

Die mechanochemische Reaktion von Kiesabbrand mit Schwefelwasserstoff

Von R. SCHRADER und H. HENNEK

Mit 4 Abbildungen

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstage gewidmet

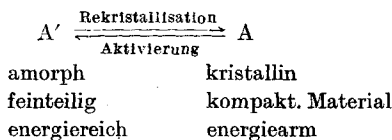
Inhaltsübersicht

Es wird über die mechanische Aktivierung von Kiesabbrand in einer Schwingmühle und die anschließende Reaktion mit Schwefelwasserstoff berichtet. Der gleiche Vorgang kann als mechanochemische Reaktion ablaufen, wobei Kiesabbrand während der Schwingmahlung unter Einwirkung von Schwefelwasserstoff steht. In beiden Fällen gelingt es, gegenüber Schwefelwasserstoff wenig aktiven Kiesabbrand so zu aktivieren, daß er als Gasreinigungsmasse brauchbar wird. Bei der mechanochemischen Reaktion wird die Temperaturabhängigkeit herausgearbeitet.

A. Einleitung

Ein amorpher, feinteiliger Ausgangsstoff A' läßt sich bekanntlich durch Temperung in einen gut kristallisierten, kompakten Endstoff A umwandeln. Bei dieser Rekristallisation geht in exothermer Reaktion der energiereichere in den energieärmeren Zustand über. Auf diesem Wege durchläuft der gleiche einheitliche Stoff viele Zwischenzustände, die z. B. durch eine Temperserie faßbar sind. — Grundsätzlich muß sich diese Reaktionsrichtung umkehren lassen. Vom gut kristallisierten, kompakten Material A (Idealkristall) ausgehend, sollte man durch Zufuhr von Energie (endotherme Reaktion) über viele mögliche Zwischenzustände (Realkristall) zu einem feinteiligen, amorphen Endzustand A' gelangen. Das kompakte Material erfährt also eine Aktivierung.

Zusammengefaßt:



Eine Möglichkeit, diese endotherme Reaktion zu realisieren, besteht z. B. in der Zufuhr von mechanischer Energie. In der Schwingmühle

steht ein Gerät zur Verfügung, das durch die hohen wirksamen Stoßkräfte¹⁾ die gewünschte Aktivierung voraussehen läßt.

Viele Untersuchungen über den aktiven Zustand zeigten, daß ein Festkörper durch Änderung seines Energiezustandes unter Beibehaltung seiner chemischen Zusammensetzung überraschende Eigenschaften erhält. Im allgemeinen nimmt die Reaktionsfähigkeit eines Festkörpers beim Übergang von A' nach A ab. Umgekehrt wird eine Aktivierung von A in Richtung A' die Reaktionsfähigkeit des Stoffes erhöhen.

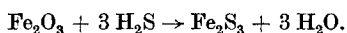
Die Steigerung der Reaktionsfähigkeit eines Stoffes durch Zuführung von mechanischer Energie ist auf 2 Wegen möglich:

1. Der Stoff wird z. B. in einer Schwingmühle, Kolloidmühle oder mittels Walzenstuhl behandelt. Dabei verändert sich lediglich sein physikalischer Zustand (Energieinhalt), während seine chemische Natur erhalten bleibt. In diesem Fall liegt eine „mechanische Aktivierung“ vor. Anschließend kann man den aktivierten Stoff an Hand einer chemischen Reaktion testen.

2. Der Stoff wird z. B. einer Schwingmahlbehandlung unterzogen. Dabei findet bereits eine chemische Reaktion statt, oder man bringt den Stoff gleichzeitig – also während der Aktivierung – mit anderen Stoffen zur Umsetzung. In diesem Fall spricht man von einer „mechanochemischen Reaktion“.

Beide Wege sollen am Beispiel von Kiesabbrand, der im wesentlichen α -Fe₂O₃ darstellt, besprochen werden, wobei die Reaktion mit Schwefelwasserstoff zur Charakterisierung des aktiven Zustandes dient.

Die für die Gasreinigung mit Eisenoxiden oder Hydroxiden zutreffende Grundreaktion kann man schematisch folgendermaßen formulieren:



Bekanntlich weisen natürliche α -Eisen(III)-oxide oder hochgeglühte Kiesabbrände keine oder nur geringe Aktivität gegenüber Schwefelwasserstoff auf, so daß diese Stoffe als technische Gasreinigungsmassen nicht in Betracht kommen. Daß es prinzipiell möglich ist, inaktiven Kiesabbrand mechanisch so zu aktivieren, daß er Schwefelwasserstoff in größeren Mengen aufzunehmen vermag, wurde bereits früher gezeigt²⁾. Die Möglichkeit einer mechanischen Aktivierung von Magnetit durch Schwingmahlung gegenüber Schwefelwasserstoff konnte ebenfalls nachgewiesen werden³⁾.

¹⁾ R. LIEBOLD, Technik **7**, 113-118 (1952); S. KIESSKALT, Z. Ver. dtsh. Ing. **91**, 313-315 (1949); W. BATEL, Chem.-Ing.-Techn. **30**, 567-572 (1958); E. STEURER, Chem. Techn. **16**, 1-10 (1943).

²⁾ R. SCHRADER, Chem.-Techn. **11**, 157 (1959).

³⁾ R. SCHRADER u. G. TETZNER, Z. anorg. allg. Chem. **309**, 55-64 (1961).

B. Ausführung der Versuche und Ergebnisse

Für die Untersuchungen stand ein Mischkiesabbrand vom Werk Muldenhütten bei Freiberg zur Verfügung.

Analyse der verwendeten Siebfraktion, Korngröße kleiner als 1 mm:

Fe(II)-Gehalt:	Spur	α -Fe ₂ O ₃ -Gehalt:	84 %
Fe(III)-Gehalt:	60%	ZnO-Gehalt:	2,5%
		CuO-Gehalt:	0,9%
		S-Gehalt:	2 %
		Löserückstand:	8,5%

1. Mechanische Aktivierung

Im Anschluß an Laborversuche wurden 5 t obigen Kiesabbrandes in einer Rohrschwingmühle Palla 35 U mit Stahlkugeln bei der Firma Klöckner-Humboldt-Deutz AG in Köln gemahlen. Die mechanische Aktivierung durchläuft in ihrer zeitabhängigen Wirkung auf das Kristallgitter ein Maximum³⁾, das empirisch gefunden wird.

Die chemische Prüfung des mechanisch aktivierten Kiesabbrandes erfolgte labormäßig nach der Methode Hofsäss⁴⁾ mit reinem Schwefelwasserstoff. Dabei wurden 4 g Kiesabbrand mit 8 g Seesand verschnitten und das Reaktionsgefäß auf 40 °C temperiert. Inner-

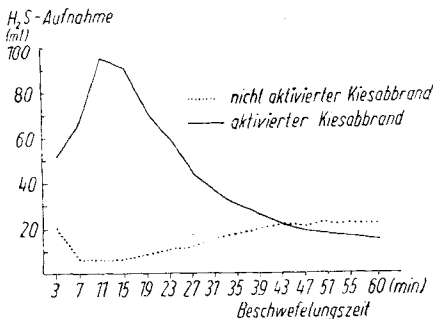


Abb. 1. Die H₂S-Aufnahme von nicht aktiviertem und mechanisch aktiviertem Kiesabbrand in Abhängigkeit von der Beschwefelungszeit bei 40 °C

halb von 3 Minuten überführt man aus einer Bürette 100 ml Schwefelwasserstoff und mißt den nichtaufgenommenen Anteil in einer zweiten Bürette. 15 derartige Überführungen, einschließlich 1 Minute Vorbereitungszeit (insgesamt 60 Minuten), sind in ihrer Aufnahmefähigkeit gegenüber Schwefelwasserstoff in Abb. 1 dargestellt. Zum Vergleich wurde ein nicht aktivierter Kiesabbrand nach der gleichen Methode beschwefelt. Die Gesamtaufnahme an Schwefelwasserstoff beträgt unter den genannten Bedingungen beim nicht aktivierten Kiesabbrand 226 ml (unreduziert), beim aktivierten aber 658 ml (unreduziert), was einem Aktivierungsfaktor⁵⁾ von 2,9 entspricht. Die beschwefelte Probe kann wie üblich mit Luft regeneriert

werden und anschließend erneut zum Einsatz gelangen. Da sich die schwinggemahlene Kiesabbrände auch gegenüber technischen Gasen im Großversuch bewährt haben, gestattet die Methode der mechanischen Aktivierung, aus inaktiven Kiesabbränden technisch nutzbare Gasreinigungsmasse darzustellen⁶⁾.

⁴⁾ M. Hofsäss, Gas- u. Wasserfach **91**, 54 (1950).

⁵⁾ Unter Aktivierungsfaktor versteht man das Verhältnis der aufgenommenen Schwefelwasserstoffmenge in ml der aktivierten zur nicht gemahlene Probe.

⁶⁾ R. SCHRADER u. Mitarbeiter, Ein neues Verfahren zur Herstellung von Gasreinigungsmassen aus Eisenoxiden durch mechanische Aktivierung. Freib. Forsch.-Hefte. Im Druck.

2. Mechanochemische Reaktion

Von besonderem Interesse erscheint die Möglichkeit, die Schwefelwasserstoffaufnahme durch Kiesabbrand während seiner Schwingmahlbehandlung ablaufen zu lassen, also die mechanische Aktivierung zu einer mechanochemischen Reaktion zu erweitern.

Zu diesem Zweck wurde reiner Schwefelwasserstoff in einer großen Bürette B_1 , Abb. 2, abgemessen, in einem Strom von 100 ml H_2S /min zwecks Befeuchtung über einen Turm mit nassem Bimsstein T geleitet und dem Mahltopf einer Laborschwingmühle, Typ Vibratom, zugeführt. Der Mahltopf mit einem Volumen von 0,45 l enthielt Porzellankugeln als Mahlhilfskörper und 20 g Kiesabbrand. Der nicht absorbierte Schwefelwasserstoff wurde in der Bürette B_2 gemessen. Vor Beginn der Reaktion evakuierte man das System über eine Vakuumpumpe V. Zur Einhaltung verschiedener konstanter Temperaturen war der Mahltopf mit einem heizbaren Blechzylinder als Luftbad umgeben (in der Abb. 2 nicht eingezeichnet). Mit Beginn der Mahlung erfolgte gleichzeitig die Überleitung des Schwefelwasserstoffs. Mahldauer 60 Minuten.

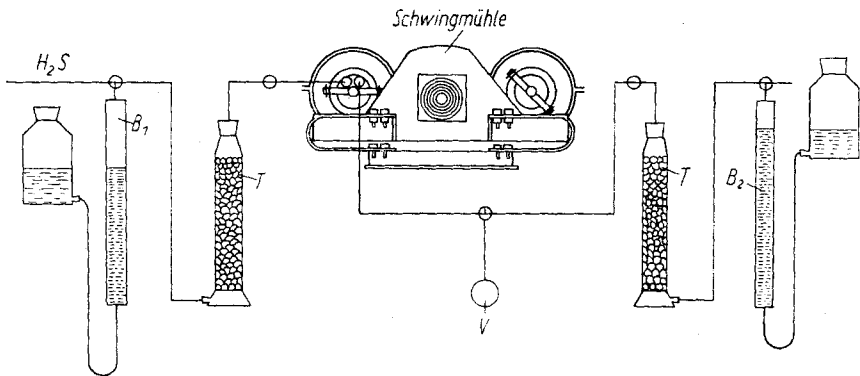


Abb. 2. Apparatur zur mechanochemischen Reaktion von Kiesabbrand mit Schwefelwasserstoff

Die Schwefelwasserstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Schwingmahldauer zeigt Abb. 3. Die verschiedenen konstant gehaltenen Temperaturen treten dabei als Parameter auf. Zum Vergleich wurden unter gleichen Bedingungen 20 g desselben Kiesabbrandes bei Stillstand der Schwingmühle beschwefelt.

Die aufgenommenen Schwefelwasserstoffmengen in ml (unreduziert) enthält Tab. 1.

Tabelle 1

Temperatur (°C)	20	40	60	80	100	120	150
H_2S -Aufnahme der gemahlten Probe (ml)	1243	3403	4707	4706	6013	725	973
H_2S -Aufnahme der ungemahlten Probe (ml)	401	1150	1753	2783	2645	350	556
Aktivierungsfaktor	3,1	2,96	2,68	1,69	2,27	2,07	1,75

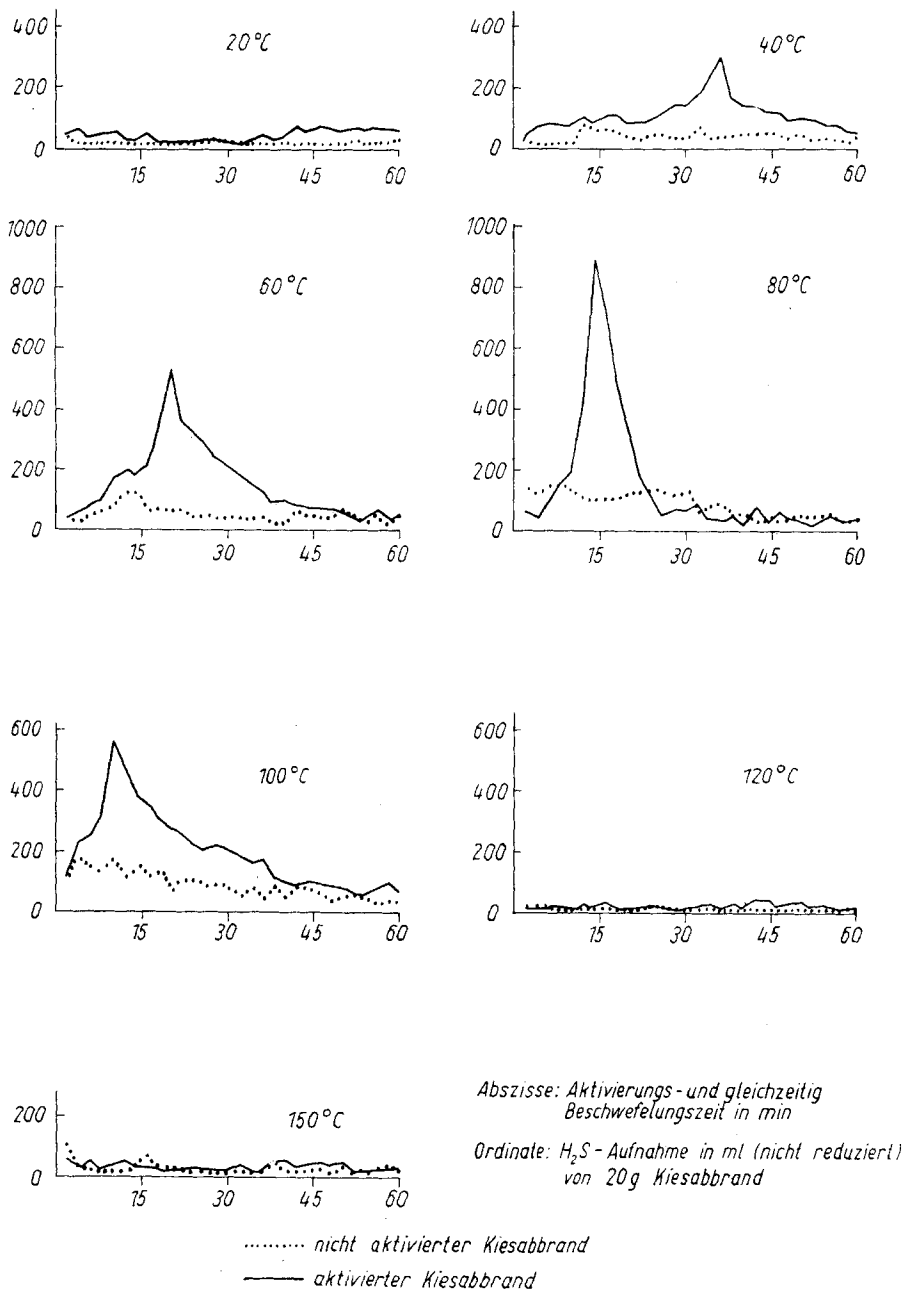


Abb. 3. Die H₂S-Aufnahme von nicht aktiviertem Kiesabbrand und Kiesabbrand während der mechanochemischen Reaktion in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen

Die Ergebnisse der mechanochemischen Reaktion gemäß Abb. 3 und Tab. 1 gestatten folgende Aussagen:

a) In jedem Falle nimmt ein Kiesabbrand während der Mahlung mehr Schwefelwasserstoff auf als im Ruhezustand. Die Aktivierungsfaktoren liegen zwischen 1,69 und 3,1.

b) Der Aktivierungsfaktor fällt systematisch mit steigender Temperatur. Die 80°-Charge springt allerdings heraus.

c) Die Schwefelwasserstoffaufnahme erreicht bei 100 °C ein Maximum von 6013 ml bei 20 g Kiesabbrand. Diese Gasmenge entspricht reduziert 7,7 g Schwefel, oder für eine einmalige Beschwefelung einem Schwefelgehalt von 38,5%, bezogen auf den eingesetzten Kiesabbrand. Eine solche Schwefelaufnahme überrascht. Damit gewinnt auch das Verfahren der mechanochemischen Gasreinigung technisches Interesse. — Einen Temperaturgang fanden wir auch bei der Beschwefelung von mechanisch aktiviertem Kiesabbrand mit einem Maximum allerdings nur bei 40 °C⁴).

d) Das Aktivitäts-Maximum der Gasabsorption tritt bei den einzelnen Temperaturen nach unterschiedlicher Mahldauer auf. Wie Abb. 4 ausweist, verschiebt sich die Aktivitätsspitze mit steigender Temperatur zu kleineren Schwingmahlzeiten. Bei niedriger Aktivierungs- und Beschwefelungstemperatur wird eine lange Mahldauer verlangt, bei hohen Temperaturen nur eine kurze Mahldauer benötigt. Wegen der maximalen Schwefelwasserstoffaufnahme im Temperaturbereich kurz unterhalb und bei 100 °C interessiert besonders dieses Gebiet, was einem Aktivierungsmaximum mit einer Mahldauer um 10 Minuten entspricht. — Bei der mechanischen Aktivierung von Eisenoxiden und anschließender Beschwefelung nach HOFSSÄSS fanden wir regelmäßig unter sonst gleichen Mahlverhältnissen eine maximale Aktivität der 20 Minuten Schwingmahlchargen^{3) 6)}. Bei der mechanochemischen Reaktion zwischen Eisenoxid und Schwefelwasserstoff erfolgt erwartungsgemäß der Hauptumsatz früher als bei der mechanischen Aktivierung mit anschließender Beschwefelung.

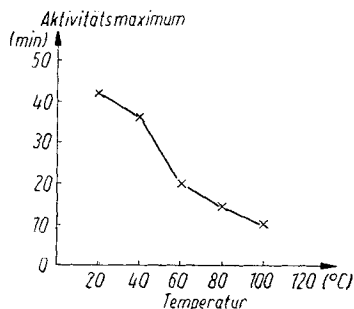


Abb. 4. Gang des Aktivitätsmaximums in Abhängigkeit von der Aktivierungs- und Beschwefelungstemperatur

Zusammengefaßt wird festgestellt, daß sowohl die mechanische Aktivierung von Kiesabbrand und anschließende Behandlung mit Schwefel-

wasserstoff, als auch die mechanochemische Reaktion von Kiesabbrand mit Schwefelwasserstoff zu wesentlich höheren Umsätzen führen als die Reaktion der gleichen Stoffe ohne mechanische Einwirkung. Beide Methoden eröffnen die technische Möglichkeit der Gasentschwefelung mit inaktiven Eisenoxiden unter neuen Aspekten.

Freiberg, Institut für anorganische Chemie der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1961.