

# GLÜCKAUF

## Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift

77. Jahrgang

16. August 1941

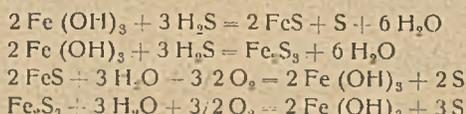
Heft 33

### Neuere Verfahren zur Naßentschwefelung von Koksofengas.

Von Diplom-Bergingenieur Dr. Alexander van Ahlen, Gelsenkirchen.

Der schnell zunehmende Absatz der Kokereien an industrielle Betriebe und die Gasfernversorgung lassen die Entschwefelung des Gases allmählich zu einem Problem werden, das einer erhöhten Aufmerksamkeit bedarf. Die Anforderungen an das Ferngas sind im Laufe der Entwicklung immer schärfer geworden. Die Ruhrgas AG. verlangt ein Gas, das bis auf 0,2 g/100 m<sup>3</sup> von Schwefelwasserstoff befreit ist. Gleichzeitig soll der Naphthalin-gehalt des Gases 5 g/100 m<sup>3</sup> nicht übersteigen. Auch dem Sauerstoffgehalt des Gases ist eine Grenze gesetzt, die bei 0,5 % liegt. Schließlich darf der Gesamt-Inertengehalt, also der Gehalt an Kohlendioxyd und Stickstoff, 10 % nicht überschreiten.

Die Entschwefelung des Gases, an sich länger bekannt, wurde mit dem Augenblick notwendig, als man das Gas zur Beleuchtung verwandte. Während dieser Zeit war der Schwefelwasserstoff ein überaus lästiger Bestandteil des Gases, der nur mit Widerstreben entfernt wurde. Man bediente sich hierbei der Trockenreinigung, wobei das Gas in bekannter Weise durch Raseneisenerz geleitet und schlecht und recht von Schwefelwasserstoff befreit wurde. Die Trockenreinigung nahm bei den geringen Gas-mengen, die anfangs zur Stadtgasbeleuchtung abgegeben wurden, einen verhältnismäßig geringen Raum ein. Auf weitestgehende Anreicherung der Masse an Schwefel wurde kein großer Wert gelegt. Mit dem Anstieg der an die Ruhrgas, an Stadtgas oder an Industriegas abgegebenen Gas-mengen nahmen die Anlagen zur Trockenreinigung infolge der notwendigen großen Mengen Reinigungsmasse eine erhebliche Ausdehnung an. Ferner galt es, nicht nur das Gas von Schwefelwasserstoff zu befreien, sondern auch die Masse mit Schwefel äußerst anzureichern und dadurch einen Höchstpreis zu erzielen, da die ausgebrauchte Gasreinigungsmasse in Abhängigkeit von dem Schwefelgehalt bezahlt wurde. Auf eine Gewinnung des in der Masse angereicherten Schwefels verzichtete man und röstete sie auf Schwefeldioxyd ab. Infolge des hohen Bedarfs an verhältnismäßig teurer Masse, der ständig wachsenden Räume, des geringen Preises, der für ausgebrauchte Masse gezahlt wurde, und der Notwendigkeit, nach erfolgter Anreicherung der Masse wieder neue einzusetzen, entwickelte sich die Schwefelwasserstoffreinigung zu einem unwirtschaftlichen Betrieb, der die Selbstkosten der Kokereien erheblich belastete. Darüber hinaus wurde der Betrieb einer Trockenreinigung infolge der immer höheren Beaufschlagung und der rationellen Ausnutzung der Masse technisch keineswegs leichter. So einfach wie der Adsorptions- und Regenerationsverlauf, der sich in den Formeln



ausdrückt, ist die Reinigung nicht. Es treten innerhalb der Masse infolge des Ammoniak- und des Cyangehaltes eine Unzahl von Nebenreaktionen auf, die zu unliebsamen Störungen im Betrieb führen können.

Die Gesichtspunkte und Ansichten, nach denen man eine Trockenreinigung führen soll, sind so mannigfaltig — ich weise nur auf die widersprechenden Auffassungen im Schrifttum hin —, daß die Anschauung, eine Trockenreinigung liefe von selbst, nicht zutreffend erscheint. So ist es natürlich, daß man in der Trockenreinigung nach Wegen gesucht hat, das Verfahren selbst und seine Wirtschaftlichkeit zu verbessern, um einmal Masse und Raum zu sparen und zum anderen den in der Masse enthaltenen Schwefel zu gewinnen, nicht nur mit dem Ziel der Senkung der Betriebskosten, sondern auch zur Verbesserung der deutschen Schwefelbilanz<sup>1</sup>. Es ist in privat- und volkswirtschaftlicher Hinsicht verfehlt, den im Gase enthaltenen Schwefelwasserstoff nur zu entfernen, ohne ihn für die Schwefelgewinnung nutzbar zu machen. Die Autarkiebestrebungen seit 1933 lassen diese Forderung noch dringender erscheinen. Die Notwendigkeit, Masse und Raum zu sparen, führte zum Turmreiniger, zum Verfahren der Gastechnik und zum kaltsamen Verfahren der Stinneszechen. Die Forderung, den Schwefel zu gewinnen, führte zum Extraktionsverfahren der Ruhrgas und der Gastechnik. Diese Extraktionsverfahren brachten noch den weiteren Vorteil, daß die vom Schwefel befreite und regenerierte Masse für Schwefelwasserstoff wieder adsorptionsfähig wird und noch 2–3mal eingesetzt werden kann.

Allerdings brachten diese Maßnahmen noch keine volle Befriedigung, und es lag deshalb auf der Hand, nach anderen Möglichkeiten zu suchen, den Schwefelwasserstoff aus dem Gas zu entfernen und gleichzeitig den Schwefel in nutzbarer Form zu gewinnen, sei es als elementaren Schwefel oder als Schwefelsäure oder durch direkte Bindung an Ammoniak als Ammonsulfat. Der letzte Weg, der absolut einleuchtend ist und die Erfinder immer wieder gereizt hat, war der Beginn der sogenannten Naßreinigung.

Der Anfang dieser Entwicklung liegt vor dem Weltkrieg und ist an die Namen von Walter Feld und Burkheiser geknüpft; auf die Grundlagen der von diesen beiden Erfindern entwickelten Technik, die unter dem Begriff der Kombinationsverfahren bekannt ist, greifen alle späteren Lösungen des Problems der direkten Bindung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak zurück. Im Wesen dieser Verfahren war zunächst eine Verbilligung der Ammonsulfatgewinnung begründet, und in der späteren Entwicklung kam dann die Frage der restlosen Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus dem Gas hinzu, wodurch man die Selbstkostenbilanz der Kokereien noch mehr entlasten wollte. Eine maßgebende Rolle bei allen diesen Verfahren spielt der Preis der Schwefelsäure, der bei den heutigen niedrigen Werten die Verfahrenstechnik der Kombinationsverfahren entgegen der ursprünglichen Entwicklung mehr nach der Entschwefelung des Gases verschoben hat, was allerdings die technische Lösung des Problems nicht unwesentlich verwickelter gestaltet hat.

Von den Kombinationsverfahren haben eine großtechnische Anwendung gefunden das C. A. S.-Verfahren von Koppers-Hansen, das Katasulf-Verfahren von Bähr<sup>2</sup>

<sup>1</sup> W. Scheer, Kokerei-Aussch.-Bericht Nr. 76 (1939).

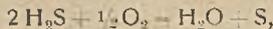
<sup>2</sup> Bähr, Glückauf 73 (1937) S. 902; Chem. Fabrik 11 (1938) S. 10.

und das Verfahren der Gesellschaft für Kohlentechnik<sup>1</sup>. Die beiden ersten Verfahren sind nach einer gewissen Betriebszeit mit durchaus nennenswerten Erfolgen aus wirtschaftlichen oder technischen Gründen oder an Fragen der Gasqualität mehr oder weniger gescheitert. Das Verfahren der Gesellschaft für Kohlentechnik steht noch auf einer Anlage mit 170 000 m<sup>3</sup>/Tag in Anwendung, hat aber keinen weiteren Anklang gefunden. Erst mit der Einführung der sogenannten Oxydationsverfahren, bei denen der Schwefelwasserstoff zu Schwefel oxydiert wird, hat das Problem der Naßschwefelung von Koksofengas eine wirtschaftlich und technisch erfolgreiche Lösung gefunden.

**Das Thyloxverfahren.**

Von den Oxydationsverfahren hat sich vor allem das Thyloxverfahren<sup>2</sup>, das nach dem Zusammenbruch des C. A. S.-Verfahrens von Koppers aus Amerika übernommen und erst in Deutschland zur Endstufe der Entwicklung gebracht worden ist, nachhaltig und mit vollem Erfolg durchgesetzt. Es sind in Deutschland 5 Großanlagen in Betrieb und eine sechste im Bau, die insgesamt 3,5 Mill. Gas/24 h reinigen. Dazu kommen noch einige japanische Anlagen. Nur auf der Anlage Consolidation, die aus dem Schrifttum<sup>3</sup> bekannt ist, haben sich gewisse Schwierigkeiten ergeben. Diese Schwierigkeiten, die keineswegs im Verfahren liegen, haben aber dazu geführt, daß durch weitgehendes Studium der verwickelten Vorgänge das sogenannte Thyloxproblem gelöst und die Verfahrenstechnik zur Vollkommenheit entwickelt worden ist.

Das Thyloxverfahren geht in seiner Gestaltung zurück auf das ebenfalls in Amerika entwickelte und in Anwendung stehende Ferroxverfahren<sup>4</sup> und ist durch folgende einfache Reaktion gekennzeichnet



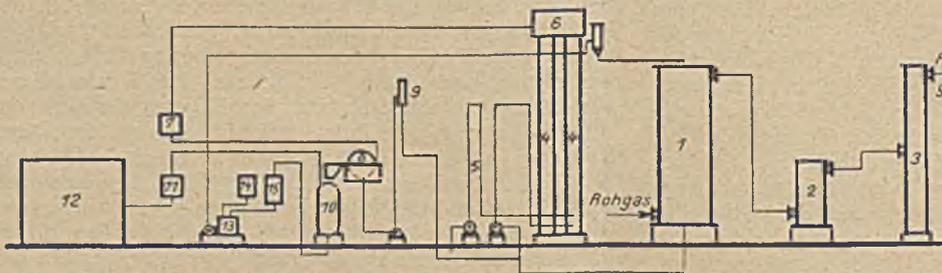
wobei Arseniat in schwach alkalischer Lösung als Sauerstoffüberträger dient. Im einzelnen finden folgende Umsetzungen statt:

1. Die Schwefelwasserstoffabsorption:  
 $Na_3AsO_3 + H_2S = Na_3AsOS_3 + H_2O$  oder  
 $(NH_4)_3AsO_3 + H_2S = (NH_4)_3AsOS_3 + H_2O.$
2. Die Regeneration der Lösung:  
 $Na_3AsOS_3 + 1/2 O_2 = Na_3AsO_3 + S$  oder  
 $(NH_4)_3AsOS_3 + 1/2 O_2 = (NH_4)_3AsO_3 + S.$

Das Verfahren wurde ursprünglich, wie aus der Formel hervorgeht, mit Soda als Alkali betrieben, dann aber wegen besserer Wirtschaftlichkeit auf Ammoniak umgestellt. Allerdings müssen hierbei, sofern man nicht mit synthetischem Wasser arbeitet, gewisse Schwierigkeiten in Kauf genommen werden, die sich aber durch zweckmäßige betriebliche Anordnungen leicht beheben lassen.

Das einwandfrei entteerte, von Ammoniak befreite und entbenzolierte Gas (Abb. 1) gelangt mit einer Temperatur von ungefähr 30° auf den Thylox-Wascher und wird dort bei 45/48° mit ammoniakalischer Sulfarseniatlösung gewaschen, wobei der Schwefelwasserstoff bis auf einen geringen Rest, d. h. 2–3 g in 100 m<sup>3</sup> chemisch gebunden wird. Da das Gas infolge der Erwärmung aus der Lösung Ammoniak aufgenommen hat, wird das schwefelwasserstofffreie Gas in einem Nachwascher mit verdünnter Säure gewaschen und die anfallende Lauge im Sättiger verarbeitet. Die schwefelwasserstoffhaltige Lösung geht dann über die Oxydeure, wo sie durch Druckluft im Gleichstrom regeneriert wird. Der durch die Oxydation freiwerdende elementare Schwefel wird durch die Luftbläschen hochflotiert und bildet an der Oberfläche des Lösungsstandes im Oxydeur einen weißgelben Schwefelschaum, der in einen Schwefelschaumbelälter abläuft. Die klare Lösung fließt am Oxydeur ab und wird dem Thylox-Wascher als regenerierte Lösung wieder zugeführt, so daß damit der Kreislauf geschlossen ist. Der Schwefelschaum, der den Schwefel in feindisperser Form enthält, wird in Vakuumfiltern bis auf ungefähr 35–40% entwässert. Da der Filterschwefel noch Arsen enthält, das weder in den Schwefel gelangen noch verlorengehen darf, wird die Schwefelpaste nach der Ansaugperiode auf dem Filter mit Ammoniakwasser berieselt und dadurch das Arsen herausgewaschen. Auf diese Auswaschung des Arsens ist besonderer Wert zu legen, da sonst das Arsen, ganz abgesehen von dem Verlust an aktiver Substanz, in dem Reinschwefel verbliebe und dadurch der Thyloxschwefel für bestimmte Verwendungszwecke schwer brauchbar wäre. Allerdings wird die Höhe des Arsengehaltes des Thyloxschwefels vielfach überschätzt. Der Arsengehalt des Reinschwefels beträgt bei einer ordnungsgemäß betriebenen Thylox-Anlage nach einwandfreien Betriebsergebnissen nicht mehr als 0,006%.

Der auf dem Filter anfallende Pastenschwefel muß auf Reinschwefel verarbeitet werden. Der Schwefel wird zunächst in Autoklaven bei einem Druck von ungefähr 8 at geschmolzen, wobei er sich am Boden des Autoklaven absetzt und von der darüber stehenden Lauge scheidet. Nach beendetem Schmelzen wird durch eigenen Druck die Lauge abgelassen, wobei man vorher eine mehr oder weniger große Menge von organischen Verunreinigungen ausschleudert, die sowohl durch das Gas als auch durch das Ammoniakwasser in den Thylox-Prozeß hineingetragen werden. Die Lauge wird zur Gewinnung des darin enthaltenen Ammoniaks dem Ammoniakabtreiber zugeführt. Der geschmolzene heiße Schwefel gelangt über einen Schwefelvorratsbehälter in einen Schwefeldstillationsofen, der je nach den Verhältnissen ohne oder mit Unterbrechung arbeitet. Der Schwefel wird hier auf Siedetemperatur erhitzt, der Schwefeldampf in einem Kühler bis auf eine Temperatur von ≈ 150° gekühlt und der Schwefel flüssig abgezogen. Der flüssige Schwefel fließt in ein Gießband, worin er langsam in blockförmigen Trögen erstarrt und selbsttätig ausgetragen wird. Bei Einhaltung der Temperatur ist der Schwefel hellgelb und von einem ausgezeichneten grobkristallinen Bruch. Die nachstehende Analyse kennzeichnet seine Beschaffenheit:



1 Thylox-Wascher, 2 Nachwascher, 3 Schlußkühler, 4 Oxydeur, 5 Preßluftleitung, 6 Scheidebehälter, 7 Zwischenbehälter, 8 Vakuumfilter, 9 Vakuum-Hochbehälter, 10 Druckkocher, 11 Schwefelbehälter, 12 Destillationsofen, 13 Auflösebehälter, 14 Ammoniakwasser-Behälter, 15 Entarsenierungs-Behälter.

Abb. 1. Schematische Darstellung des Thylox-Verfahrens.

	°/o		°/o
Reinschwefel . . . . .	99,950	Arsen . . . . .	0,006
Eisen . . . . .	0,006	Bitumen . . . . .	0,020
Asche . . . . .	0,016		

Bei der Oxydation des Schwefelwasserstoffs treten eine Reihe Nebenreaktionen auf. Die Oxydation des Schwefel-

<sup>1</sup> Weittenhiller, Glückauf 74 (1938) S. 126.  
<sup>2</sup> Koch, Stahl u. Eisen 53 (1933) S. 130; Fitz, Brennstoff-Chem. 19 (1938) S. 397.  
<sup>3</sup> Heuser, Glückauf 76 (1940) S. 943.  
<sup>4</sup> Iron Coal Trad. Rev. 79 (1926) S. 1046.

wasserstoffs geht nicht nur bis zu Schwefel, sondern auch zu einem mehr oder weniger großen Teil zu Thiosulfat. Ferner wird bei der Wasche des Schwefelwasserstoffs von der Lösung auch das Cyan des Gases 100%ig aufgenommen und restlos zu Ammoniumrhodanid oxydiert. Diese Reaktion ist nicht lenkbar, da sich alles Cyan zu Rhodanid umsetzt, während sich durch geeignete Maßnahmen die Bildung von Thiosulfat in bestimmten Grenzen halten läßt. Beide Reaktionen sind sowohl mit einem Verlust an Schwefel als auch an Ammoniak verbunden. Sie bedingen eine Verminderung der Waschfähigkeit der Lösung, eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes und eine Verminderung der Alkalität. Da aber sowohl spezifisches Gewicht als auch Alkalität möglichst genau eingehalten werden müssen, ist es erforderlich, die Lösung aufzufrischen. Man nimmt daher in genau festgelegten Zeitabständen einen Teil der Lösung heraus und ersetzt sie durch frische. Um das in der Lösung enthaltene Arsen, das in den Selbstkosten des Verfahrens eine gewisse Rolle spielt und nicht in das Abwasser gelangen darf, wiederzugewinnen, wird arsenhaltige Lösung in Entarsenierungsbehältern mit Schwefelsäure versetzt. Hierbei bildet sich ein Niederschlag von Arsensulfid, das man abzieht. Das Arsensulfid wird mit Ammoniak und Luft behandelt und steht dadurch dem Prozeß als aktives Arsen wieder zur Verfügung. Die abstehende klare Lauge wird abgezogen und zur Wiedergewinnung des Ammoniaks zusammen mit der Autoklavenlauge dem Ammoniakabtreiber zugeführt. Die im Prozeß unvermeidlichen Verluste, unter anderen hervorgerufen durch unregenerierbare mehr oder weniger unbekannte Arsenverbindungen hochkomplexer Art, werden durch Zugabe von frischem Arsen ersetzt, das in einem dafür bestimmten Auflösebehälter in Ammoniak gelöst und dem Prozeß periodisch zugeführt wird.

Während die primäre Bindung des  $H_2S$  verhältnismäßig leicht erfolgt, hinkt die Oxydation wegen ihres langsameren Verlaufs im technischen Prozeß oft etwas nach, besonders infolge störender Stoffe, die aus dem Gas und aus dem Ammoniakwasser in die Thyloxlösung gelangen. Die Oxydation kann jedoch durch Katalysatoren beschleunigt werden. Als solche haben sich Eisensulfat und Manganchlorür ausgezeichnet bewährt, die man je nach Bedarf der Lösung vor Eintritt in die Oxydeure zusetzt.

Die Menge Arsen für den umzusetzenden Schwefel hängt ab von der Konzentration der Lösung an Arseniselenen. Das stöchiometrische Verhältnis oder auch Reaktionsverhältnis Arsen : Schwefelwasserstoff bzw. Schwefel ist wegen der langsamer verlaufenden Oxydation nicht ausreichend, sondern man muß ein Mehrfaches an Arseniselenen anwenden, um durch den Überschuß an sauerstoffhaltigen Arseniselenen einer Bildung von Ammonsulfiden entgegenzuarbeiten und dadurch den Dampfdruck von Schwefelwasserstoff in der Lösung auf ein Mindestmaß zu beschränken. Da der Konzentration der Lösung an Arsen durch seine Löslichkeit eine Grenze gesetzt ist und auch der Umsatz des Schwefels in einer schwächeren Lösung besser erfolgt als in einer stärkeren, geht man zweckmäßig mit der Konzentration der Lösung an Arsen nicht über 4 g/l hinaus. Um nun ein Mehrfaches an Arsen gegenüber dem Schwefelwasserstoff zu erhalten, muß man gegebenenfalls die Lösungsumlaufmenge entsprechend erhöhen. Allgemeingültige Verhältniszahlen lassen sich nicht angeben. Die Lösungsmenge und Konzentration der Lösung werden durch die jeweils verschiedenen Betriebsverhältnisse bedingt.

Von gleicher Bedeutung wie das Reaktionsverhältnis ist der Gehalt der Lösung an Alkali. Auch hier muß man mehr Alkali aufwenden, als es stöchiometrisch erforderlich wäre. Die notwendige Alkalität liegt bei einem PH-Wert von 7,7–7,9. Dieser Wert ist möglichst genau einzuhalten und fortlaufend zu überwachen.

Wie bereits erwähnt, können durch gewisse Bestandteile des Gases und des Ammoniakwassers Störungen in den Thylox-Prozeß hineingetragen werden. Bei dem Abziehen

der Lauge scheiden sich zunächst Harze und sonstige polymerisierte Kohlenwasserstoffe ab. Die Thyloxlösung nimmt begierig derartige Kohlenwasserstoffe aus dem Gas bei der Waschung auf, oder sie werden ihr durch das Ammoniakwasser zugeführt. Es handelt sich hierbei um sauerstoffverbrauchende, reduzierende und ungesättigte Verbindungen, die den Oxydationsvorgang hemmen, nicht aufgeschlossene Arsenverbindungen bilden und dadurch die Waschfähigkeit der Lösung vermindern.

Das gesamte technische Ammoniakwasser enthält eine erhebliche Menge ungesättigter Ammoniaköle in Form von Pyridinen oder pyridinähnlichen Stoffen. Diese verharzbaren Stoffe sind Sauerstoffverbraucher und wirken somit reduzierend. Hierbei ist ein grundsätzlicher Unterschied zu machen, ob das Wasser in indirektem oder halbdirektem Verfahren erzeugt wird. Das erstgenannte fällt nur in der Kühlstufe des Gases an und weist daher einen geringen Anteil an diesen Stoffen auf. Bei der indirekten Ammoniakgewinnung wird jedoch das Gas noch mit schwachem Ammoniakwasser gewaschen, das eine ausgezeichnete Löslichkeit für derartige Öle besitzt. Der Anteil an solchen Ölen ist deshalb bei diesem Verfahren wesentlich höher als beim halbdirekten, und so werden alle Anlagen mit Thyloxbetrieb, die das Ammoniakwasser in indirektem Verfahren erzeugen, mit diesen störenden Stoffen viel mehr zu tun haben als solche mit halbdirektem Verfahren. Im Ammoniakwasser wirken darüber hinaus nicht nur die Ammoniaköle störend auf den Prozeß ein, sondern auch der Schwefelwasserstoff des Ammoniakwassers. Auch hier ist naturgemäß der Anteil an Schwefelwasserstoff im Ammoniakwasser beim indirekten Verfahren erheblich höher als beim halbdirekten. Durch einen hohen Gehalt des Ammoniakwassers an Schwefelwasserstoff wird der sulfidische Charakter der Lösung wesentlich erhöht und die Adsorption von organischem Schwefel begünstigt, der überaus schwer oxydierbare Arsenverbindungen bildet. Weiterhin werden bis zu 50% des Arsens von vornherein gebunden. Diese störende Einwirkung macht sich jedoch erst nachhaltig bei einem Anteil von vielleicht 8–10% Schwefelwasserstoff im Ammoniakwasser geltend, ein Anteil, der nur in den seltensten Fällen erreicht oder überschritten wird. Man muß also die löslichen mit den unlöslichen Ammoniakölen aus dem Ammoniakwasser ausscheiden, was sehr einfach ist. Zunächst sind möglichst hohe Konzentrationen des Ammoniakwassers anzustreben, da die Löslichkeit der Ammoniaköle mit der Konzentration des Ammoniakwassers sinkt. Die Öle werden dann durch eine sorgfältige Filterung des Ammoniakwassers in zwei oder mehr Koksfiltern ausgeschieden, in denen sie sich am Boden absetzen und von Zeit zu Zeit abgelassen werden.

Etwas schwieriger liegen die Verhältnisse beim Gas. Hier ist zunächst einmal eine einwandfreie Entteerung, d. h. allen Anforderungen genügende Kondensation notwendig, wobei keineswegs eine elektrische Entteerung erforderlich ist. Aber auch das Gas enthält ebenso wie das Wasser eine mehr oder weniger große Menge von reduzierenden, schwefelverbrauchenden Stoffen und solchen, die sehr leicht zu Polymerisation, Verharzung und Kondensation neigen. Diese Stoffe gehen entweder mit dem Arsen schwer oxydierbare Verbindungen ein oder bilden eine Mischung polymerisierter, äußerst feinkolloidaler Körper, die die Lösung »verschmutzen«, zum Teil allerdings im Autoklaven als Verunreinigung wieder abgezogen werden. Die Menge der aufgenommenen Stoffe und ihre Zusammensetzung richtet sich nun nach ihrem jeweiligen Anteil im Gas.

Bei einer Konzentration von Öl- und Teernebeln im Gas von 30–70 g je 100 m<sup>3</sup>, von Pyridin und pyridinähnlichen Körpern von 30–70 g je 100 m<sup>3</sup> oder von Harzen bis zu 15 g je m<sup>3</sup> ist ein ungestörter Thyloxprozeß nicht möglich. Allerdings werden derartige Konzentrationen nur in den seltensten Fällen erreicht. Aber auch geringere Anteile rufen schon gewisse Schwierigkeiten hervor. Bei Anlagen, die mit sehr reinem Gas arbeiten,

treten diese Schwierigkeiten kaum auf. Nur so ist es zu erklären, daß Thylox auf der Mehrzahl der Anlagen einwandfrei arbeitete, dagegen auf einer anderen Anlage solange ein Mißerfolg blieb, bis der Einfluß dieser störenden Bestandteile erkannt und beseitigt worden war. Die Störungsmöglichkeiten, die in der unsauberen Beschaffenheit des Gases liegen, müssen deshalb durch eine geeignete Vorbehandlung eingeschränkt werden. Hier ist der Benzolwascher das gegebene Hilfsmittel, da das Benzolwaschöl ein ausgezeichnetes Aufnahmevermögen für die den Thylox gefährdenden Körper hat. Vorbedingung dafür ist natürlich ein Öl, das noch nicht verdickt ist und einer fortlaufenden Regeneration unterzogen wird. So hat sich hier die aus anderen Gründen angestrebte ständige Waschölregenerierung als ein ausgezeichnetes Hilfsmittel für den Thyloxprozeß erwiesen. Gleichzeitig ergibt sich daraus, daß es unzweckmäßig ist, die Thyloxanlage vor die Benzolwäsche zu schalten, zumal die Auffassung, daß der Schwefelwasserstoff die Verdickung des Öles einleitet, nicht ganz stichhaltig erscheint bzw. ein geringer Gehalt des Gases an Schwefelwasserstoff genau so zur Verdickung des Öles führt wie ein normaler Gehalt des Gases von 5–7 g/m<sup>3</sup>.

Ferner trägt eine Sulfurierung der den Thylox gefährdenden Stoffe durch Säurebehandlung ausgezeichnet zur Abscheidung der verharzbaren Körper bei. Das halbdirekte Ammoniak-Verfahren, bei dem das Gas unmittelbar mit Säure behandelt wird, macht sich somit auch bei der Gasbehandlung als entschiedener Vorteil für den Thyloxprozeß geltend, wobei ein großer Teil der verharzbaren Stoffe am Sättiger ausgeht. Dabei tritt noch eine gewisse Umbildung der verbleibenden liazbildenden Körper ein, insofern, als die bisher wasserunlöslichen Reststoffe wasserlöslich werden und sich somit durch eine unmittelbare Wasserwäsche mit Frischwasserzusatz restlos aushalten lassen.

Für einen ungestörten Thyloxbetrieb empfiehlt es sich demnach, die Thyloxanlage hinter die Benzolwäsche zu setzen und die Ammoniakgewinnung nach dem halbdirekten Verfahren vorzunehmen, um dadurch die gas- und ammoniakwasserseitigen Schwierigkeiten zu beheben. Will man bei der Ammoniakgewinnung jedoch trotzdem indirekt arbeiten, ist eine Säurewäsche des Gases mit nachfolgender Wasserwäsche notwendig, Vorgänge, die die Betriebskosten des Verfahrens kaum belasten und in keinem Verhältnis zu den Störungen im Thyloxprozeß stehen. Die Säure der Gaswäsche kann jederzeit im Sättiger weitere Verwendung finden.

Nachdem man die erwähnten Störungsmöglichkeiten erkannt und für deren Behebung gesorgt hat, ist die Entschwefelung nach dem Thyloxverfahren kein Problem mehr, sondern ein Bestandteil der Kokerei, der nicht mehr Sorgfalt verlangt als beispielsweise die Benzolgewinnung.

Eine 100%ige Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Gase ist nach dem Thyloxverfahren nicht möglich. Auch eine auf einigen Anlagen erreichte über 99%ige Auswaschung genügt nicht den Ansprüchen, die die Ruhrgas AG. an die Reinheit des Gases stellt (0,2 g/100 m<sup>3</sup>). Das Gas muß deshalb noch in einer kleinen Trockenreinigung feingereinigt werden, wie es bei allen Naßreinigungen bei geringstem Energieaufwand nötig ist. Das geschieht in zwei kleinen Kästen. Kostenmäßig spielt die Feinreinigung auf trockenem Wege keine Rolle.

Das Thyloxverfahren ist gegen das Kohlendioxyd des Gases, sofern der Gehalt 12–15% nicht überschreitet, überaus unempfindlich, und aus diesem Grunde ausgezeichnet geeignet zur Entschwefelung von Wassergas, bei dem alle erschwerenden und störenden Momente, die vom unsauberen Kokereigas in den Thyloxprozeß hineingetragen werden, vollkommen fortfallen. So sind auch die besten Ergebnisse an sich auf Wassergasanlagen in Japan erzielt worden<sup>1</sup>. In Deutschland hat das Thylox-Verfahren zur Entschwefelung

von Wassergas bisher noch keine Anwendung gefunden, aber die künftige Entwicklung mit dem Anfall immer größerer Mengen von Wassergas wird das Thylox-Verfahren wegen der Unfähigkeit der Trockenreinigung, stark saure Gase zu reinigen, nicht unberücksichtigt lassen können.

Die Selbstkosten des Verfahrens werden außer von der Gasmenge und dem Schwefelwasserstoffgehalt im Rohgas bestimmt durch den Grad der Auswaschung und die Höhe des Schwefelausbringens. Beide Faktoren werden durch die Schwierigkeiten, die unsauberes Wasser auf unsauberes Gas in das System bringen können, weitgehend beeinflusst. Die Bildung von Sulfid, Polysulfid und Thiosulfat in der Lösung, die alle schwefelverbrauchend wirken und darüber hinaus die Waschung und Oxydation beeinflussen, steht in engem Zusammenhang mit den organischen Verunreinigungen von Gas und Ammoniakwasser. Der Verlust an Schwefel, der hierdurch entsteht, beträgt unter normalen Verhältnissen rd. 10%, kann aber gegebenenfalls durch die Wirkung der Verunreinigungen noch größer sein. So haben die mit reinem Gas und Wasser arbeitenden Anlagen eine hohe Auswaschung und ein hohes Schwefelausbringen, während die Anlage Consolidation, die am meisten unter den angedeuteten Schwierigkeiten zu leiden hat, die niedrigste Auswaschung und das niedrigste Schwefelausbringen aufweist (Zahlentafel 1). Gleichzeitig wirkt der Cyangehalt des Gases durch die Bildung von Ammoniumrhodanid infolge des Verbrauchs an Schwefel vermindern auf das Schwefelausbringen ein, da ja das Cyan des Gases restlos zu Rhodanid gebunden wird. Der Verlust an Schwefel beträgt bei einem normalen Gehalt des Gases an Cyan von 0,5–0,6 g/m<sup>3</sup> wiederum rd. 10%. Jeder höhere Gehalt an Cyan im Gas erhöht den Verlust an Schwefel. Wenn der Cyangehalt wie bei der Anlage Consolidation 0,8–1,0 g/m<sup>3</sup> beträgt, so bedeutet das eine Senkung des Ausbringens um 15–20%.

Zahlentafel 1. Schwefelwasserstoff-Auswaschung und Schwefelausbringen verschiedener Thyloxanlagen.

Anlage	Auswaschung %	Schwefelausbringen %
Consolidation . . . . .	95,2	66,7
Emscher-Lippe . . . . .	99,3	71,2
Ewald Fortsetzung . . . . .	99,9	70–72
Minister Stein . . . . .	98,0	78–80

Mit diesen Verlusten durch Thiosulfat- und Rhodanidbildung muß jede Thyloxanlage rechnen, so daß man sich bemühen muß, die Bildung von Thiosulfat durch die angedeuteten Maßnahmen zur Reinigung des Gases und des Ammoniakwassers möglichst niedrig zu halten.

Zahlentafel 2. Betriebskosten der Thyloxanlage »Emscher-Lippe« im Jahre 1939. Gereinigtes Gasmenge 145 832 000 m<sup>3</sup>; H<sub>2</sub>S-Gehalt des Rohgases 9,02 g/m<sup>3</sup>, Auswaschung 99,3%, Schwefelausbringen 71,2%, Reinschwefelerzeugung 881 t.

Ausgaben	Verbrauch	RM	%	RM je 1000 m <sup>3</sup>
1. Dampf . . . . .	200 t/Monat zu 2,50 RM	6000	6,07	4,1
2. El. Energie . . . . .	100 000 kWh/Monat	18000	18,22	12,3
3. Preßluft 5,5 atü . . . . .	550 m <sup>3</sup> /h 1,32 RM/1000 m <sup>3</sup>	5855	5,93	4,0
4. Heizgas . . . . .	500 m <sup>3</sup> /t S zu 0,8 RM	3525	3,57	2,4
5. Stickstoffverlust . . . . .	5 t N <sub>2</sub> zu 370 RM	1850	1,87	1,3
6. Stickstoffwiederaufarbeitungskosten . . . . .	190 t N <sub>2</sub> zu 92 RM	17480	17,69	12,0
7. Schwefelsäure 60° Bé . . . . .	112 t zu 21,50 RM	2410	2,44	1,7
8. Thyloxarsen . . . . .	5600 kg zu 0,306	1715	1,73	1,2
9. Manganchlorür . . . . .	833 kg zu 0,48 RM	400	0,40	0,3
10. Löhne . . . . .	2200 Schichten zu 8,40 RM	18480	18,70	12,7
11. Gehalt für Laborant . . . . .	30 RM/Monat	3600	3,64	2,5
12. Laboratoriumskosten . . . . .	200 RM/Monat	2400	2,43	1,6
13. Putz- und Schmiermittel . . . . .	200 RM/Monat	2400	2,43	1,6
14. Reparaturkosten, anteilige Kosten für Reinigungsmasse usw. . . . .	14700 RM im Jahr	14700	14,88	10,1
Ausgaben		98815	100,00	67,8
Einnahmen für Schwefel: 881 t zu 73 RM . . . . .		64315	65,08	44,1
Betriebskosten . . . . .		34500	34,92	23,7

<sup>1</sup> Kattwinkel, Brennstoff-Chem. 22 (1941) S. 37.

<sup>2</sup> Fitz, a. a. O.

In der Zahlentafel 2 sind die Betriebskosten der Thyloxanlage auf der Zeche Emscher-Lippe für das Jahr 1939 wiedergegeben<sup>1</sup>. Es wurden gereinigt 145832000 m<sup>3</sup> Gas mit einem Schwefelwasserstoffgehalt von 9,02 g, einem Schwefelausbringen von 71,2% Reinschwefel, einer Schwefelerzeugung von 881 t und einer Auswaschung im Jahresdurchschnitt von 99,3%. Für 1000 m<sup>3</sup> Gas betragen die Reinigungskosten 67,8 *Rpf.*, bei einem Schwefelpreis von 73 *R.M./t* war der Erlös 44,1 *Rpf.*, so daß sich die Betriebskosten je 1000 m<sup>3</sup> Gas auf 23,7 *Rpf.* stellen. Bei einem Schwefelpreis von 80 *R.M.* betragen die Betriebskosten nur 19,43 *Rpf./1000 m<sup>3</sup> Gas*. Die Hauptkostenträger sind Löhne, Ammoniakrückgewinnung und Strom mit fast 40%. Die Kosten für Arsen als Reinigungsmittel sind mit 1,73% der Gesamtkosten verschwindend gering. Für die Anlage Consolidation, die unter ungünstigsten Betriebsverhältnissen arbeitet und deshalb höhere Betriebskosten aufweist, gibt Heuser<sup>2</sup> bei einem Schwefelwasserstoffgehalt des Gases von nur 6,65 g/m<sup>3</sup> und einem Schwefelpreis von 73 *R.M.* Betriebskosten von 28,5 *Rpf./1000 m<sup>3</sup> Gas* bzw. 26,01 bei einem Schwefelpreis von 80 *R.M.* an (Zahlentafel 3).

Zahlentafel 3. Betriebskosten der Thyloxanlage.  
»Consolidation«.

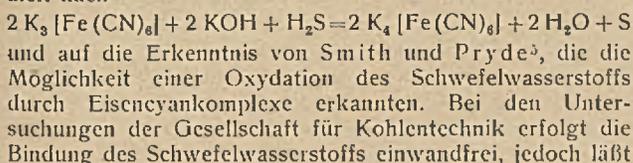
Gereinigte Gasmenge 851000 m<sup>3</sup>/Tag, H<sub>2</sub>S-Gehalt im Rohgas 6,65 g/m<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>S-Auswaschung 95,2%, Schwefelausbringen 66,7%, Schwefelerzeugung 3,044 t/Tag,

Ausgaben	Kosten		%
	je 24 h <i>R.M.</i>	je 1000 m <sup>3</sup> Gas <i>R.M.</i>	
1. Dampf . . . . .	91,20	0,107	19,61
2. Strom . . . . .	57,14	0,067	12,28
3. Gas . . . . .	9,82	0,012	2,11
4. Thyloxarsen . . . . .	18,30	0,022	3,94
5. Ammoniakverlust . . . . .	11,99	0,014	2,58
6. Schwefelsäure . . . . .	7,22	0,008	1,55
7. Unterhaltung . . . . .	27,50	0,032	5,91
8. Putz- und Schmiermittel . . . . .	20,97	0,024	4,45
9. Sonstiges . . . . .	21,60	0,025	4,65
10. Abdampf . . . . .	11,34	0,013	2,44
11. Ruhrwasser . . . . .	1,87	0,002	0,40
12. Druckluft . . . . .	67,57	0,079	14,53
13. Kalk . . . . .	28,70	0,034	6,19
14. Eisensulfat . . . . .	5,28	0,006	1,13
15. Löhne einschl. Laboratorium . . . . .	84,62	0,099	18,23
<b>Ausgaben</b>	<b>465,12</b>	<b>0,544</b>	<b>100,00</b>
Einnahmen für Schwefel 3,044 t zu 73 <i>R.M.</i> . . . . .	222,21	0,261	
<b>Betriebskosten</b>	<b>242,91</b>	<b>0,283</b>	

Die angegebenen Kosten berücksichtigen nicht den Kapitaldienst, der mit 12–15% des Anlagekapitals angesetzt werden kann.

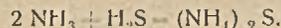
Zu den Oxydationsverfahren gehört ein Verfahren, das in jüngster Zeit von den Staatsmijnen in Limburg und der Firma Dr. Otto in langer Arbeit entwickelt worden ist<sup>3</sup>. Das Verfahren ist auf einer halbtechnischen Versuchsanlage in Limburg durchgearbeitet worden und steht auf der Anlage der Société Carbochimique, Tertre (Belgien) mit 20000 m<sup>3</sup>/h in Anwendung; es hat ausgezeichnete Erfolge bezüglich der Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Gas erzielt.

Das Verfahren geht zurück auf Untersuchungen der Gesellschaft für Kohlentechnik<sup>4</sup>, die den Umsatz von Kaliumferricyanid in Anwesenheit von Atzkali oder Soda erzielt nach

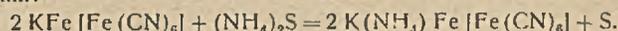


sich hierbei das Ferrocyanid mit Sauerstoff nicht vollständig regenerieren<sup>1</sup>. Weiterhin treten eine Menge von Nebenreaktionen auf, vor allen Dingen Bildung von Thiosulfat, so daß das Verfahren praktisch nicht zur Anwendung kam. In abgewandelter Form arbeitet es auf dem Gaswerk in Hamburg, wo die Regeneration elektrolytisch vorgenommen wird<sup>2</sup>. Die Grundlage des Verfahrens der Kohlentechnik wurde von den Staatsmijnen und der Firma Otto dahingehend abgeändert, daß der Lösung ein fester Eisencyanokomplex in Form von Ferrocyanid zugesetzt wird, der in der Lösung ungelöst vorhanden ist und am eigentlichen Umsatz mit Schwefelwasserstoff nicht teilnimmt. Es liegen also Doppelsalze vor, wobei der Umsatz von Ferriferrocyanid zum Ferrocyanid und umgekehrt erfolgt. Infolge der Anwesenheit dieses festen Komplexes ist die Bindung des H<sub>2</sub>S quantitativ durchführbar und eine einwandfreie Regenerierung gewährleistet. Das Verfahren arbeitet in stark ammoniakalischer Lösung und steht infolgedessen vor der Ammoniakwäsche. Sauerstoffüberträger ist, wie beim Thylox-Verfahren das Arsentrioxyd, beim Staatsmijnen-Otto-Verfahren der aufgeschlemmte Eisencyanokomplex. Das Verfahren ist bei dem jeweiligen H<sub>2</sub>S-Gehalt des Gases an eine bestimmte Menge von Ammoniak im Gas gebunden, wobei die fehlende Menge gegebenenfalls durch Zusatz von Ammoniakwasser zur Waschlösung ausgeglichen werden muß. Der P<sub>11</sub>-Wert der Lösung soll möglichst bei 9,1–9,2 liegen.

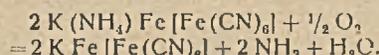
Das Verfahren ist durch folgende chemische Reaktionen gekennzeichnet. Zunächst wird in dem ammoniakhaltigen Gas der Schwefelwasserstoff zu Ammoniumsulfid gebunden:



Dieses gebildete Ammonsulfid setzt sich mit dem Kaliumferriferrocyanid zu Kaliumferrocyanid und Schwefel um:



Das gebildete Ferrocyanid wird mit Hilfe von Luft wieder in Ferriferrocyanid umgesetzt.



Das Verfahren arbeitet in der erstmaligen Anwendung auf der Anlage Tertre (Abb. 2) folgendermaßen:

Das entteerte ammoniak- und schwefelwasserstoffhaltige Gas wird in einem normalen Hordenwascher mit der im Gegenstrom geführten Waschlösung (ammoniakalische Aufschlammung von Kaliumferriferrocyanid) berieselt. Der Schwefelwasserstoff wird von der Lösung gebunden und das vorhandene Ferriferrocyanid zu Ferrocyanid reduziert. Die Waschlösung wird dann in einen Oxydeur geführt. Hier erfolgt durch Einblasen von Luft eine Oxydation des Ferrocyanids zu Ferriferrocyanid, das den in der Waschlösung gelösten Schwefelwasserstoff zu Schwefel umsetzt. Eine feine Aufteilung der Luft begünstigt diesen bis zur vollständigen Ausscheidung des Schwefels wiederholenden Reduktions- bzw. Oxydationsvorgang. Der Schwefelschaum steigt im Belüfter nach oben, von wo er über ein Schaumscheidebecken in einen Sammelbehälter abläuft. Die regenerierte Waschlösung steigt in einem Steigrohr hoch und wird auf den Wascher zurückgeführt, so daß damit der Kreislauf der Waschlösung geschlossen ist. Das etwa von der Luft beim Durchgang durch die Waschlösung im Oxydeur aufgenommene Ammoniak wäscht man in einem Nachwascher mit Wasser oder Schwefelsäure aus, um es entweder in den Ammoniakwaschprozeß oder als Lauge in den Sättiger zurückzuführen.

Das den Wascher verlassende Gas geht zum Ammoniakwascher und damit in den normalen Gasstrom hinein. Der Schwefelschaum, der 60 bis 75% Flüssigkeit enthält, wird in einem Autoklaven geschmolzen. Der

<sup>1</sup> Persönliche Mitteilung.

<sup>2</sup> Heuser, a. a. O.

<sup>3</sup> Pieters, Brennstoff-Chem. 18 (1937) S. 573; Leithe, Brennstoff-Chem. 22 (1941) S. 27.

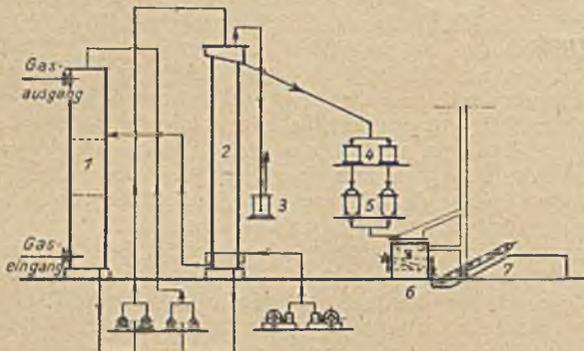
<sup>4</sup> Ber. Ges. f. Kohlentechnik Bd. 2 (1927) H. 2.

<sup>5</sup> Smith u. Pryde, J. Soc. chem. Ind. 53 (1934) S. 657.

<sup>1</sup> Fischer und Dilthey, Brennstoff-Chem. 9 (1925) S. 128.

<sup>2</sup> Müller, Gas- u. Wasserfach 74 (1931) S. 653.

hierbei erhaltene Rohschwefel wird in einem Schwefeldestillationsofen auf Reinschwefel destilliert. Das Verfahren arbeitet also in der Ausführung und Gestaltung wie das Thylox-Verfahren. Der erhaltene Schwefel ist von einwandfreier Beschaffenheit, sehr rein, enthält vor allen Dingen nur geringe Spuren von Eisen und Bitumen.



1 Wascher, 2 Oxydeur, 3 Nachwascher, 4 Sammelbehälter, 5 Autoklav, 6 Schwefeldestillationsofen, 7 Schwefelgießband.

Abb. 2. Schematische Darstellung des Staatsmijnen-Otto-Verfahrens.

Ein hoher Blaugehalt der Lösung ist zu vermeiden, weil dadurch eine wesentliche Schwefelausscheidung im Wascher erfolgen würde. So ist bei 7–8 g H<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup> der Blaugehalt der Lösung um 1 g/l zu halten. Wichtig ist ein möglichst geringer Gehalt der Lösung an freiem Ammoniak, da dieses zu einer Zersetzung des Blaukomplexes führen kann. Im Wascher finden immer mehr oder weniger geringe Ausscheidungen von Schwefel statt. Dieser Schwefel würde sich mit dem als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> gelösten Schwefelwasserstoff zu Polysulfid umsetzen und dann im Oxydeur Thiosulfat ergeben. Um diese unerwünschte Erscheinung soweit wie möglich einzuschränken, ist zunächst der Blaugehalt der Lösung — also der ungelöste Cyankomplex — möglichst niedrig zu halten. Ferner sind kürzeste Flüssigkeitswege notwendig, um die verhältnismäßig langsam verlaufende Umsetzung zwischen (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und vorhandenem Schwefel weitgehend zu vermeiden. Weiterhin ist die Einhaltung einer bestimmten Temperatur von großer Bedeutung. Sie soll zwischen 25 und 30° liegen, da bei zu hoher Temperatur einmal eine unerwünscht starke Thiosulfatbildung eintritt und zum anderen das zur Einhaltung der Alkalität notwendige Ammoniak nicht gehalten werden kann. Daraus ergeben sich folgende Anforderungen an die Lösung: Unter der Voraussetzung von 8 g Schwefelwasserstoff im Gas: Blaugehalt 0,8–1,2/l, Gehalt an flüchtigem Ammoniak 6–10 g/l, Gehalt an freiem Ammoniak geringer als 1 g/l, Dichte der Lösung 1,05–1,1 g/m<sup>3</sup>, pH-Wert 8,9, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> nicht umgesetzt, weniger als 0,5 g/l, Temperatur 25°. Unter diesen Voraussetzungen ist eine einwandfreie Entschwefelung durchaus gesichert.

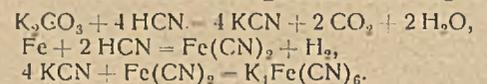
Auf der Großanlage in Tertre werden 20000 m<sup>3</sup> Gas/h mit einem Schwefelwasserstoffgehalt von 4,5 g/100 m<sup>3</sup> auf ein Endgas gewaschen von 0,1–1,2 mg/m<sup>3</sup>, also eine Entschwefelung des Gases erzielt, wie sie bisher noch nicht erreicht worden ist. Die für die Auswaschung erforderliche Lösungsmenge in der vorher angeführten Zusammensetzung beträgt 2%–20/1000 m<sup>3</sup> Gas, also für 20000 m<sup>3</sup>/h 400 m<sup>3</sup> Lösung. Die notwendige Luftmenge beträgt 4 bis 5% der Gasmenge = 900 m<sup>3</sup> für 20000 m<sup>3</sup> Gas/h.

Wie alle nassen Verfahren, die den Schwefelwasserstoff zu Schwefel oxydieren, tritt auch bei dem Staatsmijnen-Otto-Verfahren eine nicht unerhebliche Bildung von Thiosulfat ein, die nicht nur die Dichte der Lösung fortlaufend erhöht und zum Abstoßen und Auffrischen der Lösung durch frisches Salz nötigt, sondern auch mit einer Senkung des Schwefelausbringens verbunden ist. Dieser Verlust allein durch Thiosulfatbildung kann selbst bei

sorgfältigster Durchführung des Verfahrens bis zu 10% der auszubringenden Schwefelmenge betragen. Da die Wirtschaftlichkeit auch dieses Verfahrens wesentlich vom Schwefelausbringen abhängt, hat man nach Wegen gesucht, um den Schwefel aus dem Thiosulfat zurückzugewinnen und damit das Schwefelausbringen zu erhöhen.

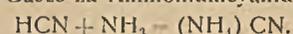
Bekanntlich wird Thiosulfat in Anwesenheit von Schwefel mit Schwefelsäure unter Druck zu Ammoniumsulfat und Schwefel umgesetzt. Diese Umsetzung hat auch beim Staatsmijnen-Otto-Verfahren Anwendung gefunden insofern, als jeweils die zusammen mit dem Schwefelschaum abgezogene Waschflüssigkeit im Autoklav, also unter Druck, unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure umgesetzt wird. Hierdurch wird Schwefel aus dem Thiosulfat erhalten und das Ammoniak in Ammoniumsulfat umgesetzt. Dieser Umsatz wird betrieblich durchgeführt und verläuft ohne nennenswerte Störungen. Korrosionen haben sich bisher nicht gezeigt, da einmal verdünnte Schwefelsäure angewandt wird und außerdem die Temperatur der Druckkochung bei 140° liegt.

Zur wirtschaftlicheren Gestaltung der Entschwefelung ist es unerlässlich, den Reaktionsträger dafür im Betriebe der Kokerei und der einzelnen Reaktionsvorgänge selbst herzustellen. Das beim indirekten bzw. halbdirekten Verfahren anfallende Ammoniakwasser enthält mehr oder weniger große Mengen an Cyan, die in der Hauptsache als Ammoniumcyanid und Ammonium-Ferrocyanid vorhanden sind, von denen nur das erste ausgetrieben wird. Das Cyan wird mit Hilfe von Pottaschelösung in einem Wascher, der mit Eisenspänen gefüllt ist, bei einer Temperatur von 135° berieselt und stellt sich nach folgenden Gleichungen um:

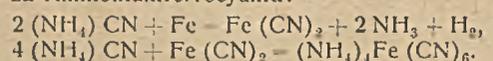


Das durch Anreicherung erhaltene Ferrocyanid wird auskristallisiert und steht in einer Reinheit von 99–99,5% zur Verfügung. Der Rest ist Pottasche und Rhodanid.

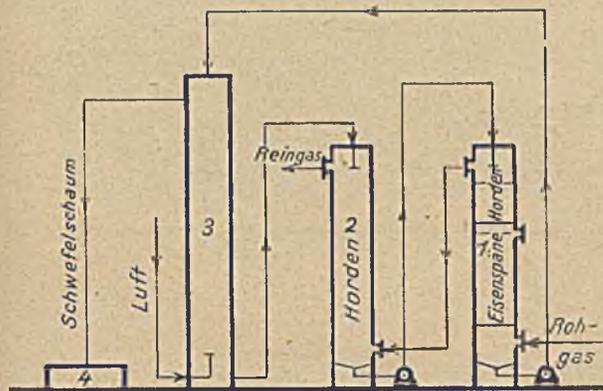
Der Cyangehalt des Ammoniakwassers wird je nach der Art der Kohle unter Umständen nicht ausreichen, um vor allen Dingen bei hohen Schwefelwasserstoffgehalten des Gases die Stoffbilanz für Cyan positiv zu erhalten. Es erscheint deshalb zweckmäßig, die Erzeugung des Cyankomplexes unmittelbar aus dem Cyan des Gases vorzunehmen, das in jedem Fall ausreicht, um den Cyanbedarf zu decken. Hierdurch wird es möglich, Schwefelwasserstoff und Cyan in einem Arbeitsgang unter gleichzeitiger Bildung des Ferrocyanids als Sauerstoffüberträger für den Schwefelwasserstoffumsatz auszuwaschen, was eine überaus einfache Lösung des Problems darstellt. Ein wesentlicher Unterschied in der Gewinnung des Cyans aus dem Gas gegenüber derjenigen aus dem Ammoniakwasser besteht nicht. Vorbedingung ist lediglich, daß man die Cyanwäsche bei Temperaturen von über 60° durchführt, um einerseits das Cyan restlos auszuwaschen, andererseits eine übermäßige Rhodanbildung zu vermeiden. Ferner ist unter allen Umständen Luft von der Waschlösung fernzuhalten, da damit eine Polysulfidbildung eingeleitet wird, die wiederum zu einer erhöhten Rhodanbildung führt, und die Bildung des Cyan-Ferrocyanids eine Verminderung erfährt. Bei sorgfältig geführtem Prozeß sind die durch Rhodanidbildung entstehenden Verluste gering. Dabei kann das Cyan zu 90% umgesetzt werden. Die Cyanwäsche wird zweckmäßig unmittelbar hinter dem Sauger, wo noch eine erhöhte Gastemperatur herrscht, durchgeführt. Die Reaktion verläuft dann in einem mit Eisenspänen gefüllten Wascher nach folgenden Gleichungen. Das Cyan reagiert mit dem Ammoniak des Gases zu Ammoniumcyanid:



Das Ammoniumcyanid reagiert mit dem metallischen Eisen zu Ammoniumferrocyanid:



Hierdurch ist der Cyankomplex gegeben und ein Zusatz von Kalium oder Natrium auf der Basis eines Kalium- oder Natriumferrocyanids vermieden. Der Entschweflungsprozeß trägt sich dadurch selbst. Die Betriebsweise eines derartig kombinierten Verfahrens ist aus Abb. 3 zu ersehen. Das zu entschwefelnde Gas tritt in einen Wascher ein, der bis zur Hälfte mit Eisenspänen gefüllt ist und wird im Gegenstrom mit der ammoniakalischen Waschlösung berieselt, wobei die Waschlösung das Cyan aufnimmt. Es bildet sich hier über Ammoniumcyanid zusammen mit dem Eisensulfid das Ammoniumferrocyanid. Die Waschlösung wird über den Oxydeur geleitet und zu Ammoniumferriferrocyanid oxydiert und gleichzeitig der Schwefel ausgeschieden. Die vom Oxydeur ablaufende Waschlösung wird nunmehr auf den Schwefelwasserstoff-Wascher geleitet und kommt mit dem aus dem Cyan-Wascher austretenden schwefelwasserstoffhaltigen Gas in Berührung, wobei aus dem Gas Schwefelwasserstoff aufgenommen wird. Die vom Schwefelwasserstoff-Wascher ablaufende Lösung wird zum Cyan-Wascher zurückgeführt, womit der Kreislauf geschlossen ist.



1 Cyanwascher, 2 Schwefelwasserstoffwascher, 3 Oxydeur, 4 Schwefelbecken.

Abb. 3. Vereinigung des SM.-O.-Entschweflungsverfahrens mit dem Verfahren zur Auswaschung des Cyans aus dem Gas.

Die Verarbeitung des vom Oxydeur ablaufenden Schwefels auf Reinschwefel erfolgt dann in der vorher dargelegten Weise. Dieses kombinierte Verfahren hat sich in einer Versuchsanlage bewährt und eine ausgezeichnete Entschwefelung des Gases erreicht. Es wurden eine fast 100%ige Auswaschung des Schwefelwasserstoffs und eine 98%ige Auswaschung des Cyans erzielt.

Die Betriebskosten für das Staatsminen-Otto-Verfahren werden für 500 000–1 000 000 m<sup>3</sup> Gas/24 h und 8 g Schwefelwasserstoff/m<sup>3</sup> bei einem Schwefelpreis von 80 *R.M.* mit 0,20–0,40 *R.M.*/1000 m<sup>3</sup> Gas angegeben. Dabei wird ein Schwefelausbringen bis zu 80% erreicht.

In jüngerer Zeit sind Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff entwickelt worden, die man Adsorp-

tionsverfahren oder Heißaktivierungsverfahren nennt. Es sind dies Verfahren, die den Schwefelwasserstoff des Gases als Säure mit Laugen auswaschen und durch Abtreiben in der Wärme wieder freimachen, wobei der Schwefelwasserstoff in stark konzentrierter Form anfällt und je nach Bedarf oder Lage der Verhältnisse in einer besonderen Anlage auf elementaren Schwefel oder Schwefelsäure verarbeitet wird. Man unterscheidet hierbei anorganische Verfahren, also solche mit anorganischen Lösungsmitteln, und organische Verfahren mit organischen Lösungsmitteln.

Die Möglichkeit, den Schwefelwasserstoff als Säure durch eine Base zu binden, ist seit langem bekannt. Claus wollte bereits in den 90er Jahren Schwefelwasserstoff mit Ammoniak auswaschen. Petit<sup>1</sup> entwickelte dann viel später eine Wäsche des Schwefelwasserstoffs mit Soda unter Regeneration der Lösung mit Luft. Dieses Verfahren wurde aber erst in den dreißiger Jahren von der Firma Dr. Otto in Waldenburg in einer Großanlage durchgeführt. Die Regeneration der Lösung mit Luft erwies sich als ein grundlegender Mangel, da hierbei große Mengen an Thiosulfat und Polythionaten gebildet werden, was mit einem erheblichen Soda- und Schwefelverlust verbunden ist. Deshalb nahm man die Regeneration mit Kohlensäure vor, wobei man gleichzeitig vom Soda als Alkaliträger abging und Pottasche verwandte. Pottasche hat den Vorteil, daß das bei der Waschung sich bildende Kaliumcarbonat wesentlich löslicher ist als das Natriumbicarbonat. Das bei der Waschung gebildete Bicarbonat zerfällt bei der Regeneration in Carbonat unter Freiwerden von Kohlendioxyd. Das bei der Wäsche des Gases entstehende Alkalisulfid wird mit Unterstützung des Kohlendioxyds zu Carbonat und Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Kohlendioxyd ist aber nicht immer ausreichend zur Umsetzung des Sulfids, so daß unter Umständen fremdes Kohlendioxyd in das System eingetragen werden muß.

Mit dem Petit-Verfahren wurde in Schweden von Hultman und Pilo<sup>2</sup> eine Arbeitsweise zur Waschung des Schwefelwasserstoffs mit Hilfe von Pottasche entwickelt, das unbedingt auf Fremdbezug von Kohlendioxyd angewiesen war und keine weitgehende Entschwefelung des Gases erreichte. Die Verhältnisse änderten sich jedoch gänzlich, als man im Ruhrgebiet dazu überging, das Gas bei der Entbenzolierung unter Druck zu waschen. Bekanntlich verlaufen chemische und physikalische Reaktionen unter Druck viel schneller als unter atmosphärischem. Die hierbei gemachten Erfahrungen und die glänzenden Erfolge wiesen den Weg zu einer Entschwefelung des Gases unter Druck, und so wurde auf der Zeche Erin der Gelsenkirchener Bergwerks-AG. in Castrop-Rauxel von der Firma Koppers die erste Anlage nach dem Koppers-Druck-Pottascheverfahren gebaut<sup>3</sup>.

(Schluß folgt.)

<sup>1</sup> Petit, *Chim. et Ind.* 25 (1931) Sondernummer 3a S. 325; Thau, *Gas-u. Wasserfach* 73 (1930) S. 827. Belg. Patent 255 993. DRP. 396 353, 471 042, 502 908.

<sup>2</sup> Brit. Patent 436 218.

<sup>3</sup> Fitz, *Brennstoff-Chem.* 21 (1940) S. 222.

## UMSCHAU

### Zulassung schlagwettergeschützter elektrischer Betriebsmittel durch das Oberbergamt Dortmund.

Nachstehend wird die 1. Liste der Bauarten schlagwettergeschützter elektrischer Betriebsmittel veröffentlicht, die das Oberbergamt Dortmund zur Verwendung im Bergbau seines Bezirkes allgemein zugelassen und in das »Sammelbuch der für den Bergbau zugelassenen Bauarten schlagwettergeschützter elektrischer Betriebsmittel« aufgenommen hat. Außerdem sind in der Liste Fehlerberichtigungen und Änderungen des Sammelbuches aufgeführt.

Die Zulassungen vom 1. April 1941 ab werden erst veröffentlicht, wenn die Herstellerfirmen uns eine bestimmte Anzahl von Abdrucken der zugehörigen Schlagwettergeschützbescheinigungen der Versuchsstrecke in Dortmund-Derne zur Verteilung an die Bergbehörden und Technischen Überwachungsvereine eingesandt haben.

Nach der Liste sollen die Sammelbücher der schlagwettergeschützten elektrischen Betriebsmittel nachgetragen werden. Aus diesem Grunde sind die Betriebsmittel, Bau- und Schutzarten (Spalten 2–4) bei Nachtrags- und Ergänzungsbescheinigungen vielfach nicht benannt, sondern die Zeilen so gesetzt worden, wie sie in das Sammelbuch einzutragen sind.

Oberbergamt Dortmund.

## Liste I (Juni 1940)

der für den Bergbau neu zugelassenen Bauarten schlagwettergeschützter elektrischer Betriebsmittel und Berichtigungen des Sammelbuches.

1	2	3	4	5		6
Lfd. Zulass.-Nr. (O. B. A.)	Betriebsmittel	Bauart (Typ)	Schutzart	(Sch)-Bescheinig. (Versuchsstrecke)		Bemerkungen
				R-Rahmen-N-Nachtr.-E-Ergänz.-Besch.	Datum	
<b>A. Neue Zulassungen (ab 1. 4. 41)</b>						
<b>I AEG</b>						
104	D KI	DA 920... 923/... Sch	e	R 2333	29. 4. 41	
	"	DA 921/4 m Kda Sch	e	E 1	29. 4. 41	
<b>VI Hagen</b>						
(zu 1)	"	"	e	N 1	9. 4. 41	
<b>X Kandem</b>						
11	Leuchte	Nr. 1213	e	2329	10. 4. 41	i. Verb. m. (X Kand.) 8
12	Leuchte	Nr. 1214	e	2331	16. 4. 41	i. Verb. m. (X Kand.) 8
<b>XVI MuG</b>						
12	Leuchtfeldeinheit	G 3301	e	2328	4. 4. 41	i. Verb. m. X Schuch 6
<b>B. Berichtigungen</b>						
In dem Firmenverzeichnis (S. VIII) erhält die Funke & Huster Elektrizitäts-GmbH. die Anschrift: Kettwig (Ruhr), Postfach 9 statt: Herne (Westf.)						
<b>I GL und III GL</b>						
Am Kopf sämtlicher Seiten ist aus dem Firmennamen zu streichen: Deutsche Elektrizitätswerke.						
<b>I GL</b>						
(zu 25 und 27)	Die Schutzart (Spalte 4) der Motoren ZOA.../40... und ZOA.../50... ist d, nicht e d.					
<b>I Schorch</b>						
(zu 54 und 55)	Die D-Motoren (Sch) JALd 1111/14 und (Sch) NSK 80/4 spez. auf der nachgelieferten neuen Seite erhalten die Zulassungsnummern (Spalte 1) 55 und 57 (nicht 56!) statt 54 und 55.					
56 zwischen 55 u. 57 zu setzen)	D KI	(Sch) KAdp 210/10	e	2327	28. 3. 41	
<b>I SSW</b>						
(zu 91)	"	R 1671, R 1672	e	N 1	25. 1. 41	
<b>III GL</b>						
(zu 4)	Hinter alle Bauartbezeichnungen des DOT DJP... ist zu setzen: Sch; also: DJP 5/6 Sch usw.					
<b>III Schorch</b>						
6	Öl-Doppel-Drehregler	(Sch) DPR 55/2	o	2319	28. 2. 41	
<b>XIII FH</b>						
1	Das Gehäuse U 1 Sch ist hier zu streichen, da es unter XVI (Fernmeldeanlagen) gehört. Die Seite XIII FH und XIII Raeder kann als ungültig herausgenommen werden.					
<b>XIV FriWo</b>						
(zu 3)	In Zeile 4 (Abzweigstücke), Spalte 5, ist statt der Unterführungszeichen zu setzen:				N 1	9. 11. 36
<b>XVI FH</b>						
10a (zwischen 10 u. 11 zu setzen)	Gehäuse	U 1 Sch	d	2062	23. 6. 38	
<b>XVI SH</b>						
(zu 25)	Bei Nachtrag I/1654 sind an Stelle des Unterführungszeichens folgende Bauartbezeichnungen einzutragen: ES. wast. I i sch... r sch					

### Störschwingungen bei Freischwinger-Siebmaschinen und ihre Beseitigung.

Von Dr.-Ing. Fritz Göbel VDI, Berlin.

Bei Freischwinger-Siebmaschinen treten infolge ihres überkritischen Laufs, der mit Rücksicht auf das ideale betriebliche Schwingverhalten<sup>1</sup> gewählt wird, unerwünschte

und störende Resonanzschwingungen beim An- und Auslaufen auf. Diese werden entweder mit Hilfe von ortsfest angebrachten Gummipuffern oder Bremsen vermindert oder durch Verwendung einer fliehkraftgesteuerten Erregung vollständig beseitigt<sup>1</sup>.

Außer diesen Resonanzerscheinungen können sich bei Freischwinger-Siebmaschinen unter Umständen ebenso

<sup>1</sup> Göbel: Neuerungen im Bau von Freischwinger-Siebmaschinen, Mitt. Forsch.-Anst. OHH-Konzern 6 (1938) S. 180/94.

<sup>1</sup> Göbel: Schwingungstilgung mit fliehkraftgesteuerter Erregerscheibe, Z. VDI 83 (1939) S. 961/62.

störende und gefährliche Ausschlagsvergrößerungen während des Betriebs durch das Siebgut selbst einstellen. Die Entstehung und Beseitigung solcher Schwingungen wird im folgenden beschrieben.

Entstehung von Störschwingungen während des Betriebes.

Die normalen Schwingungen des Siebkastens eines Freischwingers nach Abb. 1 sind kleine Kreisbewegungen als Reaktion zur Kreisrotation der Erregermasse, wie sie nach Abb. 2 an jedem Punkt des Siebkastens beim Leerlauf und auch bei normaler gleichmäßiger Siebgutaufgabe beobachtet werden können. Die einzelnen Körner des Siebgutes erhalten dadurch eine sich dauernd wiederholende Wurfbewegung, wodurch sie über die ganze Länge des Siebgewebes gefördert werden und wobei die kleineren von ihnen Gelegenheit haben, durch die Gewebemaschen zu fallen, während die größeren überlaufen.

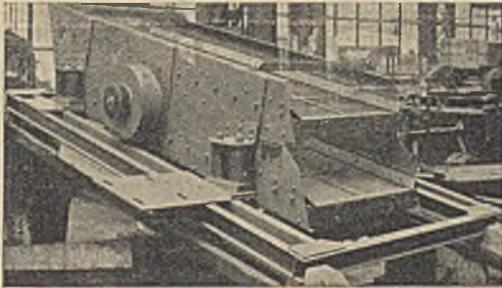
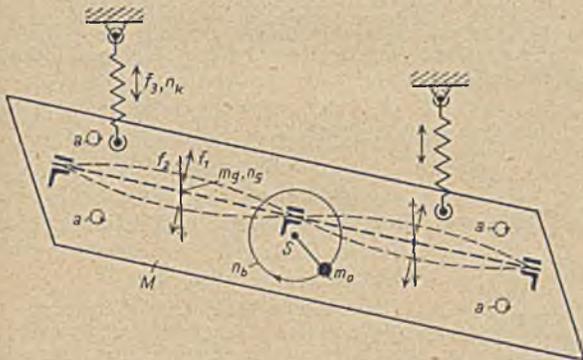


Abb. 1. GHH-Vibrator-Siebmaschine mit flichkraftgesteuertem Schwingungserreger (Zweidecker mit kleiner Maschenweite).



$m_o$  = Erregermasse,  $M$  = Siebkastenmasse,  
 $m_g$  = Siebgutmasse,  $S$  = Gesamtschwerpunkt,  
 $n_b$  = Betriebsdrehzahl/min,  $n_g$  = Eigenschwingzahl der Siebgutmasse/min,  $n_k$  = Eigenschwingzahl des Siebkastens/min,  
 $a$  = im Normallauf entstehende Schwingkreise,  $F_1$  = durch Geweberesonanz auftretende Siebgutschwingausschläge,  
 $F_2$  = senkrechte Komponente von  $F_1$ ,  $F_3$  = durch  $F_2$  erregte Eigenschwingausschläge des Siebkastens.

Abb. 2. Bewegungsverhältnisse an einer durch Siebgutschwingungen zu Eigenschwingungen erregten Freischwinger-Siebmaschine (schematisch).

Eine wichtige Voraussetzung für einen solchen normalen Absiebungsvorgang ist jedoch, daß keine Geweberesonanzschwingungen auftreten. Die kleinmaschigen Siebgewebe werden bekanntlich auf Rahmen gespannt und dabei in einzelne Felder geteilt. Jedes solches Feld stellt an sich schon wegen seiner eigenen Masse und erst recht zusammen mit der Siebgutmasse ein schwingungsfähiges System dar, dessen Eigenschwingungszahl sehr hoch liegen muß, wenn es den Siebvorgang nicht stören soll. Die Vorabrechnung der Eigenschwingungszahl von Gewebefeldern ist außerordentlich schwierig, einmal wegen der nicht einfachen Bestimmung der Federkonstanten und zum anderen wegen der ungleichmäßigen Verteilung der Sieb-

gutmasse. Die Bemessung der Feldgröße ist daher Erfahrungssache.

Bei kleinen Maschenweiten, wo die Gewebefäden dünn und die einzelnen Felder sehr elastisch sind, kann es nun vorkommen, daß im Betrieb Geweberesonanzen auftreten. Sie werden verursacht durch ungenügendes Festspannen des Gewebes, durch zu große Bemessung der Felder oder wenn, bei richtiger Bemessung für normale Siebgutbelastung, im Betrieb unerwartet große Siebgutmengen auf das Siebdeck gelangen. Während sich Geweberesonanzen bei normaler Belastung nur in einer Verschlechterung des Siebgrades auswirken, kann sich im Fall der Überlastung die Gewebe-Eigenschwingungszahl soweit erniedrigen, daß sie als Oberschwingung der Eigenschwingungszahl des Siebkastens diesen zu senkrechten Eigenschwingungen anregt und soweit aufschauelt, daß nicht nur der Siebvorgang unterbrochen wird, sondern auch die Aufhänge- oder Abstützfedern brechen.

In Abb. 2 ist dieser Vorgang schematisch dargestellt, wobei der Anschaulichkeit halber nur 2 Gewebefelder gezeichnet sind. Im Resonanzfall bilden sie Schwingungsbüchel und -knoten. Das kompakt aufliegende Siebgut wird mit senkrecht zur Siebneigung wirkender Kraft auf und ab bewegt. Die Kraftkomponente parallel zu den Aufhängefedern ist die erregende Kraft für die genannten Vertikalschwingungen des Siebkastens.

Als praktisches Beispiel sei der Versuch mit einem Freischwinger zur Absiebung von Basalt angeführt, der hinsichtlich seiner Aufgabeleistung um mehr als 100% überlastet wurde. Die Antriebsdrehzahl und damit die Betriebsschwingungszahl des Siebkastens betrug  $n_b = 1100$ /min  $.18$ /s; die Eigenschwingungszahl des Siebkastens in senkrechter Richtung  $n_k = 2$ /s. Als Gewebeeigenschwingungszahl beim langsamen Aufschaukeln des Siebkastens wurde etwa  $n_g = 6$ /s gemessen. Daraus ist zu erkennen, daß sich in diesem Fall Antriebsdrehzahl  $n_b$ , Gewebeeigenschwingungszahl  $n_g$  und Siebkasteneigenschwingungszahl in senkrechter Richtung  $n_k$  wie 9:3:1 verhalten, wodurch die Möglichkeit zu der geschilderten gegenseitigen Erregung gegeben war.

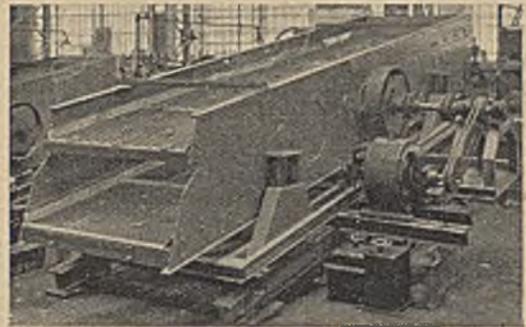


Abb. 3. Zweidecker mit großer Maschenweite.

Beseitigung der Störschwingungen.

Beim ersten Auftreten von Schwingungen der genannten Art sind grundsätzliche Maßnahmen zu ihrer Verhütung durchzuführen, damit nicht in unbewachten Augenblicken die Aufschaukelung vor sich gehen kann, die schließlich beim Bruch einer Feder Störungen des gesamten Betriebes nach sich zieht.

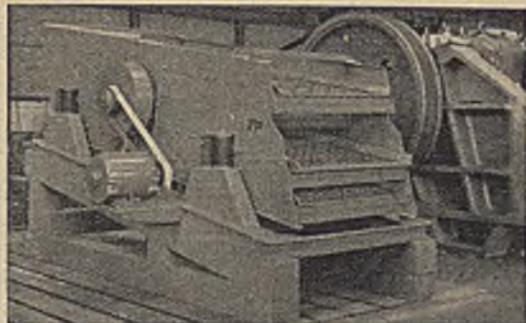


Abb. 4. Dreidecker mit großer Maschenweite.

Eine Änderung der Betriebsdrehzahl bringt nur Erfolg, wenn sie wesentlich nach oben oder unten verschoben wird. Da zwischen Schwingkreisdurchmesser, Drehzahl und Siebneigung ein bestimmtes Verhältnis eingehalten werden muß, wenn man den günstigsten Siebgütegrad erreichen will, ist dies jedoch nur ratsam, wenn man Schwingkreisdurchmesser und Siebneigung in entsprechenden Grenzen zu ändern vermag, um dieses Verhältnis konstant zu halten. Es hängt im wesentlichen von Maschenweite, Wurfweite und Wurfwinkel ab, ferner von einer Reihe anderer Faktoren, wie Materialfeuchtigkeit und -klebrigkeit, Kornform, Reibungswiderstand der Körner unter sich, Luftwiderstand usw.

In manchen Fällen genügt das Anbringen einer Gewebe-Spannvorrichtung, wie sie in der Siebtechnik in verschiedenen Formen bekannt ist. Im allgemeinen werden Gewebe mit über 50 mm Maschenweite ohne Spannvorrichtung unmittelbar im Siebkasten befestigt. Siebgewebe mit 1 bis

50 mm Maschenweite werden meistens auch ohne Spannvorrichtung, jedoch auf einen besonderen, in den Siebkasten einschiebbaren Rahmen gespannt, weil sich dieser leicht und ohne längere Betriebsunterbrechungen auswechseln läßt. Gewebe mit unter 1 mm liegenden Maschenweiten erhalten von vornherein eine Spannvorrichtung, die am Geweberahmen sitzt. Es ist zweckmäßig, für den Fall großer Aufgabelastungen Spannvorrichtungen auch bei über 1 mm großen Maschenweiten vorzusehen, damit Eigenschwingungen der Siebgutmasse auf den Gewebefeldern vermieden werden.

Die beste Möglichkeit zur Beseitigung solcher Schwingungen im Betriebsfall ist die Unterteilung der Gewebefelder. Eine einfache Unterteilung bringt schon Erfolg. Sie muß aber mit einem geringen Verlust an freier Siebfläche erkauft werden. Die Abb. 3 u. 4 zeigen an 2 weiteren GHV-Vibrator-Siebmaschinen neuerer Bauart Befestigungsmöglichkeiten von Siebgeweben mit großer Maschenweite.

## PATENTBERICHT

### Gebrauchsmuster-Eintragen<sup>1</sup>,

bekanntgemacht im Patentblatt vom 31. Juli 1941.

- 1a. 1506126. Metallgesellschaft AG., Frankfurt (Main). Vorrichtung zur elektrostatischen Trennung von Gemengen. 31.10.40.  
 5b. 1505903. Wilh. Leclair, Ailsdorf (Kr. Aachen-Land). Vorrichtung zum mechanischen Abbau von Kohle mit Schrammwerkzeugen. 2.5.41.  
 5b. 1506053. Nüsse & Grafer KG., Sprockhövel (Westf.). Bohrkronen. 26.6.40. Protektorat Böhmen und Mähren.  
 5c. 1505901. Karl Gerlach, Moers (Niederrh.), und Georg Bachmann, Bochum. Inneenteil für Grubenstempel. 17.2.41.  
 5c. 1505902. Alfons Barenberg, Wattenscheid. Grubenstempel in sich zu verlängernder Art. 20.3.41.  
 5c. 1505909. Hermann Löker, Kirchhellen (Westf.). Stempelhalter für Grubenstempel im Bergbau. 6.6.41.  
 10b. 1506036. Erich Schumm, Stutzart. Aus abtrennbaren Brennstofftablettens zusammengesetzter Riegel (Stange). 31.5.41.  
 81c. 1506088. Kurt von Hagen, Wissel bei Kleve (Rhd.). Förderkübel für Bagger, Seilbahnen u. dgl. 16.6.41.  
 81e. 1506158. Carl Schenck, Maschinenfabrik Darmstadt GmbH., Darmstadt. Einrichtung zum Abzug von Fördergut an Schwingrinnen. 26.6.41.  
 81e. 1506159. Carl Schenck, Maschinenfabrik Darmstadt GmbH., Darmstadt. Einrichtung an Schwingrinnen zur Übernahme von Fördergut. 26.6.41.  
 81e. 1505873. J. G. Farbenindustrie AG., Frankfurt (Main). Umschaltvorrichtung für Förderleitungen für staubförmiges Gut. 19.6.41.  
 81e. 1506183. Carl Schenck, Maschinenfabrik Darmstadt GmbH., Darmstadt. Aufgabevorrichtung für Kettenförderer, Kreisförderer o. dgl. 14.12.40.

### Patent-Anmeldungen<sup>1</sup>,

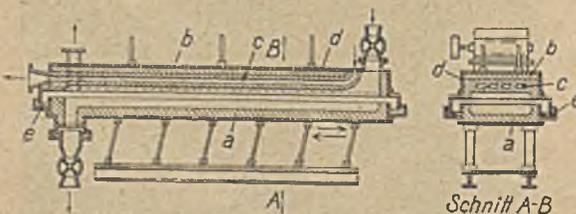
die vom 31. Juli 1941 an drei Monate lang in der Auslegehalle des Reichspatentamtes ausliegen.

- 5b. 27/10. G. 97377. Oewerkschaft Reuß, Bonn. Bohrwerkzeug für das Hereingewinnen von Kohle. 2.3.38. Österreich.  
 35a. 9/12. M. 141517. Maschinenfabrik Mönninghoff, Bochum. Sicherheitsvorrichtung zur Verhinderung des zeitigen Aufschiebens von Förderkörben. 3.5.38. Österreich.  
 35a. 9/12. M. 144737. Erfinder: August Fastenrath, Bochum. Anmelder: Maschinenfabrik Mönninghoff, Bochum. Einrichtung zur Sicherung der druckmittelbetätigten Aufschiebe- und Sperrvorrichtungen von Förderwagen vor Fördererschichten. 4.1.39.  
 81e. 10. F. 86753. Erfinder: Willi Uhlendorf, Wuppertal-Barmen. Anmelder: Frölich & Klüpfel, Wuppertal-Barmen. Lagerung für Rollen, besonders für Tragrollen von Förderbändern. 9.5.39. Protektorat Böhmen und Mähren.

### Deutsche Patente.

(Von dem Tage, an dem die Erteilung eines Patentes bekanntgemacht worden ist, läuft die fünfjährige Frist, innerhalb deren eine Nichtigkeitsklage gegen das Patent erhoben werden kann.)

10a (31). 708110, vom 25. 8. 36. Erteilung bekanntgemacht am 5. 6. 1941. Fried. Krupp AG. in Essen. *Vorrichtung zum Erhitzen von festen Brennstoffen*. Erfinder: Dr.-Ing. Julius Geller in Berlin-Lichterfelde.



<sup>1</sup> In den Gebrauchsmustern oder Patentanmeldungen, die am Schluß mit dem Zusatz »Österreich« und »Protektorat Böhmen und Mähren« versehen sind, ist die Erklärung abgegeben, daß der Schutz sich auf das Land Österreich bzw. das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

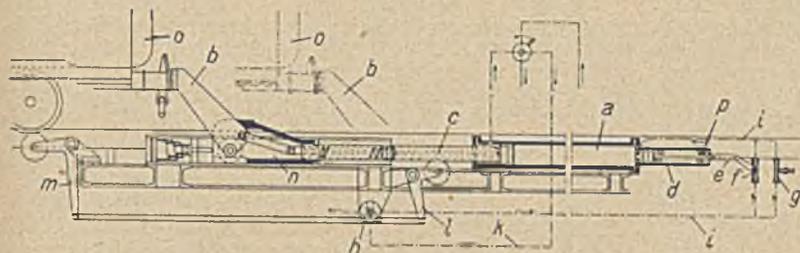
Die Vorrichtung, die besonders zum Trocknen, Destillieren, Verkoken oder Schwelen von festen Brennstoffen in verhältnismäßig dünnen Schichten dient, hat einen den Brennstoff tragenden, Schwingbewegungen ausführenden unteren Teil *a* und einen ortsfesten oberen Teil *b*. Die beiden Teile sind gasdicht miteinander verbunden. Beide Teile können eine oder mehrere, aus feuerfestem Mauerwerk oder Metallkanälen bestehende Heizzüge oder Heizvorrichtungen *c* aufweisen. Das Mauerwerk der Teile kann mit einem selbsttragenden Blechgehäuse *d* umgeben sein. Falls die Teile aus Metallkanälen bestehende Heizzüge haben, können sie von dem Blechgehäuse durch ein dem Wärmeschutz dienendes Mauerwerk getrennt werden. Der untere Teil *a* kann endlich gegenüber dem oberen Teil *b* durch Wassertassen *e* abgedichtet werden, die als Abzug für die aus dem Gute frei werdenden Gase und Dämpfe ausgebildet sind.



10a (34). 708097, vom 8. 5. 37. Erteilung bekanntgemacht am 5. 6. 41. F. J. Collin AG. in Dortmund. *Retorte für die Destillation von Kohle, besonders für die Tieftemperaturverkoken*. Erfinder: Josef Schäfer in Dortmund. Der Schutz erstreckt sich auf das Land Österreich.

Die Retorte besteht, wie bekannt, aus zwei gleichmäßig angeordneten, senkrecht stehenden Rohren *a* und *b*, von denen das innere Rohr *b* in axialer Richtung verschiebbar ist. In dem ringförmigen Zwischenraum zwischen den Rohren, d. h. in dem Destillationsraum, ist ein skelettartiger Rahmen eingesetzt, der aus senkrechten, vorzugsweise radial gerichteten Flächen *c* und von diesen getragenen, in Abständen übereinander angeordneten, vorzugsweise konischen Ringen *d* besteht. Beim Einfüllen der Kohle in die Retorte, vor dem deren inneres Rohr *b* in dem äußeren Rohr *a* nach unten geschoben wird, wird die Kohle durch Aufwärtsbewegung des inneren Rohres mit Hilfe einer an seinem oberen Ende vorgesehenen gewölbten Fläche *e* in die Zwischenräume zwischen den Ringen *d* gepreßt. Dadurch werden in dem Destillationsraum Formlinge gebildet, ohne daß die vollständige Ausfüllung des Destillationsraumes mit Kohle beeinträchtigt wird. Der in den ringförmigen Destillationsraum eingesetzte Rahmen kann aus übereinander angeordneten Schüssen bestehen, die einzeln aus der Retorte herausgenommen werden können.

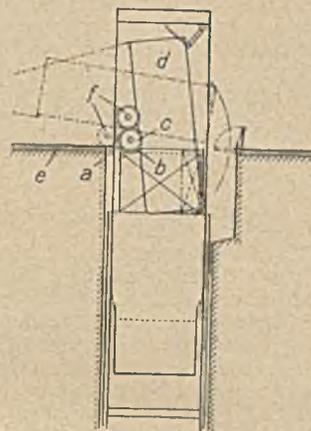
35a (9<sub>14</sub>). 708128, vom 24. 1. 39. Erteilung bekanntgemacht am 5. 6. 41. Gutehoffnungshütte Oberhausen AG. in Oberhausen (Rhd.). *Auffang- und Rückstoßvorrichtung für Schienenfahrzeuge, besonders Förderwagen im Bergbau*. Der Schutz erstreckt sich auf das Protektorat Böhmen und Mähren.



An dem Zylinder *a* der mit Hilfe eines Schlittens den Stoßel *b* der Vorrichtung tragenden Kolbenstange *c* ist ein Steuerzylinder *d* angeschlossen, dessen Kolben durch eine Stange *e* mit einem Ventil *f* in Verbindung steht. Neben diesem ist ein Drosselventil *g* angeordnet. Beide Ventile liegen in einer mit dem Zylinder *a* und mit einem Umschaltventil o. dgl. *h* verbundenen Luftleitung *i* nebeneinander. Das Umschaltventil *h*, welches mit der freien Luft und mit einer Preßluftleitung *k* in Verbindung steht, ist durch eine Kurbel und Kurbelstangen mit dem einen Arm von schwingend gelagerten Winkelhebeln *l* und *m* verbunden, deren anderer Arm eine Rolle trägt. Durch den Schlitten *n*, der den von dem Förderwagen *o* zurückgestoßenen Stoßel *b* trägt, wird der Hebel *l* gedreht und dadurch das Ventil *h* von Auspuff auf Rückstoß geschaltet, während durch die Räder des von dem Stoßel *b* zurückgestoßenen Förderwagens *o* der Hebel *m* gedreht und das Ventil *h* wieder von Rückstoß auf Auspuff geschaltet wird. Der Kolben des Steuerzylinders *d* kann unter der Wirkung einer dem Lufteintritt aus dem Arbeitszylinder *a* entgegenwirkenden Feder *p* o. dgl. stehen, und der Arbeitszylinder *a*, sowie dessen hohle Kolbenstange *c*, in der ein unter Federdruck stehender, mit dem Stoßel *b* gelenkig verbundener Kolben angeordnet ist, können mit der Preßluftleitung *k* verbunden werden.

35a (11). 707918, vom 24. 12. 38. Erteilung bekanntgemacht am 29. 5. 41. Demag AG. in Duisburg. *Verfahren zum Einbringen von Langholzwagen o. dgl. in Fördergestelle*. Erfinder: Gerd Paul Winkhaus in Dortmund-Westerville.

Förderwagen, deren vordere Radachse in der Nähe des Schwerpunktes der Wagen liegt, werden mit ihren vorderen Rädern in das Fördergestell gefahren, an ihrer vorderen Radachse festgehalten und innerhalb des Gestelles, z. B. durch Absenken des Gestelles, nach unten geschwenkt. Die



Schwenkbewegung der Wagen kann dabei durch Nachlassen eines an dem Wagen befestigten Zugmittels, z. B. mit einer Bremse o. dgl. geregelt werden. Durch das Patent ist ein Fördergestell geschützt, in dem ein Schienenstück *a* mit einem Anschlag *b* angeordnet ist, der den mit den vorderen Rädern *c* in das Gestell geschobenen Förderwagen *d* festhält, wenn dieser durch Senken des Gestelles um die Achse der vorderen Räder geschwenkt wird. Der Anschlag *b* kann in einer solchen Entfernung von dem Ende der ortsfesten Schienen *e* angeordnet sein, daß der in das Gestell gefahrene Förderwagen mit den hinteren Rädern *f* auf den Schienen *e* ruht. Der Anschlag *b* des Schienenstücks *a* kann als Mulde ausgebildet sein, durch die der Förderwagen beim Einfahren in das Gestell in eine schräge Lage gebracht wird.

81e (15). 708095, vom 25. 4. 39. Erteilung bekanntgemacht am 5. 6. 41. Dr.-Ing. e. h. Heinrich Aumund in Berlin-Zehlendorf. *Plattenförderband*.

Die Tragplatten des Förderbandes, deren Länge, wie bekannt, ein Mehrfaches der Länge der Glieder der die Platten tragenden Zugkette beträgt, sind mit dem einen Ende auf- und niederschwenkbar an der Kette befestigt. An einer nach ihrem anderen Ende zu gelegenen Stelle sind die Platten beweglich an der Kette angeordnet. Die Platten können z. B. zur Erzielung der Beweglichkeit in ihrer Längsrichtung mit einer Geradföhrung versehen werden, in die ein an der Kette vorgesehener Bolzen eingreift.

## BÜCHERSCHAU

### Zur Besprechung eingegangene Bücher.

Bogumil, Herbert, und G. Messarius: Das Grundwissen des Industriekaufmanns. Eine Einführung in die Industriebetriebslehre und die allgemeine Wirtschaftslehre. Schriftleitung Friedrich Breimeyer. 261 S. mit Abb. Leipzig, G. A. Gloeckner. Preis geb. 4,60 *R.M.*

Breyre, Adolphe: Rapport sur les travaux de 1940 de l'Institut National des Mines Frameries-Paturages. (Extrait des Annales des Mines de Belgique, Tome 42.) 68 S. mit 5 Abb. Brüssel, Robert Louis.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Hrsg. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

System-Nr. 59: Eisen. Teil F I – Lfg. 2: Nachweis und Bestimmung von Begleit- und Legierungselementen in Eisen und Stahl. 266 S. mit 6 Abb. Berlin, Verlag Chemie GmbH. Preis in Pappbd. 63 *R.M.*

Heinemann-Pinkerneil: Handbuch des deutschen Bergwesens. 1. Ergänzungslieferung zu Bd. 1 »Bergrecht«. 123 Blätter. Berlin, Verlag für Sozialpolitik, Wirtschaft und Statistik, Paul Schmidt. Preis der Blätter 7,38 *R.M.*

Narath, H.: Prüfgeräte für die Werkstoffprüfung in der Metallbearbeitung. 156 S. mit 112 Abb. Leipzig, J. J. Arnd. Preis geh. 2,40 *R.M.*

## ZEITSCHRIFTENSCHAU<sup>1</sup>

(Eine Erklärung der Abkürzungen ist in Nr. 1 auf den Seiten 25–27 veröffentlicht. \* bedeutet Text- oder Tafelabbildungen.)

### Bergtechnik.

Allgemeines. Versuche und Verbesserungen beim Bergwerksbetrieb des Deutschen Reiches während des Jahres 1940. Z. Berg-, Hütt.- u. Sal.-Wes. 89 (1941) Nr. 1 S. 1/38\*. Übersicht über die Fortschritte und Neuerungen auf dem Gebiete der Gewinnung, des Abbaubetriebes, des Grubenausbaues, der Wasserhaltung und der Förderung.

<sup>1</sup> Einseitig bedruckte Abzüge der Zeitschriftenschau für Karteizwecke sind vom Verlag Glückauf bei monatlichem Versand zum Preise von 2,50 *R.M.* für das Vierteljahr zu beziehen.

Lomberg, Karl: Berechnung der Kurzschlußströme und Ausschaltleistungen sowie deren Einfluß auf die Planung von elektrischen Untertageanlagen. Glückauf 77 (1941) Nr. 30 S. 433/40\*. Beispiel einer Kurzschlußstromberechnung von der Kraftzentrale übertage bis zur letzten Abbauleuchte untertage. Begrenzung der Kurzschlußströme. Berechnung mehrfach gespeister Netze.

Schürfen. Börner, Rudolf: Welche physikalischen Faktoren beeinflussen das Geoskop? Berg- u. Hüttenm. Mh. 89 (1941) Nr. 7 S. 87/90\*. Physikalisch-

bergbauliche Zusammenstellung über die möglichen Einflüsse auf das Geoskopverfahren an Hand der neuesten geophysikalischen Arbeiten. (Forts. folgt.)

**Gesteinbohren.** Feustel, K.: Neuzeitliche Probleme beim Gesteinbohren. Berg- u. hüttenm. Mh. 89 (1941) Nr. 7 S. 81/86\*. Bohren mit Hohlbohrern und Wasserspülkopf. Gesteinbohren mit Hartmetallkronen. Vorschriften für das richtige Arbeiten und für die sachgemäße Instandhaltung.

**Erdöltiefpumpen.** Folkerts, H.: Die zulässige Beanspruchung und die Berechnung des Gestänges von Erdöltiefpumpen. Öl u. Kohle 37 (1941) Nr. 27 S. 525/36\*. Erkenntnismäßige Unterlagen für die zulässige Beanspruchung des Gestängematerials unter verschiedenen in der Feldpraxis vorkommenden Korrosions- und wechselnden Belastungsbedingungen.

**Streckenbau.** Weddige, Alfred: Erfahrungen mit eisernem Abbaustreckenbau. Glückauf 77 (1941) Nr. 31 S. 449/54\*. Bericht über langjährige Erfahrungen mit dem Einsatz des Gelenkausbau von Moll und des Toussaint-Heintzmann-Ausbau bei steiler Lagerung und Flözmächtigkeiten von 1 bis 3 m.

**Grubensicherheit.** Schultze-Rhonhof und Klinge: Versuche mit Dämmen, Matten und Schutzschichten aus Glaswolle. Bergbau 54 (1941) Nr. 16 S. 209/14\*. Die Versuche erstrecken sich auf die Prüfung des Wetterabschlusses durch Gaswolle, ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Brandgas und Schlagwetterexplosionen sowie der zusätzlichen Verwendbarkeit von Glaswolle zum Schutz der mit der Abdämmung beschäftigten Mannschaften.

#### Chemische Technologie.

**Gaserzeugung.** Ruß, Erwin: Die Vergasung westdeutscher Steinkohlen. Stahl u. Eisen 61 (1941) Nr. 29 S. 694/98\*; Nr. 30 S. 713/17\*. Hauptgasfeuerung, angebaute Gaserzeuger, Vergasung in Schacht- und Drehrostgaserzeugern. Vergasung verschiedener Kohlenarten und Körnungen. Kaltgas. Gasreinigung. Durchsatzleistungen.

**Traustel, Sergei und Alfred Reuter:** Die Gaswandlung in der Reduktionszone eines Gaserzeugers. Feuerungstechn. 29 (1941) Nr. 7 S. 159/61\*. Untersuchung des Verlaufs der Wandlung des Vergasungsmittels in brennbares Gas am Beispiel der Druckvergasung im Sauerstoff.

**Nebenproduktengewinnung.** Alfs, Matthias: Destillation von Teer und Benzol in Hochdruckkolonnen mit Röhrenofen. Glückauf 77 (1941) Nr. 30 S. 443/44\*. Beschreibung der Einrichtung und des Verfahrens.

**Schmidt, H.:** Biologische Entphenolung von Braunkohlenschwefelwasser nach dem Magdeburger P-Verfahren. Braunkohle 40 (1941) Nr. 29 S. 365/69\*, Nr. 30 S. 381/84\*. Grundlagen des Verfahrens, Beschreibung der Betriebsanlage in Göllau. Betriebserfahrungen, Wartung und Überwachung der Anlage, Betriebskosten. Versuche zur Gewinnung der Schwefelwasserphenole durch Extraktion mit Mittelöl.

**Winter, Hans:** Benzolwaschölkühlung. Gas- u. Wasserfach 84 (1941) Nr. 29 S. 413/16\*. Die Schaltungsmöglichkeiten für Waschölkühler und im erweiterten Sinne für Gaskühler werden auf ihre günstigste Kühlwirkung hin geprüft und miteinander verglichen. Für die zweckmäßigste Schaltung wird eine nähere Untersuchung über die für die Waschölkühlung maßgebenden Einflüsse angestellt.

#### Krafterzeugung, Kraftverteilung, Maschinenwesen.

**Krafterzeugung.** Buchaly, E.: Betriebserfahrungen in einem neuen Großkraftwerk. Arch. Wärmewirtsch. 22 (1941) Nr. 7 S. 137/42\*. Aufbau des Kraftwerks. Dampfleistungsänderungen. Schäden an den Kohlenmühlen und an den Dampfkühlern. Betrieb der Saugzuggebläse, Entleerung der Kohlenbunker.

**Blome, Bernhard und Wilhelm Wolff:** Der Sulzer-Einrohrkessel. Arch. Wärmewirtsch. 22 (1941) Nr. 7 S. 147/50\*. Geschichtliche Vorgänge. Baumerkmale des Kessels. Selbsttätige Regelung. Kesselherstellung. Speicher-Zwischenüberhitzer.

**Kummer, W.:** Umstellung eines Zweitakt-Dieselmotors auf Gasbetrieb. Öl u. Kohle 37 (1941) Nr. 27 S. 536/38\*. Beschreibung des untersuchten Motors. Allgemeines Verhalten des Zweitakt-Dieselmotors. Ergebnisse der Versuche mit Erdgas und Generatorgas.

**Flugstaubmessung.** Engel, J.: Allgemeines über Ausführung von Flugstaubmessungen. Wärme 64 (1941) Nr. 29 S. 277/82\*; Nr. 30 S. 285/90\*. Beschreibung von Innen- und Außenfiltergeräten und deren Anwendungsbereich. Meßtechnische Erfahrungen. Heizleistung einzelner Teile des Bewag-Gerätes. Wasserabscheidung aus dem Teilgasstrom an unerwünschten Stellen und Schwierigkeiten bei kleinen Gasgeschwindigkeiten. Vergleich von Ergebnissen bei Geräten mit verschiedenem Gasdurchsatz.

**Kraftverteilung.** Ried, G.: Druckstöße in Hochdruckrohrleitungen. Z. VDI 85 (1941) Nr. 29 S. 639/43\*. Besprechung einiger wichtiger Arbeiten auf diesem Gebiete. Mitteilung eines zeichnerischen Berechnungsverfahrens, das rascher zum Ziel führt als die für den Strömungsfachmann unentbehrliche analytische Theorie. Mittel zur Vermeidung des Druckstoßes. Schrifttum.

**Lagerwerkstoff.** Meebold, W.: Gußeisen als Gleitlagerwerkstoff. Z. VDI 85 (1941) Nr. 29 S. 637/38\*. Gußeisen ist bei sorgfältiger Oberflächenbearbeitung und richtiger Schmierung für Gleitlager geeignet. Bewährung an landwirtschaftlichen Geräten.

#### Chemie und Physik.

**Schwefelbestimmung.** Mantel, Walther und Walter Schreiber: Bestimmung des Gesamtschwefels in Teerölen und Destillationsrückständen auf dem Wege der Vergasung. Glückauf 77 (1941) S. 441/43\*. Grundlagen des Verfahrens, bei dem es gelingt, durch überhitzten Wasserdampf in Gegenwart von Katalysatoren und Vergasungsmitteln den gesamten Schwefel in Form von H<sub>2</sub>S abzuspalten, ohne den Weg einer Oxydation des ursprünglichen Molekülverbandes beschreiten zu müssen.

**Thermodynamik.** Martin, Otto: Grundbegriffe und Schaubilder der Thermodynamik. Stahl u. Eisen 61 (1941) Nr. 30 S. 705/13\*. Entwicklung der wissenschaftlichen Wärmelehre, Anwendungsgebiet und Notwendigkeit einer kurzen Darstellung. Die drei Hauptsätze. Aufteilung der Wärme in innere und äußere Energie. Die Entropie: Begriff und Berechnung. Einige weitere mit Hilfe der Entropie begründete thermische Größen. Neuaufstellung des Entropieschaubildes.

**Übermikroskopie.** v. Borries, Bodo: Die Übermikroskopie. Stahl u. Eisen 61 (1941) Nr. 31 S. 725/35\*. Entwicklung der Elektronenmikroskopie und ihre drei Arbeitsrichtungen: Emissionsmikroskopie, Abbildung durchstrahlter Objekte und Wiedergabe von Oberflächen durch rückgestreute Elektronen. Aufbau und Wirkungsweise der Durchstrahlungsmikroskope mit magnetischen oder elektrischen Linsen. Ergebnisse der Übermikroskopie in Biologie und Medizin sowie in Chemie und Technik.

#### Recht und Verwaltung.

**Bergrecht.** Thielmann: Die Entwicklung des deutschen Bergrechts seit der Machtübernahme. (Schluß.) Braunkohle 40 (1941) Nr. 29 S. 369/72. Änderungen des Bergrechts anlässlich der Gebietsänderung und der Rückführung deutscher Gebiete in das Reich.

#### Verschiedenes.

**Beton.** Graf, Otto: Herstellung von Beton mit bestimmten Eigenschaften. Stand der Forschung und weitere Aufgaben. Z. VDI 85 (1941) Nr. 30 S. 647/51\*. Verbesserung der Zementeigenschaften, Wassergehalt und Zuschlagstoffe. Mischung, Beförderung und Verdichtung des Betons. Künftige Entwicklung.

## P E R S Ö N L I C H E S

An Stelle des Generaldirektors Dr.-Ing. e. h. K. Mayer in Stettin ist der Direktor Dr.-Ing. W. Lühr in Berlin zum Verbandsführer des Reichsverbandes der Technischen Überwachungs-Vereine gewählt worden. Als Geschäftsführer ist der Direktor Dr.-Ing. habil. E. Schulz in Berlin an die Stelle des Direktors Dipl.-Ing. K. Vigener in Berlin getreten.

Die Wahl beider Herren ist inzwischen vom RWim bestätigt worden.

Reichsverband der Technischen Überwachungs-Vereine, Vereinigung der Großkesselbesitzer und Arbeitskreis Dampfkesseltechnik im NSBDT. haben damit den gleichen Vorsitz.