kohlendioxyd zersetzt, und dass das erhaltene Natriumcarbonat zur Zerstörung der äusserst hartnäckig anhaftenden organischen Stoffe heftig geglüht werden muss.

Das Glühen grosser Mengen von Natriumcarbonat ist aber für die Technik eine so missliche Sache, dass das Verfahren kaum Anwendung findet. In vereinzelten Fällen verarbeitet man infolge dessen das Kreosotnatron durch Neutralisation mit Abfallsäure auf Natriumsulfat, welches verkauft wird, oder lässt das Natron meistens ganz ungenutzt; die Kreosote gehen als „Kreosotöl“ in den Handel. Unsere Versuche, zu einem farb- und geruchlosen Natriumcarbonat auch ohne Glühen zu gelangen, haben ein Verfahren gezeigt, welches ohne grosse technische Schwierigkeiten durchführbar ist und das deshalb hier folgen mag.

Man zersetzt zuerst das mit Wasser verdünnte Kreosotnatron durch Kohlendioxyd. Als billige Kohlensäurequelle kann man sich des bei der Verarbeitung der Abfallsäure auf Schwefel frei werdenden Kohlendioxydes bedienen, wie dies bereits oben erörtert ist. Zum Gelingen des Verfahrens ist eine völlige

Abscheidung aller an Natron gebundenen Körper der Phenolreihe unbedingt erforderlich. Man erkennt das Ende dieser Reaction an der beginnenden Ausscheidung von weisslichen, sich bald zu Boden senkenden Flocken, welche aus Aluminiumhydroxyd bestehen, da das Kohlendioxyd das aus dem technischen Ätznatron stammende Natriumaluminat erst angreift, wenn die Zersetzung der Natronverbindungen der Phenolkörper beendet ist. Alsdann trennt man die wässrige, braungefärbte Natriumcarbonatlösung von den ausgeschiedenen, obenauf schwimmenden Kreosoten sorgfältig, filtrirt sie, um das Aluminiumhydroxyd zu entfernen, und dampft, falls es nöthig sein sollte, zur Krystallisation ein. Die Bildung von grossen Krystallen verhindert man durch zeitweiliges Umrühren und erhält ein Natriumcarbonat, welches anfänglich fast völlig rein erscheint, sich aber bald unter der Einwirkung von Licht und Luft rothbraun färbt und nach dem Causticiren keine farblose Lauge gibt. Diese Krystalle, — die wir als Rohsoda bezeichnen — lässt man gut abtropfen und überspült sie nöthigenfalls noch mit geringen Mengen kalten Wassers. Die Mutterlauge, welche bei richtigem Arbeiten nur noch geringe Mengen Natriumcarbonat, dagegen viel Schwefelnatrium und leicht lösliche Natronsalze einer Anzahl noch nicht näher untersuchter saurer Körper (Fettsäuren) enthält, gibt man verloren.

Zur weiteren Reinigung der Rohsoda erhitzt man die Krystalle ohne Wasserzusatz in einer flachen eisernen Schale, wodurch sie bei etwa 34° in ihrem Krystallwasser schmelzen. Bei fortgesetztem Eindampfen scheidet sich ein weisses pulveriges Salz von der Zusammensetzung: $Na_2CO_3 + H_2O$ aus, auf dessen Gewinnung das Reinigungsverfahren beruht. Man soggt es von Zeit zu Zeit aus, spült es auf einer geeigneten Vorrichtung mit wenig kaltem Wasser nach und erhält so ein farb- und geruchloses, licht- und luftbeständiges Natriumcarbonat, welches sich durch seine erheblich geringere Löslichkeit in Wasser von der gewöhnlichen Krystallform des Natriumcarbonats, mit 10 Mol. Krystallwasser, unterscheidet. Nach dem Causticiren gibt es eine farblose Lauge. Das zuletzt in der Abdampfschale Verbleibende, sowie die geringen Mengen des Spülwassers, gehen in den Betrieb zurück.