GLÜCKAUF
Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift

77. Jahrgang 23. August 1941 Heft 34

Neuere Verfahren zur Naßentschwefelung von Koksofengas.

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

(Schluß.)

Das Druck-Pottascheverfahren von Koppers.

Wenn man vorher mit dem Pottascheverfahren zu keinem befriedigenden Ergebnis kam, war das im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß man zur restlosen Auswaschung des Schwefelwasserstoffs bei Niederdruck eine Unmenge von Lösung und Waschern und damit zur Regeneration sehr viel Dampf benötigte. Mit dem Koppers-Druck-Pottascheverfahren, das auf der Zeche Erin in Castrop-Rauxel zum erstenmal Anwendung fand, ist ein Verfahren entwickelt worden, das mit geringsten Kosten eine nahezu 100 %ige Auswaschung des Schwefelwasserstoffs gewährleistet. Man arbeitet mit einem Druck von 8 atü, wodurch sich der Partialdruck der Gasbestandteile erhöht und die Bindung des Schwefelwasserstoffs bei geringer Lösungsmenge erheblich beschleunigt und erleichtert wird. Die Lösungsmenge beträgt bei 29000 m³ Gas/h mit 12 g H_2S/m^3 nur 20 m³/h bei einer Konzentration der Lösung an Alkali von 20—22 %.

Da im Koksofengas außer Schwefelwasserstoff auch noch Kohlendioxyd enthalten ist, das ebenfalls mit dem Kaliumcarbonat reagiert, wird ein Teil des Kohlendioxyds ausgewaschen. Das ist insofern von ausschlaggebender Bedeutung, als das Kohlendioxyd bei der nachfolgenden Regeneration der Lösung im Abtreiber notwendig ist, um einerseits das Sulfid umzusetzen und anderseits als Trägersubstanz für den aus der Lösung entweichenden Schwefelwasserstoff zu dienen. Die Bindung des Schwefelwasserstoffes und des Kohlendioxyds beruht auf nachstehendem Umsatz.

$$K_2CO_3 + H_2S = KHCO_3 + KHS,$$
$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3,$$
$$K_2CO_3 + H_2CO_3 = 2KHCO_3.$$

Die Regeneration der Lösung erfolgt nicht durch fremdes Kohlendioxyd, sondern einfach durch Temperaturerhöhung der Lösung unter Vakuum in einem Abtreiber und ist wie folgt bestimmt:

$$2\,KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O,$$
$$2\,KHS + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 2\,H_2S.$$

Bei der Regeneration der Lösung ist es erforderlich, den in der Wäsche aufgenommenen Schwefelwasserstoff restlos, d. h. bis unter 1 g/l abzutreiben und das gebildete Bicarbonat soweit zu zersetzen, damit wieder genügend Carbonat für die Wäsche zur Verfügung steht. Der Schwefelwasserstoff wird durch das Carbonat verhältnismäßig leicht aufgenommen, aber infolge der hohen Alkalität der Lösung zumal in seinem restlichen Teil nur schwer wieder abgegeben. Um einen ausreichenden Abtrieb des Schwefelwasserstoffs zu erhalten, ist außer der Temperaturerhöhung der angereicherten Lösung im Abtreiber die Wirkung einer stärkeren Säure als Schwefelwasserstoff nötig. Diese stärkere Säure ist das Kohlendioxyd, das bei der Zersetzung des Bicarbonats entsteht und dessen Azidität bei Temperaturerhöhung in gleicher Weise zunimmt wie die des Schwefelwasserstoffs. Die Zersetzung von Bicarbonat erfordert aber eine hohe Wärmeenergie. Es darf also aus dem Gas bei der Wäsche nur eine bestimmte Menge an Kohlendioxyd aufgenommen werden, d. h. nur soviel, als gerade erforderlich ist, um den Schwefelwasserstoff aus der Lösung auszutreiben. Jedes Mehr an aufgenommenem Kohlendioxyd bedingt entweder einen erhöhten Aufwand an Energie oder eine ungenügende Umsetzung von Bicarbonat zu Carbonat und dadurch eine immer weitergehende Anreicherung von Bicarbonat in der Waschlösung. Da Bicarbonat kaum Schwefelwasserstoff aufnimmt, würde die Auswaschung des Schwefelwasserstoffs immer mehr abnehmen.

Bekanntlich wird Schwefelwasserstoff leichter und schneller von Kaliumcarbonat aufgenommen als Kohlendioxyd. Man ist also in der Lage, unter Zugrundelegung einer bestimmten Berührungszeit von Gas und Lösung einerseits ein einwandfreies Endgas zu erzielen und anderseits nur soviel Kohlendioxyd aufzunehmen, als zur Regeneration der Lösung erforderlich ist. Bei dem zur Entschwefelung benutzten Glockenwascher genügt eine bestimmte Anzahl von Böden, um das Gas zu entschwefeln. Infolge der geringeren Selektivität der Lösung für Kohlendioxyd werden eine weitere Anzahl von Böden zur Sättigung der Lösung mit der notwendigen Menge Kohlendioxyd hinzugenommen. Es gilt nun, von Fall zu Fall je nach dem Gehalt an Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd des Gases die Zahl der Böden, d. h. die Höhe des Eintritts der Lösung in den Glockenwascher festzulegen. Ändert sich der Schwefelwasserstoffgehalt bzw. der Gehalt an Kohlendioxyd, so muß die Lösung an einem anderen Boden als bisher eingeführt werden. Unter diesen Umständen gelingen die Entschwefelung des Gases und die notwendige Regeneration der Lösung einwandfrei.

Das Abtreiben der Lösung im Abtreiber geschieht unter Vakuum. Hierdurch werden einmal, da durch das Vakuum der Siedepunkt der Lösung herabgesetzt wird, erhebliche Mengen an Wärmeenergie gespart, und weiterhin erfolgt die Entgasung des Schwefelwasserstoffs aus der Lösung unter Vakuum schneller als bei atmosphärischem Druck. Der Mehrverbrauch an elektrischer Energie zur Erzeugung des Vakuums ist wesentlich geringer als der Mehraufwand an Dampf, der bei atmosphärischem Arbeiten notwendig wäre. Bei einem Vakuum von 80 % genügen Temperaturen im Abtreiber von 70°, während bei atmosphärischem Betrieb ungefähr 100° und darüber notwendig wären, um einwandfrei regenerieren zu können.

Der Gang des Verfahrens ist aus der Abb. 4 zu ersehen. Das von Benzol befreite Gas wird unter einem konstanten Druck von 8 atü in einen Glockenwascher geführt, in dem das Gas im Gegenstrom mit einer Kaliumcarbonat-Bicarbonatlösung behandelt wird. Die den Druckwascher verlassende, mit Schwefelwasserstoff beladene Waschflüssigkeit gelangt über einen Expansionstopf zur Druckentlastung und einen Wärmeaustauscher — Waschlösung gegen Abtreiberdämpfe — in den Abtreiber, wo die Lösung bei einem Vakuum von 80 % und einer Temperatur von 70° regeneriert wird. Der Abtreiber arbeitet mit Abdampf. Die Abgase des Abtreibers, die den Schwefelwasserstoff in hochkonzentrierter Form enthalten, strömen über

den Wärmeaustauscher und Vakuumbehälter in die Vakuumpumpe und werden von dieser der weiteren Verwendungsstelle zugeführt. Die regenerierte Waschlösung wird von einer Pumpe über einen Rieselkühler einem Umlaufbehälter zugeleitet, wodurch der Lösungskreislauf geschlossen ist.

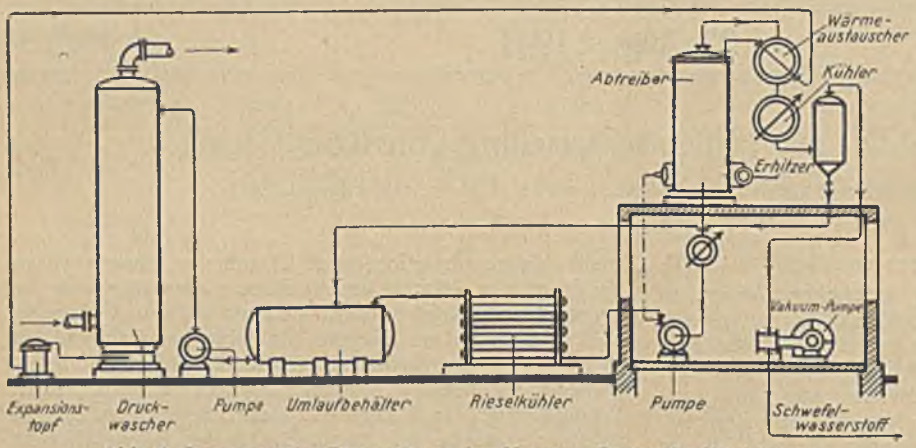


Abb. 4. Schematische Darstellung des Koppers-Pottasche-Verfahrens.

Das Betriebsergebnis der Anlage ist sehr gut, der Schwefelwasserstoff des Gases wird im Dauerbetrieb zu rd. 99 % ausgewaschen. Auch organischer Schwefel wird, sofern es sich um Schwefelkohlenstoff handelt, mit ausgewaschen, wobei der Schwefelkohlenstoff in der Kaliumhydrosulfidlösung Kaliumthiocarbonat bildet und dieses sich zu Kaliumcarbonat und Schwefelwasserstoff umsetzt, der seinerseits wieder an Kaliumcarbonat gebunden wird. Auf diese Weise werden rd. 40 % des organischen Schwefels als Schwefelwasserstoff gewonnen. Den restlichen Schwefelwasserstoff des Reingases entfernt eine kleine Drucktrockenreinigung. Eine 100 %ige Schwefelwasserstoffauswaschung wäre möglich, würde jedoch einen in keinem Verhältnis zu dem Ergebnis stehenden hohen Dampfverbrauch beanspruchen. Es erscheint unbedingt wirtschaftlicher, die Restgehalte von 1,5–2 g H_2S/100 m³ durch eine Trockenreinigung, die ebenfalls unter Druck steht und deshalb mit geringstem Massevolumen arbeiten kann, herauszunehmen. Die den Abtreiber verlassenden Dämpfe bestehen zu 75–85 % aus Schwefelwasserstoff, 5–10 % Kohlendioxyd, der Rest ist außer geringen Mengen von Naphthalin und Ammoniak Cyanwasserstoff.

Bei der Wäsche des H_2S wird auch das Cyan fast vollständig von der Pottaschelösung aufgenommen, wobei ein Teil des Cyans ohne Einwirkung auf die Lösung den Abtreiber verläßt und somit den oben genannten Prozentgehalt in die Dämpfe zur Wiederverarbeitung des Schwefelwasserstoffs einbringt.

Ein anderer Teil des Cyans reagiert zu Kaliumrhodanid. Die Rhodanidbildung geschieht über Eisensulfid, das sich während der Wäsche bildet. Das Eisensulfid wird unter Druck mit dem Sauerstoff des Gases oxydiert und ergibt elementaren Schwefel, der dann mit dem in der Lösung vorhandenen Kaliumcyanid Kaliumrhodanid bildet. Da jedes Koksofengas Sauerstoff enthält, wird die Rhodanidbildung immer eintreten. Infolge des geringen Gehaltes des Gases an Sauerstoff ist der Anteil an Kaliumrhodanid verhältnismäßig gering und spielt für die Schwefelbilanz eine untergeordnete Rolle. Da die ganze Anlage unter Vakuum steht, ist allerdings zur Vermeidung einer überschüssigen Rhodanidbildung die völlige Dichtigkeit der Einrichtung unbedingte Voraussetzung.

Sehr überraschend war das Auftreten von Kaliumferrocyanid. Es könnte also der Eindruck erweckt werden, daß durch Korrosion des Eisens die Einrichtung allmählich zerstört wird und eines Tages in sich zusammenfällt. Langwierige Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß das Eisen des Kaliumferrocyanids nur zu einem geringen Teil aus dem Eisen der Apparatur stammt; denn sonst wäre nach zweijährigem Betrieb der Anlage eine Dichtigkeit nicht mehr vorhanden. Das Eisen des Kaliumferrocyanids stammt zum großen Teil aus dem Gas, in dem es als Eisencarbonyl enthalten ist. Das Eisencarbonyl tritt stets auf, wenn Koksofengas komprimiert wird und bildet mit dem Cyan des Gases und der Lösung Kaliumferrocyanid. Es ist also nicht zu befürchten, daß durch diesen Vorgang die Einrichtung wesentlich angegriffen wird. Korrosionen waren nach zweijähriger Betriebszeit nur in geringfügiger Art an den obersten Böden des Abtreibers festzustellen; sie können durch Gummierung oder durch Verwendung von Raschigringen statt Glockenböden vermieden werden.

Sehr bedeutsam sind der Verbrauch an Pottasche und eine immer weitergehende Verdickung der Waschflüssigkeit infolge der Nebenreaktionen, wobei die Regeneration schwieriger und neuer Einsatz von Pottasche notwendig wird. Wegen der Anreicherung an Salzen durch Nebenreaktionen muß die Lösung fortlaufend aufgefrischt werden. Nach Erreichung einer bestimmten Konzentration an Salzen wird deshalb ein Teil der Lösung herausgeschnitten und durch frische Lösung ersetzt. Die teure Pottasche muß aus der abgestoßenen Lösung zurückgewonnen und wieder zur Verfügung gestellt werden. Aus dieser Notwendigkeit hat sich eine Anlage zur Aufarbeitung der verdickten Lösung entwickelt.

Aufgabe dieser Regenerieranlage ist es, die Salze der Nebenreaktionen, Kaliumferrocyanid und Kaliumrhodanid unter möglichst vollkommener Wiedergewinnung der Pottasche aus der Lösung auszuscheiden. Man erreicht das auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der einzelnen Salze. Diese steigt von Kaliumferrocyanid über Pottasche zu Kaliumrhodanid, wobei sich allerdings die Löslichkeiten von Kaliumcarbonat und Kaliumrhodanid überschneiden, jedoch Kaliumbicarbonat schwerer löslich ist als Kaliumrhodanid. Man setzt deshalb das Carbonat in Bicarbonat um und erzielt dadurch eine Trennung vom Rhodanid.

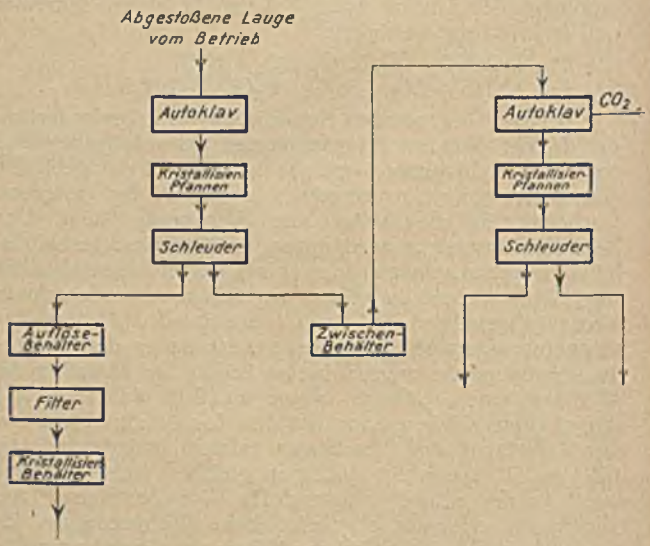


Abb. 5. Schematische Darstellung einer Anlage zur Aufarbeitung der Waschlösung des Koppers-Pottasche-Verfahrens.

Die Regenerieranlage besteht im wesentlichen aus einem Eindampfer, Pfannen und Schleudern und ist in ihrer Betriebsweise sehr einfach (Abb. 5). Die abgestoßene Lösung gelangt aus einem Behälter in den Eindampfer, der unter dem Betriebsvakuum steht. Hier wird die Lösung um rd. 25 % eingedampft und heiß in eine Pfanne abgelassen. Bei der Abkühlung fällt das Ferrocyankalium aus; es wird in einer Zentrifuge geschleudert und nach Filterung der wieder aufgelösten Salze in besonderen Kristallisiergefäßen an eingehängten Fäden zu großen Kristallen auskristallisiert. Auf diese Weise werden 85 % des Ferrocyanids als gelbes Blutlaugensalz aus der Lösung erhalten und zu gutem Preis verkauft.

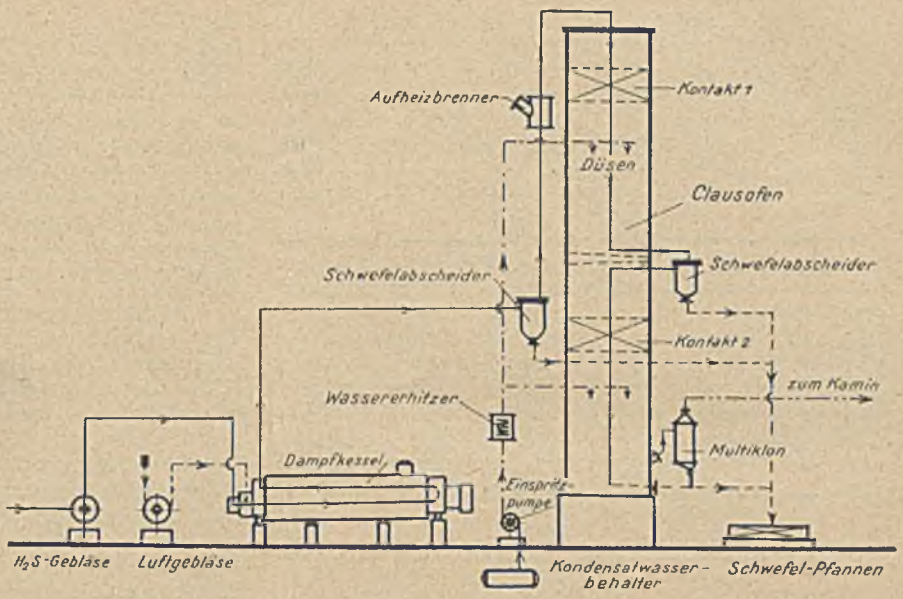


Abb. 6. Schematische Darstellung der I. G.-Clausofenanlage.

Die in der Pfanne überstehende Lauge, die somit noch Carbonat, Bicarbonat, Rhodanid und geringe Mengen Ferrocyanid enthält, gelangt zurück auf den Eindampfer, wo sie wiederum um 25 % eingeengt wird. Die heiße Lösung fließt in eine andere Pfanne, in der bei der Abkühlung das Bicarbonat ausfällt, das ebenfalls geschleudert wird.

Die nun noch Carbonat und Rhodanid enthaltende Lösung wird im Eindampfer um weitere 25 % eingeengt, wobei man gleichzeitig Kohlendioxyd einleitet. Hierdurch setzt sich das Carbonat zu Bicarbonat um, das bei der Abkühlung ausfällt und geschleudert wird. Die überstehende Mutterlauge enthält fast die gesamte Menge an Rhodanid mit geringen Anteilen von Bicarbonat und wird abgeleitet. Das gesamte Bicarbonat, das noch etwas Ferrocyanid und Rhodanid aufweist, wird der umlaufenden Lösung wieder zugesetzt.

Auf diese Weise ist es gelungen, die Salze der Nebenreaktionen fast vollkommen auszuscheiden und 85 % der in der abgestoßenen Lösung enthaltenen Pottasche zurückzugewinnen.

Wie bereits erwähnt, enthalten die die Entschwefelungsanlage verlassenden Dämpfe 75–85 % Schwefelwasserstoff, 5–10 % Kohlendioxyd und den Rest als Cyan. Diese Dämpfe können entweder auf elementaren Schwefel oder auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Die Frage, was günstiger ist, entscheidet sich lediglich nach der Marktlage. Der elementare Schwefel wird nach dem Clausofenprozeß gewonnen, die Schwefelsäure in der Lurgi-Naßkatalyse, deren Betriebsweise aus dem Schrifttum bekannt ist[1].

Die Gewinnung des Schwefels im Clausprozeß ist in ihrer ursprünglichen Form bekannt[2]. Der alte Clausprozeß hat aber erhebliche wirtschaftliche Nachteile, die in der notwendigen hohen Kontaktmenge je Einheit Schwefelwasserstoff begründet sind. Das von Bähr verbesserte Clausverfahren arbeitet wesentlich wirtschaftlicher. Über die chemischen und physikalischen Grundlagen haben Bähr und Lorenzen in den angeführten Aufsätzen eingehend berichtet. Sie sind durch die beiden Gleichungen gegeben:

$$H_2S + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 = SO_2 + H_2O + 124 \text{ kcal im Kessel,}$$
$$2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O + 35 \text{ kcal im Kontakt.}$$

Der Betriebsgang der Schwefelgewinnung ist sehr einfach (Abb. 6). Die Einrichtung besteht aus dem Verbrennungskessel, dem Clausofen und dem Schwefelabscheider. Das Schwefelwasserstoffgas wird mit einer bestimmten Menge Luft in dem Kessel zum Teil zu Schwefeldioxyd verbrannt und die entstehende Wärme bis zur Reaktionstemperatur des Gases durch Dampferzeugung vernichtet. Das Gasgemisch von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd gelangt danach in den Clausofen, wo über dem Kontakt die Endumsetzung zu Schwefeldampf stattfindet. Die freiwerdenden Wärmemengen, die über der Reaktionstemperatur liegen, werden durch Wasserkühlung abgeführt. Der Schwefel scheidet sich flüssig zum Teil im Sumpf des Ofens, der Rest in einem besonderen Schwefelscheider, einem Multiklon, ab. Die Umsetzung erfolgt technisch fast vollkommen. Die Abgase des Ofens werden zweckmäßig einem vorhandenen Schornstein zugeführt. Der Schwefel läuft heiß ab und kann in großen Blöcken oder Kokillen erkalten; er ist naturgemäß sehr rein.

Die Betriebsüberwachung beschränkt sich auf die Untersuchung des Schwefelwasserstoffgases, dessen Konzentration bei dem Pottascheprozeß natürlich in gewissen Grenzen — bis zu 10 Vol.-% — schwankt. Die Luftmenge ist dementsprechend zu bemessen. Weiterhin muß der Abschwaden auf Schwefeldioxyd, dem Kennzeichen für den Grad der Umsetzung bzw. des Ausbringens, untersucht werden. Dazu kommt eine sorgfältige Überwachung der Temperatur vor den einzelnen Kontakten.

Auf der Anlage Erin, die den Schwefelwasserstoff im Clausprozeß nutzbar macht, hat sich vor allen Dingen der Gehalt des Clausofengases an Cyan sehr unangenehm bemerkbar gemacht. Abgesehen von der Korrosion der Gebläse wird vor allem das Cyan im Kessel zu Ammoniak umgesetzt, das Ammonsulfit bzw. Sulfat bildet. Diese beeinträchtigen die Flüssigkeit des Schwefels, sodaß sich im eigentlichen Clausofen und Schwefelabscheider erhebliche Verstopfungen bemerkbar machten, die zu einem dauernden Auspacken des Ofens führten. Es hat sich somit als notwendig herausgestellt, das Cyan vor Eintritt in den Verbrennungskessel aus den Clausdämpfen zu entfernen. Cyan ist in Wasser löslich, und die Löslichkeit steigt mit sinkender Temperatur des Wassers. Es werden deshalb die Dämpfe vor der Clausanlage mit durch Tiefkühlung gekühltem Wasser gewaschen und dabei ungefähr 60 % des Cyans herausgewaschen. Durch diese Maßnahme hat sich die schädliche Einwirkung des Cyans weitgehend beheben lassen, so daß die Clausofenanlage, die anfangs infolge der vielen Stillstände mit einem überaus schlechten Schwefelausbringen arbeitete, nunmehr ein Gesamtschwefelausbringen von 80–83 % erreicht, wodurch die Gesamtwirtschaftlichkeit der Entschweflungsanlage erheblich gestiegen ist.

[1] Weittenhiller, Glückauf 72 (1936) S. 399.

[2] Bähr, Chem. Fabrik 11 (1938) S. 283; Lorenzen, Chem. Fabrik 12 (1939) S. 6.

Zahlentafel 4. Betriebskosten der Anlage nach Koppers Pottascheverfahren auf der Zeche »Erin«.

Gereinigte Gasmenge 690000 m³/Tag, H_2S im Rohgas 11 g/m³, H_2S-Auswaschung in der Pottascheanlage 98%, Schwefelausbringen einschl. Claus-Ofen 80–82%, Schwefelerzeugung 5,5 t/Tag, Erlös für den Schwefel 70 RM/t nach Abzug der Lizenz für den Claus-Ofen, Erzeugung an Kaliumferrocyanid 40 kg zu 1 RM, Erzeugung an Blausäure 300 kg zu 0,50 RM.

Ausgaben	Verbrauch	Betrag RM	RM/1000 m³	%
Löhne, 9 RM/Schicht . .	10	90,00	0,130	22,93
Gehälter	—	35,00	0,051	8,92
Reinigungsmasse für die Feinreinigung 11,74 RM/t	0,2	2,35	0,000	0,60
Pottasche 400 RM/t . . .	0,15	60,00	0,087	15,29
Magazinmittel	—	35,00	0,051	8,92
Frischwasser 0,07 RM/m³	400	28,00	0,041	7,14
Abdampf 1 RM/t	100	100,00	0,145	25,48
Strom 0,02 RM/kWh . .	2100	42,00	0,061	10,72
Ausgaben		392,35	0,566	100,00
Einnahmen für Schwefel = 5,5 · 70		385,00		
„ „ Kaliumferrocyanid 40 · 1		40,00		
„ „ Blausäure 300 · 0,5		150,00		
Einnahmen		575,00	0,833	
Betriebsüberschuß		182,65	0,267	

Wie aus der Selbstkostenberechnung (Zahlentafel 4) hervorgeht, ist das Pottascheverfahren mit anschließender Schwefelgewinnung das bisher wirtschaftlichste Verfahren zur Schwefelwasserstoffreinigung des Gases. Es ist hier zum erstenmal ein Verfahren entwickelt und durchgeführt worden, das auf Grund einer Betriebsbeobachtung von über einem Jahr in der Lage ist, zum mindesten ohne Betriebszuschuß zu arbeiten, d. h. bei dem der Erlös für den erzielten Schwefel ausreicht, die Selbstkosten der Reinigung und der Schwefelgewinnung restlos zu decken. Allerdings kann diese Reinigung lediglich unter Druck durchgeführt werden. Bei einem Verkauf der durch die Wasserwäsche gewonnenen Blausäure und des gewonnenen Kaliumferrocyanids läßt sich sogar ein Betriebsüberschuß erzielen, der 26,7 Rpf/1000 m³ Gas beträgt.

Dieser hohe Betriebsüberschuß ist natürlich mitbedingt durch den hohen Schwefelwasserstoffgehalt von 11 g/m³ und durch die Gewinnung von Blausäure und des Kaliumferrocyanids. Aber gerade durch diese beiden Faktoren ist das Verfahren zu einer wirtschaftlichen Vollkommenheit entwickelt worden, die von keinem der bisherigen Entschweflungsverfahren auch nur annähernd erreicht wird.

Bei einem Gas, wie es in Schwelereien anfällt, das 40 g und mehr Schwefelwasserstoff je m³ enthält, ist das Pottascheverfahren auch bei gewöhnlichem Druck durchführbar. Eine derartige Anlage wird auf einem Braunkohlenwerk in Mitteldeutschland für eine Gasmenge von 3000000 m³/24 h mit 50 g H_2S/m³ = 100 t Schwefel/Tag gebaut.

Die Hauptkostenträger sind außer Löhnen die Dampf- und Stromkosten mit über 36%. Die Pottasche ist mit 15,29% beteiligt, woraus schon die Wichtigkeit ihrer Wiedergewinnung in einer Regenerieranlage hervorgeht.

Reizvoll wäre es natürlich, die Betriebskosten je 1000 m³ zu reinigenden Gases der 3 Verfahren Trockenreinigung, Naßreinigung nach dem Thylox-Verfahren und nach dem Druckpottascheverfahren einander gegenüberzustellen, um dadurch zur Klärung des Meinungsstreites über die Zweckmäßigkeit der »trockenen oder nassen« Arbeitsweise beizutragen. Man findet im Schrifttum verschiedentlich solche Versuche, aber das Ergebnis ist keineswegs eindeutig. Es werden nur zu gerne einseitige und Paradezahlen angegeben, die dann später einer genauen Jahresdurchschnittsermittlung nicht standhalten.

Anderseits ist es überaus schwierig, zwei Anlagen mit verschiedenen Entschweflungssystemen selbst bei gleicher Gasmenge und gleichem Schwefelwasserstoffgehalt miteinander zu vergleichen, da sie in ihrer ganzen Betriebsgestaltung und Gasbeschaffenheit zu verschieden sind, um eine eindeutige Vergleichsgrundlage zu bieten. Man kann derartige Einzelanlagen schlecht allein betrachten, sondern nur im Zusammenhang mit dem ganzen Betrieb und seinen Verhältnissen. Etwa aus dem verhältnismäßig wenig zufriedenstellenden Ergebnis der Thyloxanlage Consolidation folgern zu wollen, das Thyloxverfahren sei der Trockenreinigung unterlegen, wäre ebenso falsch, wie wegen der örtlich hohen Selbstkosten einer Trockenreinigung diese grundsätzlich abzulehnen. So wird man bei der Wahl des Verfahrens für eine Entschweflung immer die jeweiligen Betriebsverhältnisse zugrunde legen und vor allem eingehende Untersuchungen nicht allein wirtschaftlicher Art, sondern vor allem in betriebstechnischer und gastechnischer Hinsicht anstellen müssen, ehe man sich entscheidet.

Bei der Besprechung der Verfahren sind von zwei Thyloxanlagen mit verschiedener Gasmenge und verschiedenem Schwefelwasserstoffgehalt sowie von einer Pottaschedruckanlage die Betriebskosten auf Grund einer langen Betriebsdauer festgestellt worden, woraus man Klarheit für die Wirtschaftlichkeit gewinnt. Für die Trockenreinigung mit Schwefelextraktion können keine derartigen Selbstkostenzusammenstellungen gegeben werden. Das liegt zum Teil daran, daß der Betrieb dieser Anlagen zu verschieden ist, um einigermaßen klare Durchschnittswerte für die Trockenreinigung an sich zu ermöglichen. Es ist keineswegs gleichgültig, ob die Reinigung in einer Turm- oder Kastenreinigung durchgeführt wird. Die Selbstkosten werden anders sein, je nachdem ob das Packen von Hand oder maschinell erfolgt, ob mit hoher, geringer oder ohne Dampfzugabe gearbeitet wird. Die Art der Regenerierung ist von wesentlichem Einfluß auf die Betriebskosten, ferner die Höhe der Kosten für die Überwachung der Anlage. Die Verrechnung der ausgebrauchten Masse und die Häufigkeit ihrer Verwendungsmöglichkeit, die Frachtbelastung sind überaus verschieden. Alle diese Verschiedenheiten auf einen Nenner zu bringen, stößt auf große Schwierigkeiten, so daß eine Norm für die Betriebskosten einer Trockenreinigung kaum gegeben werden kann.

Trotzdem lassen sich gewisse Richtlinien für die Wirtschaftlichkeit der Verfahren herausarbeiten. Die Trockenreinigung wird bei kleinen und mittleren Gasmengen, um eine Zahl zu nennen, bis 500000 m³ und niedrigem Schwefelwasserstoffgehalt bis 5 g/m³ wirtschaftlicher sein als eine Thyloxanlage und eine Anlage nach dem Staatsmijnen-Otto-Verfahren; gleichzeitig aber immer unwirtschaftlich bei hohen Gasmengen und hohem Schwefelwasserstoffgehalt. Allerdings wird eine Thyloxanlage oder eine Staatsmijnen-Otto-Anlage bei sehr hoher Gasmenge — über 1000000 m³ — mit niedrigem Schwefelwasserstoffgehalt trotzdem wirtschaftlicher sein als eine Trockenreinigung. Das gleiche gilt für eine Thyloxanlage mit mittlerer Gasmenge und hohem Schwefelwasserstoffgehalt, wie das Beispiel der Anlage Emscher-Lippe zeigt. Ganz allgemein nehmen die Betriebskosten einer Trockenreinigung mit steigender Gasmenge und steigendem Schwefelwasserstoffgehalt wesentlich zu, während sie bei dem nassen Verfahren im Niederdruck, wenn auch nicht in gleichem, so doch erheblichem Maße abnehmen. Eine klare Grenze läßt sich natürlich nur schwer ziehen, würde auch nach den eingangs erwähnten Schwierigkeiten einer eindeutigen Vergleichsbasis nur zu Trugschlüssen führen.

Besteht dagegen die Möglichkeit, unter Druck zu reinigen, so wird die Naßreinigung mit Pottasche in jedem Falle sogar erheblich wirtschaftlicher sein als eine Trockenreinigung im Niederdruck, ganz gleich, wie hoch die Gasmengen und der Schwefelgehalt des Gases sind. Bei Gewinnung von Cyan und Blutlaugensalz wie auf der besprochenen Anlage Erin werden sogar nicht unerhebliche Überschüsse erzielt, die unter Berücksichtigung des Kapitaldienstes unter gewissen Umständen die Entschweflung des Gases zu einem gewinnbringenden Betriebe gestalten. Ob eine Trockenreinigung des Gases unter Druck eine ähnliche Wirtschaftlichkeit erreichen kann, ist noch nicht festgestellt, aber auch in einem solchen Falle würden die Selbstkosten einer Trockenreinigung mit der Gasmenge und Schwefelwasserstoffgehalt immer zunehmen, im Gegensatz zur Pottasche-Druckwäsche.

Das Phosphatverfahren.

Zu den anorganischen Heißaktivierungsverfahren ähnlich dem Pottascheverfahren gehört ein in Amerika entwickeltes Verfahren, das statt mit Kalium-Carbonat mit Kaliumphosphat, ebenfalls unter Druck, arbeitet[1]. Das Gas wird hier mit einer Trikaliumphosphatlösung behandelt. Da das Trikaliumphosphat eine wesentlich höhere Alkalität aufweist, nimmt es auf die Lösungseinheit mehr Schwefelwasserstoff auf als Pottasche, und man ist deshalb in der Lage, mit noch geringeren Lösungsmengen zu arbeiten als bei der Verwendung von Pottasche. Die Arbeitsweise ähnelt der des Pottascheverfahrens. Der Chemismus ist durch folgende Reaktion gekennzeichnet:

$$K_3PO_4 + H_2S = K_2HPO_4 + KHS.$$

Die Regeneration der Lösung verläuft im umgekehrten Sinn:

$$K_2HPO_4 + KHS = K_3PO_4 + H_2S.$$

Die Lösung besteht aus 3 Mol KOH und 1 Mol H_3PO_4. Die Konzentration hängt ab vom Schwefelwasserstoffgehalt des Gases, der Höhe der zu erreichenden Auswaschung und dem Druck, unter dem gewaschen wird. Das Verfahren ist dort entwickelt worden, wo sehr hohe Gehalte des Gases an Schwefelwasserstoff vorliegen, also bei Krackgasen der Erdölraffinerien. Nach diesem Verfahren sind Gasmengen bis zu 350000 m³/24 h bei einem H_2S-Gehalt von 12 bis 72 g/m³ gereinigt worden. Die Auswaschung beträgt jedoch nur, wie es in Amerika üblich ist, 90–95%. Um die Dampfkosten zum Regenerieren der Lösung tragbar zu halten, treibt man den Schwefelwasserstoff im Abtreiber lediglich auf wenig unter 5 g/l ab und behält auch eine gewisse Menge Biphosphat in Lösung. Mit einer so regenerierten Lösung wäre aber eine 90%ige Auswaschung in einem Arbeitsgang noch nicht zu erreichen. Man arbeitet deshalb bei der Waschstufe in zwei Arbeitsgängen; zunächst wird mit einer konzentrierten Kaliumphosphatlösung gewaschen und dann mit einer schwachen Phosphatlösung nachgewaschen. Die starke Phosphatlösung bindet die Hauptmenge des H_2S. Der restliche Schwefelwasserstoff kann infolge des sich bei der Waschung bildenden Biphosphats nicht gebunden werden. Mit der schwächeren Lösung, in der je Volumeneinheit weniger Biphosphat gebildet wird, wird dann der restliche Schwefelwasserstoff gebunden.

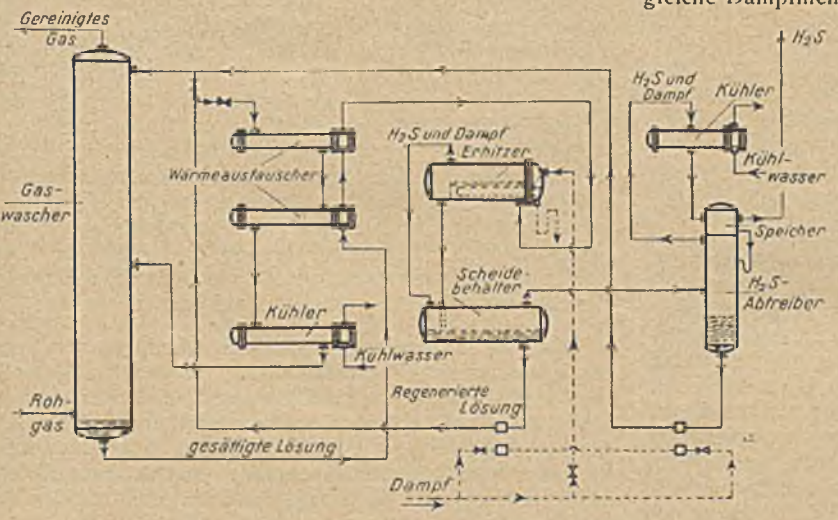


Abb. 7. Schematische Darstellung des Phosphat-Verfahrens.

Das schwefelwasserstoffhaltige Gas (Abb. 7) tritt unter einem Druck von 10–14 atü in einen Glockenwäscher ein. Hier wird es im Gegenstrom mit Kaliumphosphatlösungen von zwei Konzentrationen in Berührung gebracht. Die stark konzentrierte Lösung tritt in der Mitte des Waschers ein und nimmt die Hauptmenge des H_2S auf; die schwächere wird am obersten Wascherboden eingeführt und bindet den restlichen Schwefelwasserstoff bis auf eine Auswaschung von 92–95%. Die unten ablaufende Mischlösung aus den beiden Konzentrationen wird dem Abtreiber zugeführt und durch Erhitzen ohne Anwendung von Vakuum bei 107–115° C regeneriert. Ein möglichst kräftiger Wärmeaustausch vor dem Abtreiber senkt den Wärmeaufwand. Das entweichende Schwefelwasserstoff-Dampfgemisch wird kondensiert. Die ablaufende regenerierte Lösung von Kaliumphosphat hat je nach der Stärke der Eindampfung, d. h. nach dem Grade der Regeneration, eine wechselnde Konzentration, die sich nach der Höhe der zu erzielenden Auswaschung richtet. Diese Lösung stellt nach erfolgter Kühlung die konzentrierte Lösung für die Hauptwäsche dar. Ein geringer Teil der Lösung wird herausgeschnitten, mit dem Kondensat der Schwefelwasserstoffkühlung verdünnt und für die Restwäsche des Schwefelwasserstoffs verwandt. Hierdurch ist der Kreislauf geschlossen.

Zahlentafel 5. Dampf- und Wasserverbrauch beim Phosphatverfahren in Abhängigkeit vom H_2S-Gehalt des Gases.

H_2S-Gehalt im Rohgas g/m³ . . .	12,06	24,12	48,24	72,36
Auswaschung . . . . . %	90	95	97.5	98,3
Dampfverbrauch je 1000 kg H_2S t	15,41	10,10	8,6	7,79
Wasserverbrauch je 1000 kg H_2S m³	656	411	339	305

Die Betriebskosten einer derartigen Anlage sind bei einer bestimmten Belastung natürlich im wesentlichen bedingt durch den Schwefelwasserstoffgehalt des Rohgases, durch die anzustrebende Auswaschung, d. h. durch die dadurch notwendige Regeneration der Lösung und somit durch den Dampfverbrauch. Bei einem gleichen Endgas von 1,2 g/m³ ergeben sich, wie Zahlentafel 5 zeigt, mit zunehmendem Schwefelwasserstoff im Gas abnehmende Dampf- und damit Wasserverbrauchszahlen.

Bei 12 g Schwefelwasserstoff je m³ im Rohgas sind zur Erzielung einer 90%igen Auswaschung 15,4 t Dampf/t Schwefelwasserstoff erforderlich. Die Pottasche-Druckwäsche auf der Kokerei Erin erforderte für annähernd den gleichen Rohgasgehalt bei Verwendung von Frischdampf die gleiche Dampfmenge. Dabei wurde aber eine über 98%ige Auswaschung erzielt. Ob man durch Anwendung von Vakuum den Dampfverbrauch bei der Phosphatwäsche zu senken vermag, läßt sich noch nicht sagen, da Versuche in dieser Richtung bisher kein zufriedenstellendes Ergebnis gezeitigt haben.

Trotz der nicht befriedigenden Ergebnisse ist in Deutschland versucht worden, auch Koksofengase mit Kaliumphosphat zu entschwefeln. Hierbei tauchte aber sofort die Schwierigkeit des Kohlendioxyds im Gas auf. Alle Lösungen der Heißaktivierungsverfahren nehmen mehr oder weniger stark Kohlendioxyd aus dem Gas auf, wobei sich Bicarbonat bildet. Dieses muß zusammen mit einem für deutsche Verhältnisse notwendigen stärkeren Abtrieb des Schwefelwasserstoffs natürlich im Abtreiber zersetzt werden. Das bedeutet aber einen wesentlich erhöhten Dampfverbrauch, zumal wenn man Auswaschungen von 98% und mehr erreichen will. Wie beim Pottascheverfahren wurde deshalb versucht, mit Hilfe des Kohlendioxyds möglichst scharf abzutreiben und bei der Waschung nur das zum Abtrieb notwendige Kohlendioxyd aufzunehmen, um Energie zu sparen. Da dieses beim Kaliumphosphatverfahren mit Steuerung der Berührungszeit im Hinblick auf eine selektive Wirkung der Lösung für H_2S

[1] A. P. 1945163; La Croix u. L. J. Conethurst, Ref. a. Naf. Gasolin Manufacturer 18 (1939) S. 90, 94; Rosebaugh, Nat. Petrol. News (Ref. Techn.) 1938 S. 280.

und CO_2 nicht ohne weiteres möglich war, versuchte man durch eine höhere Konzentration der Lösung an Phosphorsäure die Regeneration zu verbessern. Dabei ergeben sich jedoch Schwierigkeiten in der Auswaschung; denn je stärker die Konzentration der Lösung an Phosphorsäure ist, desto geringer ist ihr Aufnahmevermögen für Schwefelwasserstoff. Diese Schwierigkeiten, die durch die notwendige hohe Auswaschung des Schwefelwasserstoffs aus dem Gas bedingt sind, haben die bisherigen Versuche, Kaliumphosphat zur Auswaschung von Schwefelwasserstoff in kohlensäurehaltigen Gasen zu benutzen, scheitern lassen.

Bei den Heißaktivierungsverfahren ist die Hauptschwierigkeit der Energieaufwand. Die ganze Verfahrenstechnik wird vor allem durch diese Frage bestimmt, und es ist sehr schwer, eine hohe Reinheit des Gases mit einem wirtschaftlichen Dampfverbrauch, der den Hauptteil der Betriebskosten darstellt, zu vereinbaren.

Organische Verfahren.

Außer anorganischen Aktivierungsverfahren stehen solche mit organischen Lösungen in Anwendung, an deren Entwicklung in der jüngsten Zeit mit erheblichem Eifer gearbeitet worden ist. Es handelt sich dabei entweder um reine organische Basen in Form von Aminen oder um anorganische Basen im Gemisch mit schwachen organischen Säuren der verschiedensten und mannigfaltigsten Art. Diese Lösungen haben eine ganz erhebliche Aufnahmefähigkeit für Schwefelwasserstoff, leider aber auch eine mehr oder weniger große für Kohlendioxyd, wodurch bei Waschung von Koksofengas die schon erwähnten Schwierigkeiten auftreten.

Die organischen Verfahren sind gekennzeichnet durch das Girdler-, das Phenolat- und das Alkazidverfahren. Die Entwicklung aller dieser Verfahren in ihrer verschiedenartigsten Gestaltung wurde ausgelöst durch die Arbeiten von Bottoms[1], dessen Patente die Girdler Corporation übernahm.

Das Girdler-Verfahren[2] benutzt eine Waschflüssigkeit von 50%igem Di- oder Triäthanolamin oder auch Diaminopropanol. Diese organischen Basen besitzen eine außerordentlich hohe Aufnahmefähigkeit für Schwefelwasserstoff. Der Reaktionsmechanismus ist wie folgt gekennzeichnet:

$$2\,RNH_2 + H_2S = (RNH_2)_2H_2S,$$
$$(RNH_2)_2H_2S = 2\,RNH_2 + H_2S.$$

Es findet also lediglich eine Anlagerung als Schwefelwasserstoff statt. Die Regeneration erfolgt durch Wärme in einem Abtreiber in umgekehrter Reihenfolge:

Der Schwefelwasserstoff wird bei der Regeneration verhältnismäßig leicht wieder abgegeben, so daß danach eine genügend kräftige waschaktive Lösung vorhanden ist. Infolge der großen Aufnahmefähigkeit dieser organischen Basen für Schwefelwasserstoff kann mit verhältnismäßig geringen Lösungsmengen gearbeitet werden. Die Schwierigkeit des Verfahrens liegt darin, daß die organischen Basen nicht unerheblich wasserdampfflüchtig sind, so daß beim Regenerieren der Lösung beträchtliche Mengen der Basen mit abgetrieben werden. Weiterhin neigen die organischen Verbindungen leicht zu Polymerisationen und Verharzungen. Das Verfahren hat in Amerika verschiedentlich Eingang gefunden, eine Anwendung auf Koksofengas ist bisher nicht versucht worden.

Dagegen hat das Phenolatverfahren[3], das von der Koppers-Company in Amerika entwickelt worden ist, weite Verbreitung gefunden. Das Phenolatverfahren arbeitet mit einer Lösung, die ein Gemisch von einer starken Base in Form von Natrium und einer schwachen organischen Säure, des Phenols, darstellt. Das Mischungsverhältnis beträgt 1,25 Mol Phenol und 1 Mol NaOH. Der Reaktionsmechanismus ist durch die einfache Formel gekennzeichnet:

$$NaOC_6H_5 + H_2S = NaHS + C_6H_5OH,$$
$$NaHS + C_6H_5OH = NaOC_6H_5 + H_2S.$$

Beim Phenolatverfahren reagiert der Schwefelwasserstoff mit dem Natrium zu Hydrosulfid. Wie schon beim Pottascheverfahren erwähnt, genügt ein Kochen der Lösung bei der Regeneration allein nicht, um den Schwefelwasserstoff restlos bzw. bis auf einen für die Höhe der Auswaschung maßgebenden möglichst geringen Gehalt aus der angereicherten Lösung auszutreiben. Hier bedarf es der Wirkung einer stärkeren Säure als Schwefelwasserstoff. Wie beim Pottascheverfahren Kohlendioxyd, so wirkt beim Phenolatverfahren das amphotere Phenol schwefelwasserstoffaustreibend. Infolge eines amphoteren Charakters geht die Bindung des Schwefelwasserstoffs bei der Waschung einwandfrei vor sich, da das Phenol in der Kälte schwachbasisch bzw. neutral ist, so daß der Schwefelwasserstoff weitgehend gebunden werden kann. In der Wärme jedoch liegt die Azidität des Phenols höher als die des Schwefelwasserstoffs. Ein möglichst starker Abtrieb des Schwefelwasserstoffs aus der Lösung ist also gesichert. Das Phenolatverfahren wird unter Druck durchgeführt zur Verringerung der Lösungsmenge, was gleichbedeutend ist mit einer beträchtlichen Ersparnis an Dampf bei der Regeneration der Lösung. Die Regeneration findet nicht unter Vakuum statt, sondern bei natürlichem Druck. Infolgedessen liegen die Temperaturen bei der Regeneration erheblich höher als beim Pottascheverfahren, und zwar zwischen 110 und 120° C.

Der Betriebsvorgang ist sehr einfach (Abb. 8). Das zu reinigende Gas tritt unter Druck in einen normalen Glockenwascher ein und wird mit der auf dem dritt- oder viertletzten Boden eingeführten Phenolatlösung berieselt. Die restlichen Böden berieselt man mit Wasser, um mit dem Gas mitgerissene Phenolatlösung zurückzuerhalten. Das Gas verläßt gereinigt den Wascher. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Phenolatlösung wird nunmehr dem Abtreiber zugeführt, nachdem sie sich in Wärmeaustauschern an dem vom Abtreiber kommenden heißen Schwefelwasserstoffgase erwärmt hat. Der Abtreiber ist als Kolonnenapparat ausgebildet, der in seinem Sumpf einen Erhitzer enthält. Das durch das Erwärmen der Lösung entstehende Wasserdampf- und Phenoldampfgemisch steigt durch die verschiedenen Böden nach oben und wird mit der abwärtsfließenden Lösung in innige Berührung gebracht. Hierdurch wird der Schwefelwasserstoff aus der Lösung, soweit es für die Reinheit des Gases erforderlich ist, ausgetrieben. Die abgetriebene Lösung fließt am Boden des Erhitzers ab und über die oben erwähnten Wärmeaustauscher und einen Rieselkühler zum Wascher zurück, womit der Kreislauf geschlossen ist.

Die den Abtreiber verlassenden Dämpfe, bestehend aus Wasserdampf, Phenoldampf und Schwefelwasserstoffgas, werden in einem Dephlegmator gekühlt. In dem abfließenden Kondensat ist das Phenol fast restlos erhalten, das in den Abtreiber wieder zurückfließt, so daß hierdurch Phenolverluste weitgehend vermieden werden. Das gekühlte Schwefelwasserstoffgas verläßt das System und wird weiter verarbeitet.

Wie das Phosphatverfahren steht auch das Phenolatverfahren in Amerika zur Reinigung von Raffinier- und Krackgasen, also Gasen, die große Mengen Schwefelwasserstoff enthalten, in Anwendung. Die Betriebskosten des Phenolatverfahrens stellten sich deshalb sehr günstig. Es wurden Betriebsüberschüsse bis zu 0,70 ℛℳ/1000 m³ Gas unter Einsetzung deutscher Verrechnungspreise erreicht. Eine Betriebskostenberechnung ist in der Zahlentafel 6 wiedergegeben.

[1] Ind. Engng. Chem. 23 (1931) S. 501; DRP. 549556, AP. 1964808, 1834016, 2031632.

[2] Sulf Publishing Comp. Process Handbook Sect. 1936 S. 428. A. P. 1945163, DRP. 606162.

[3] Nat. Petr. News 16 (1937) S. 50.

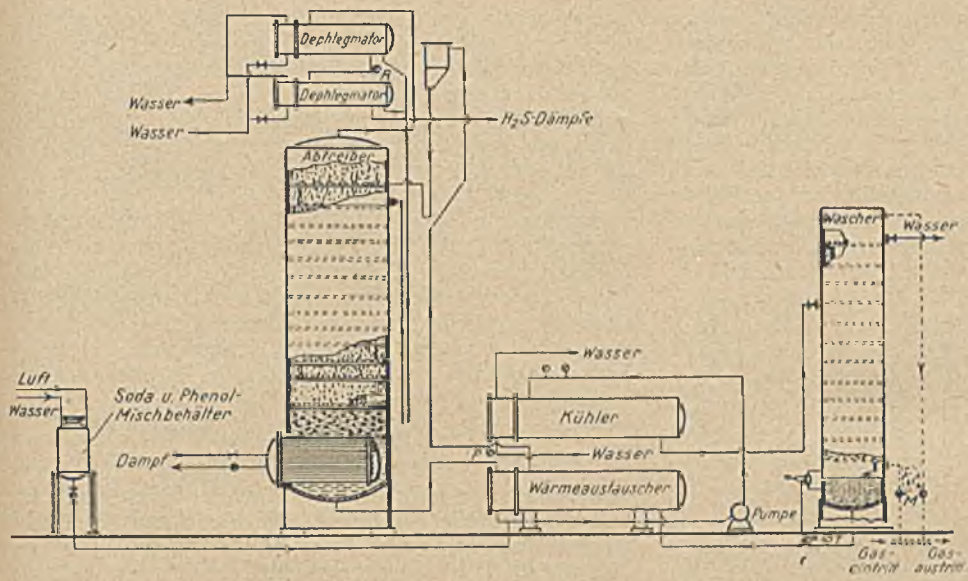


Abb. 8. Schematische Darstellung des Phenolat-Verfahrens.

Zahlentafel 6. Betriebskosten des Phenolatverfahrens auf der Anlage El Segundo in Californien für Krackgas. Gereinigte Gasmenge 283200 m³/24 h, H_2S-Gehalt des Rohgases 45,8 g/m³, H_2S-Gehalt des Reingases 2–3 g/m³, H_2S-Auswaschung 95 %, Schwefelausbringen 80 % = 9,3 t/Tag, Betriebsdruck 7 atü.

Kosten:			RM	RM	%
a) Dampf	69 t/Tg. . .	zu	2,50	172,50	35,80
b) El. Energie . .	350 kWh .	zu	0,015	5,25	1,09
c) Wasser	3028 m³ . .	zu	0,07	212,00	44,00
d) Kaustische Soda	1,8 kg . . .	zu	0,24	0,43	0,09
e) Phenol	12,7 kg . .	zu	0,70	8,89	1,83
f) Instandhaltung	je Tag . .	zu		40,00	8,30
g) Löhne	4 Schichten	zu	9,00	36,00	7,45
h) Laboratoriumskosten				7,00	1,44
			insges.	482,07	100,00

Einnahmen:

Für Schwefel 9,3 t zu 75,00 RM/t . = 697,50 RM

Betriebsüberschuß 697,50 – 482,07 . = 215,43 „

Somit Betriebsüberschuß

je 1000 m³ Gas . . . . . = $\frac{215,43}{283,2}$ = 0,76 RM

Betriebskosten für Verarbeitung des Schwefelwasserstoffes sind hierin nicht eingeschlossen.

Es ist verständlich, daß die in Amerika mit der Phenolatwäsche erzielten hervorragenden Ergebnisse deutsche Ingenieure gereizt haben, sie für Koksofengas anzuwenden. Hier stieß man jedoch sofort wieder auf die große Schwierigkeit, die im Gehalt des Gases an Kohlendioxyd liegt, das auch von der Phenolatlauge aufgenommen wird. Eine starke Aufnahme von Kohlendioxyd verhindert zunächst die für deutsche Verhältnisse notwendige Auswaschung des Schwefelwasserstoffs. Fernerhin reagiert Kohlendioxyd auch hier wieder mit dem Alkali der Lösung zu Bicarbonat, das man unter Aufwand erheblicher Energie zersetzen muß, um Carbonat zurückzuerhalten.

Es wäre nun auch beim Phenolatverfahren gegebenenfalls möglich, durch eine zweckmäßig gewählte Strömungsgeschwindigkeit des Gases bzw. Berührungsdauer des Gases mit der Lösung die Aufnahme von Kohlendioxyd auf ein Mindestmaß zu beschränken. Bei genügender Reinheit des Gases würden aber immerhin noch solche Mengen von Kohlendioxyd aufgenommen, daß hierdurch der Regenerationsvorgang auch unabhängig von dem erhöhten Energieaufwand erheblich erschwert würde. Bei dem Abtrieb des Schwefelwasserstoffs aus der bicarbonathaltigen Lösung treibt das Kohlendioxyd nicht nur den Schwefelwasserstoff aus, sondern in ganz erheblichen Mengen auch das Phenol. Ein Rückfluß des Phenols ist aber nur möglich bei einem restlosen Abtrieb der Lösung von Kohlendioxyd, d. h. bei einem restlosen Umsatz des Bicarbonats zu Carbonat. Ein derartiger Umsatz ist jedoch technisch kaum zu erreichen. Man würde also bei erträglichem Energieaufwand derartige Mengen von Phenol mit dem Schwefelwasserstoff zusammen abtreiben, daß hierdurch der Prozeß unwirtschaftlich würde. Auf Grund dieser Schwierigkeiten, für die man in Deutschland trotz eingehender Untersuchungen noch keine Lösung gefunden hat, hat sich dieses Verfahren auf Koksofengas bisher noch nicht anwenden lassen.

Auf ähnliche Schwierigkeiten stößt auch das Alkazidverfahren, das von der I. G.-Farbenindustrie bzw. von Bähr[1] entwickelt worden ist. Das Alkazidverfahren wurde in Deutschland zunächst für die Reinigung von Hydrier- und Krackgasen eingeführt und hat dort eine erhebliche Verbreitung gefunden. Allerdings ist man auch beim Alkazidverfahren mit Auswaschungen von 90–95 % zufrieden, da das Gas ja ohnehin einer Feinstreinigung nicht nur von anorganischem, sondern auch organischem Schwefel unterworfen werden muß.

Den Erfinder des Verfahrens hat es jedoch gereizt, das Alkazidverfahren auch für Koksofengas anzuwenden, wobei natürlich mit einer Auswaschung von 98 % und mehr gearbeitet werden muß. Wie beim Phenolatverfahren benutzt Bähr für seine Waschlösung ein Gemisch von starken anorganischen Basen, vor allem Natrium und schwachen organischen Säuren. Die Säuren sind von der mannigfaltigsten Art und Zusammensetzung, in der Hauptsache Aminsulfonsäuren, Aminocarbonsäuren, Phenole und deren Derivate. Ihre Zusammensetzung ist bedingt durch ihren Verwendungszweck, ob es sich um Gase handelt, die neben Schwefelwasserstoff auch noch Kohlendioxyd enthalten oder um Gase, die darüber hinaus noch Verunreinigungen in Form teeriger oder verharzbarer Bestandteile aufweisen. Die aliphatischen Säuren dürfen weder verharzen, sich aufspalten, noch polymerisieren. Sie dürfen auch bei höherer Temperatur nicht flüchtig werden, damit während des Abtriebvorgangs keine Verluste eintreten. Über die anteilmäßige Zusammensetzung von Basen und Säure ist wenig bekannt, die Base dürfte jedoch in sehr starker Konzentration von mehr als 300 g/l vorhanden sein.

Der Reaktionsverlauf ist durch folgende Formeln gekennzeichnet:

$$2\,RCOONa + H_2S = 2\,RCOOH\ Na_2S,$$
$$RCOONa + H_2S = RCOOH + NaHS.$$

Es findet also eine Bindung des H_2S zu Natriumsulfid bzw. Natriumhydrosulfid statt. Die Regeneration verläuft in umgekehrter Richtung, lediglich durch Erwärmung. Der Abtrieb des Schwefelwasserstoffs aus der Lösung, d. h. die Umsetzung des Natriumsulfids bzw. -Hydrosulfids in Alkalisalz erfolgt durch die organischen Säuren. Das anteilmäßige Verhältnis der Säure in der Lösung richtet sich nur nach der notwendigen Anreicherung der Lösung mit

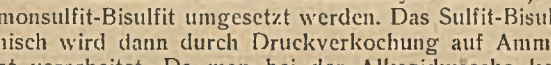
[1] Bähr a.a.O.; Lorenzen a.a.O.

Schwefelwasserstoff, die durch den Gehalt des Gases an Schwefelwasserstoff bestimmt ist, und dem notwendigen Abtrieb der regenerierten Lösung. Die Lösung muß also soviel an Säure enthalten, daß einmal eine möglichst vollkommene Bindung des Schwefelwasserstoffs erfolgen kann und anderseits ein Abtrieb der Lösung im Abtreiber bis auf einen geringen Gehalt an Schwefelwasserstoff erzielt wird. Die organische Säure muß in ihrer Azidität bei der Wärme in gleichem Maße zunehmen wie die des Schwefelwasserstoffs, da sonst eine einwandfreie Regeneration nicht möglich ist.

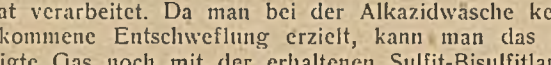
Das Verfahren arbeitet bei Hydrier- und Krackgasen, die erhebliche Mengen an Schwefelwasserstoff enthalten, reibungslos und wird bei normalem Druck durchgeführt. Der Verfahrensgang ist denkbar einfach und aus dem Schrifttum genügend bekannt[1]. Mit dem Alkazidverfahren werden über 5000000 m³ Hydriergas/Tag entschwefelt, was bei dem hohen Gehalt dieser Gase an Schwefelwasserstoff eine erhebliche Schwefelgewinnung bedeutet.

Bei Reinigung von Gasen, die außer Schwefelwasserstoff auch Kohlendioxyd in höherem Verhältnis zu Schwefelwasserstoff enthalten, wie es bei Koksofengas der Fall ist, gestaltet sich die Betriebsweise nicht mehr ganz einfach. Durch die Lösung wird genau so wie der Schwefelwasserstoff auch das Kohlendioxyd aufgenommen und somit steht das Verfahren vor der gleichen Schwierigkeit wie alle Heißaktivierungsverfahren. Die Wäsche von sauren Bestandteilen des Gases mit Hilfe organischer Basen oder einem Gemisch anorganischer Basen mit schwachen organischen Säuren war in seiner ersten Gestaltung durch die Patente der Zellstoffabrik Mannheim-Waldhof lediglich zur Auswaschung von Kohlendioxyd aus Gasen gedacht. So stand auch Bähr vor der unangenehmen Notwendigkeit, das durch die Aufnahme von Kohlendioxyd gebildete Bicarbonat durch erhöhten Wärmeaufwand zu zersetzen, um das Gas einwandfrei, d. h. zu 98% entschwefeln zu können.

Zur Auswaschung von Schwefelwasserstoff in kohlensäurehaltigen Gasen mußten mithin Lösungen anderer Zusammensetzung entwickelt werden, die erheblich unterschiedliche selektive Eigenschaften für Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd haben, d. h. Alkazidlaugen, die in der Einheit der Berührungszeit wesentlich mehr Schwefelwasserstoff aufnehmen als Kohlendioxyd. Während man für kohlensäurefreie Gase eine sogenannte M-Lauge verwendet, entwickelte Bähr für kohlensäurehaltige Gase, bei denen die Aufnahme von Kohlendioxyd möglichst verhindert werden soll, die sogenannte Dicklauge. Nach Lorenzen[3] bindet die Dicklauge bei 62% Schwefelwasserstoff lediglich 9% Kohlendioxyd. Es ist also mit Hilfe der Dicklauge möglich, den Schwefelwasserstoff bei zweckmäßiger Berührungszeit des Gases ausreichend auszuwaschen, ohne dabei wesentliche Mengen Kohlendioxyd aufzunehmen, d. h. nur geringe Mengen Bicarbonat zu bilden. Wenn man nun die Strömungsgeschwindigkeit der selektiven Wirkung der Lauge anpaßt, denn auch hier verläuft die Bindung des Schwefelwasserstoffs viel schneller als die des Kohlendioxyds, so wird man die Aufnahme von Kohlendioxyd stark einschränken können. Die sogenannte Dicklauge ist im wesentlichen eine Phenolatlauge, bei der die Bindung des Schwefelwasserstoffs einwandfrei erfolgt und auch die Regeneration in wirtschaftlich normalen Grenzen verlaufen muß. Wieweit sich die beim Phenolatverfahren erwähnten Schwierigkeiten hinsichtlich der Flüchtigkeit des Phenols bei erhöhter Temperatur und des Übergehens von Phenol mit dem Schwefelwasserstoff infolge des im Abtreiber durch Zersetzung des Bicarbonats freigemachten Kohlendioxyds vermeiden lassen, ist nicht bekannt, da ja eine Alkazidanlage für Koksofengas noch nicht besteht. Aber auch mit der Dicklauge würde keine einwandfreie Entschweflung des Koksofengases erfolgen, da das Koksofengas bekanntlich eine Menge teeriger, zur Verharzung bzw. Polymerisation neigender Stoffe enthält. Diese wirken auf die Dicklauge ein, so daß bei deren Verwendung eine allmähliche Ermüdung der Lösung eintreten würde. Für derartige Gase hat Bähr die sogenannte S-Lauge entwickelt, die unempfindlich gegen derartige Gasbestandteile ist. Die S-Lauge enthält Soda als Base und als schwache organische Säure Kresole oder Xylenole bzw. in der Hauptsache wiederum Phenole. Mit dieser S-Lauge kommt Bähr auf seinen schon beim Katasulf-Verfahren gemachten Vorschlag zurück, Schwefelwasserstoff und Ammoniak gleichzeitig auszuwaschen und über Ammonsulfit schwefelsaures Ammoniak in einem Arbeitsgang herzustellen. Der Reaktionsmechanismus ist durch folgende Formel gekennzeichnet:



$$2\,RCOONa + 2\,NH_3 + H_2S = 2\,RCOONH_4 + Na_2S,$$



$$RCOONa + NH_3 + H_2S = RCOONH_4 + NaHS.$$

Die Regeneration erfolgt im umgekehrten Sinne durch Erhitzung. Über die Ausführung des Verfahrens, das allerdings in der Praxis noch keine Anwendung gefunden hat, haben Bähr und Lorenzen berichtet[1].

Die bei der Waschung aufgenommenen und bei der Regeneration freiwerdenden Mengen Ammoniak und Schwefelwasserstoff werden als Ammonsulfidlauge erhalten. Diese kann dann mit Schwefeldioxyd aus der Verbrennung von Schwefelwasserstoff, der bei dem Umsatz von Schwefelammon und Schwefeldioxyd entsteht, auf Ammonsulfit-Bisulfit umgesetzt werden. Das Sulfit-Bisulfit-Gemisch wird dann durch Druckverkochung auf Ammonsulfat verarbeitet. Da man bei der Alkazidwäsche keine vollkommene Entschweflung erzielt, kann man das gereinigte Gas noch mit der erhaltenen Sulfit-Bisulfitlauge zweckmäßig unter Druck auf Reingas waschen und die Lauge dann erst auf Sulfat verarbeiten.

Dieses Verfahren, das wiederum die Sulfatgewinnung aus dem Schwefelwasserstoff und Ammoniak des Gases unmittelbar unter Auswaschung des Schwefelwasserstoffs zum Ziele hat, läßt das schon so alte Problem wieder auftauchen, Ammonsulfat in einem Arbeitsgang unter Nutzbarmachung des Schwefelwasserstoffs zu gewinnen und gleichzeitig sozusagen als Zugabe das Gas zu entschwefeln. Es stehen aber wohl noch große Schwierigkeiten der Entwicklung und technischen Durchbildung des Verfahrens entgegen, so daß ein Versuch dazu ebenso wie zur alleinigen Entschweflung des Koksofengases im Alkazidverfahren bisher leider noch unterblieben ist. Es zeichnet sich jedoch hier eine Entwicklung ab, die zu großen Hoffnungen berechtigt.

Nach allen den mehr oder weniger verwickelten Lösungen des Problems, Schwefelwasserstoff aus Koksofengas zu entfernen, scheint es so, als ob doch die Verfahrenstechnik reichliche Umwege ginge. Wenn man schon den Schwefelwasserstoff mit einer Base wäscht, dann erscheint es näherliegend, als Base das auf den Kokereien anfallende Ammoniakwasser zu verwenden. Hierdurch würde man von einer Verwendung eines kokereifremden Waschmittels unabhängig. Ammoniakwasser hat eine ausgezeichnete Aufnahmefähigkeit für Schwefelwasserstoff und gibt ihn bei der Erwärmung leicht wieder ab. Allerdings wird auch hier wieder Kohlendioxyd aufgenommen, eine Schwierigkeit, die sich durch eine Aufteilung des Waschstroms in einen mit stärkerer und einen zweiten mit schwächerer Konzentration in zwei verschiedenen Waschstufen und mit hoher Strömungsgeschwindigkeit des Gases unter Rückführung des Ammoniaks in das Rohgas lösen lassen muß. Auch das Ammoniakwasser nimmt Schwefelwasserstoff viel schneller auf als Kohlendioxyd. Allerdings bedarf es zur restlosen Auswaschung des Schwefelwasserstoffs großer Lösungsmengen, die beim vollkommenen Abtrieb der Lösung eine derartige Menge

[1] Bähr a.a.O.; Lorenzen a.a.O.

[2] DRP. 352800.

[3] Lorenzen a.a.O.

[1] a.a.O.

von Dampf verbrauchen, daß das Verfahren völlig unwirtschaftlich wird. Man muß also schon Wege suchen, durch die diese hohe Betriebskostenbelastung weitgehend vermindert wird.

Trotz der nur kurz angedeuteten Schwierigkeiten ist das Problem der Entschwefelung mit Hilfe von Ammoniakwasser verschiedentlich, vor allem in der jüngsten Zeit, aufgegriffen worden. Zwei Anlagen nach diesem Verfahren sind im Bau bzw. kurz in Betrieb, eine Reihe Patente in gleicher Richtung erteilt. Da die Verfahrensverhältnisse und auch die Zielsetzung teilweise noch unklar sind, muß die Entwicklung erst abgewartet werden, ehe zu diesen Verfahren Stellung genommen werden kann.

Zusammenfassung.

Die ständig steigende Freimachung von Koksofengas für die industrielle und kommunale Gasversorgung bedingt immer schärfere Anforderungen bezüglich der Entschwefelung des Gases sowohl in verfahrenstechnischer und als auch in wirtschaftlicher Beziehung. Die bisherige einfache Art der Trockenreinigung genügt den heutigen Ansprüchen in keiner Weise, zumal vor allem der Schwefelwasserstoff des Gases nur in höchst unvollkommener Weise nutzbar gemacht würde. Um der Forderung nach Vereinfachung des Betriebes gerecht zu werden, entwickelte die Trockenreinigung die Turmreiniger und Hochreiniger, zur wirtschaftlichen Verbesserung wurde das Extraktionsverfahren der Masse für die Gewinnung von elementarem Schwefel eingeführt.

Im Gegensatz zu der Trockenreinigung traten vor allem seit 10 Jahren die nassen Verfahren zur Entschwefelung des Gases in Erscheinung mit dem Ziel, auf kleinem Raum das Gas einwandfrei zu entschwefeln und durch möglichst unmittelbare Gewinnung von elementarem Schwefel oder Schwefelsäure die Wirtschaftlichkeit der Gasentschwefelung zu erhöhen.

Bei diesen Verfahren sind in der Hauptsache zwei Arten entwickelt: die Oxydations- und die Heißaktivierungsverfahren. Zu den ersten gehört das Thyloxverfahren, das sich eine führende Stellung unter den Naßverfahren erworben hat, und das Staatsmijnen-Dr. Otto-Verfahren. Unter der großen Zahl von Heißaktivierungsverfahren, deren Entwicklung vor allem in jüngster Zeit stark gefördert wird, sind vor allem das Pottasche-Druck-Verfahren von Koppers und das Phosphatverfahren zu nennen, die zur anorganischen Gruppe der Heißaktivierungsverfahren gehören. Bei den organischen Heißaktivierungsverfahren sind das Phenolatverfahren und das Alkazidverfahren zu erwähnen.

Die einzelnen Verfahren werden in der angegebenen Reihenfolge beschrieben unter Hervorhebung der Maßnahmen, die notwendig sind, um den größten technischen und wirtschaftlichen Erfolg des Betriebes zu gewährleisten. Weiterhin werden Angaben über die Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Verfahren gemacht, sofern sie auf eindeutigen Jahresergebnissen beruhen. Hier steht das Pottasche-Druckverfahren eindeutig im Vordergrund, das die weitaus beste Wirtschaftlichkeit aller Entschwefelungsverfahren aufweist. Anschließend wird ein kurzer Vergleich zwischen trockener und nasser Gasreinigung hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit angestellt.

Während das Thylox- und das Pottasche-Druckverfahren technisch ausgereift sind und das Staatsmijnen-Dr. Otto-Verfahren in seiner ersten Ausführung ein gutes Ergebnis gezeitigt hat, stellen sich den Heißaktivierungsverfahren mit Ausnahme des Pottascheverfahrens noch größere Schwierigkeiten entgegen. Diese beruhen weniger auf der technischen Ausführung des an sich sehr einfachen Verfahrens, als in der Art der angewandten Waschlösung und in der Zusammensetzung des Gases, vor allem in dessen Gehalt an Kohlendioxyd. Durch diese Umstände wird sowohl die Erreichung einer Auswaschung des Schwefelwasserstoffs von über 98 %, die für deutsche Verhältnisse notwendig erscheint, als auch die Erzielung einer günstigen Wirtschaftlichkeit sehr erschwert.

Die ideale Lösung des Problems der Gasentschwefelung auf Kokereien ist die Reinigung mit Ammoniak, sei es in der schon seit Feld erstrebten Form der unmittelbaren Bindung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu Sulfat, sei es in Form der getrennten Gewinnung von Schwefel oder Schwefelsäure und Ammoniak, wobei die zweite Lösung die für Kokereien günstigere wäre. An dieser Zielsetzung wird in jüngster Zeit gearbeitet, wobei jedoch eindeutige Ergebnisse noch nicht vorliegen und erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden sind.

UMSCHAU

Beobachtungen der Magnetischen Warten der Westfälischen Berggewerkschaftskasse im Juli 1941.

Deklination = westl. Abweichung der Magnetnadel vom Meridian von Bochum

Juli 1941	Mittel aus den tägl. Augenblickswerten 8 Uhr und 14 Uhr = annähernd. Tagesmittel ° ′	Höchstwert ° ′	Mindestwert ′	Unterschied zwischen Höchst- und Mindestwert = Tagesschwankung ′	Zeit des Höchstwertes	Zeit des Mindestwertes	Störungscharakter 0 = ruhig 1 = gestört 2 = stark gestört vorm.	nachm.
1.	6 42,8	49,7	37,0	12,7	16.2	8.8	1	0
2.	41,5	47,8	37,2	10,6	17.3	9.7	1	0
3.	43,4	51,2	38,8	12,4	16.2	7.9	0	0
4.	45,9	49,7	38,7	11,0	16.1	9.6	1	1
5.	35,2	7 16,3	2,7	73,6	16.5	10.5	2	2
6.	42,6	6 51,3	33,0	18,3	16.2	18.0	1	2
7.	42,5	54,5	36,0	18,5	4.7	9.3	2	1
8.	44,2	50,2	35,7	14,5	15.5	21.6	1	1
9.	43,2	52,0	36,1	15,9	15.6	7.6	0	1
10.	44,0	52,0	31,1	20,9	16.6	23.7	1	1
11.	43,5	49,5	30,7	18,8	16.3	1.1	1	0
12.	44,2	52,2	39,0	13,2	15.0	7.6	0	0
13.	42,6	50,7	36,8	13,9	15.8	7.9	0	0
14.	42,0	48,5	37,2	11,3	16.1	7.4	0	0
15. 16. 17.	Aufzeichnungen ausgefallen!							

Deklination = westl. Abweichung der Magnetnadel vom Meridian von Bochum

Juli 1941	Mittel aus den tägl. Augenblickswerten 8 Uhr und 14 Uhr = annähernd. Tagesmittel ° ′	Höchstwert ′	Mindestwert ′	Unterschied zwischen Höchst- und Mindestwert = Tagesschwankung ′	Zeit des Höchstwertes	Zeit des Mindestwertes	Störungscharakter 0 = ruhig 1 = gestört 2 = stark gestört vorm.	nachm.
18.	6 41,0	49,0	35,0	14,0	15 2	9.9	0	0
19.	42,0	48,9	36,2	12,7	15.3	7.9	0	0
20.	42,2	50,7	35,5	15,2	15.3	9.7	1	1
21.	47,0	50,9	34,0	16,9	13.3	6.5	1	1
22.	42,2	50,7	33,7	17,0	16.5	7.0	1	1
23.	44,0	52,0	38,8	13,2	15.2	7.9	1	0
24.	41,8	52,3	35,2	17,1	15 3	7.9	1	1
25.	41,4	48,5	33,0	15,5	15.0	8.3	1	1
26.	43,2	51,5	36,0	15,5	14.6	8.3	0	0
27.	41,6	52,4	36,7	15,7	16.2	7.9	0	0
28.	44,1	53,8	38,1	15,7	14.5	9.5	0	0
29.	42,5	51,5	36,2	15,3	16.2	8.9	0	0
30.	42,6	51,0	35,4	15,6	16.2	8 9	0	0
31.	44,0	52,0	36,7	15,3	4.6	8.0	0	0
Mts.-Mittel	6 42,8	51,8	34,7	17,1		Monats-Summe	17	14

Fangseil für den Strebausbau.

Bei den Versuchen mit neuen Gewinnungsmaschinen, wie sie seit einiger Zeit auf verschiedenen Anlagen des Ruhrgebiets durchgeführt werden, machen sich häufig Schwierigkeiten beim Ausbau des Strebs geltend. Die neuen Gewinnungsmaschinen haben teilweise so erhebliche Ausmaße, daß sich vielfach eine Fläche von 10–15 m ergibt, die durch vorläufigen Ausbau gegen Steinfall gesichert werden muß.

Es ist versucht worden, Schaleisen derart einzubringen, daß sie nach Unterschrämen des neuen Feldes und Wegförderung der Kohle in dem folgenden Feld noch eine

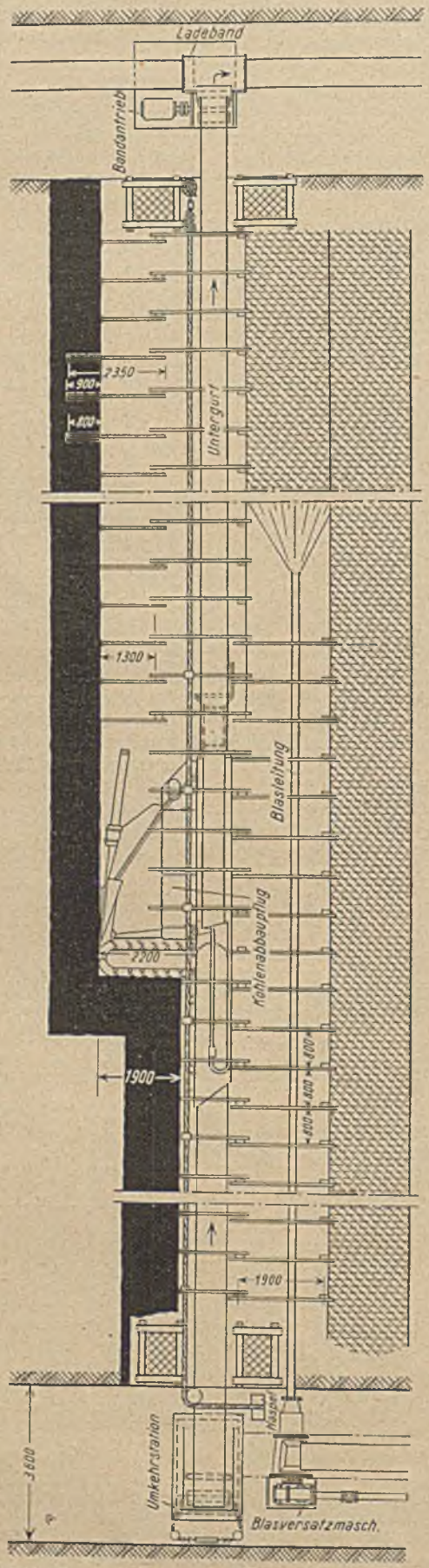


Abb. 1. Anordnung des Fangseils im Streb.

genügend große Auflage besaßen. Das wurde durch Vorbohren in streichender Richtung und Verwendung außergewöhnlich langer Schaleisen, die sich über 2 Felder erstreckten und bis zu 3,50 m lang waren, erreicht.

Da sich derartig lange Schaleisen im Streb aber sehr schwer handhaben lassen, stellte man auf einer Zeche des Essener Bezirks Versuche mit einer 10 m langen Fangschiene an, die zum Abfangen der nur einseitig durch Stempel unterstützten Schaleisen entsprechend dem Vorrücken der Gewinnungsmaschinen mit vorgezogen wurde. Man verzichtete in diesem Falle darauf, daß die Schaleisen auch nach dem Unterschrämen im folgenden Feld noch eine feste Auflage besaßen und konnte so ihre Länge auf 2,35 m beschränken. Da eine solche Fangschiene jedoch ein sehr erhebliches Gewicht hat, war das Vorziehen der Schiene umständlich und zeitraubend. Die Versuche verliefen daher unbefriedigend und wurden wieder eingestellt.

Seit einiger Zeit wird an Stelle der Fangschiene ein Fangseil von 25 mm Dmr. von der oberen zur unteren Strecke durch den Streb gespannt (Abb. 1). Das Seil wird mit einem Zug von 10000 bis 12000 kg gespannt und mit Hilfe eines Spannschlosses an der unteren Strecke nachgespannt. An der oberen Strecke läuft das Seil über eine Umlenkrolle zu einem Haspel. Beim Umlegen wird das Seil von dem Haspel aus dem Streb herausgezogen, die Umlenkrolle vorgerückt und das Seil erneut im Streb verspannt.

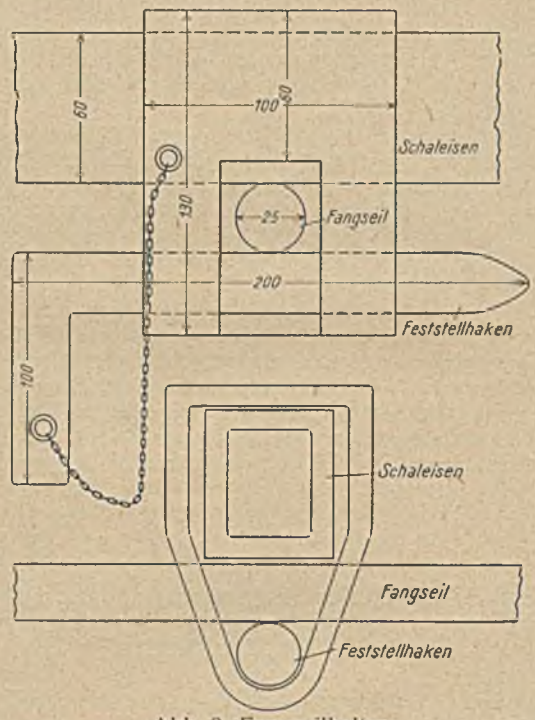


Abb. 2. Fangseilhalter.

Die Schaleisen liegen an ihrer freien Seite auf diesem Seil auf. Um ihr Abgleiten vom Seil und dessen Durchhang zu verhindern, verbindet man die Schaleisen in kleinen Abständen durch besondere Haltevorrichtungen mit dem Fangseil (Abb. 2). Damit sich das Seil infolge Auftretens einer größeren Belastung nicht längt, können vor die Haltevorrichtung Seilklemmen gesetzt werden, die das Durchrutschen des Seiles wirksam verhindern.

Bei einem Durchbrechen von Schalen aus dem Hangenden sind die Schaleisen auf diese Weise so weit durch das Seil unterstützt, daß eine Gefahr für Menschen und Maschine nicht mehr besteht.

Die Entwicklung der Steinkohlenveredlung in den letzten zwanzig Jahren.

Das Gebiet der thermischen und chemischen Kohlenveredlung ist von W. Scheer und W. Gröbner zum Gegenstand einer umfassenden Arbeit gemacht worden, die in Form eines 19 Seiten umfassenden Sonderheftes vom Verlag Glückauf GmbH., Essen, Huyssenallee 100, zum Preise von 3,50 *RM* zum Dienstgebrauch bezogen werden kann. Die thermische Veredlung der Kohle

wird in den Abschnitten über Verkokung, Schwelung und Vergasung behandelt, wobei die Entwicklung der Koksöfen, ihre Wärmewirtschaft und die an die Kokskohle und den Koks zu stellenden Anforderungen besondere Berücksichtigung finden. Die Gewinnung und Aufarbeitung der Kohlenwertstoffe sowie ihr Ausbringen werden ausführlich dargestellt. Bei der stürmischen Entwicklung auf den Gebieten der Schwelung und Vergasung konnten nur die Verfahren berücksichtigt werden, die schon technische Anwendung finden oder in Versuchsanlagen eine gewisse Betriebsreife erlangt haben. Der Bericht über die chemische Veredlung der Kohle behandelt u. a. die Gaszerlegung und -umwandlung, die synthetischen Verfahren zur Herstellung von Methanol und Benzin, die Kohlehydrierung und die Extraktion der Kohle. Zur Beschränkung der Schrifttumshinweise wird nach Möglichkeit auf zusammenfassende Berichte über bestimmte Gebiete oder Zeitabschnitte verwiesen und auf die Nennung älterer Arbeiten verzichtet, soweit sie in neueren Berücksichtigung gefunden haben; ausländische Arbeiten werden nur angeführt, wenn ihr Inhalt für deutsche Verhältnisse Bedeutung besitzt. An Hand der rd. 500 Schrifttumshinweise ist damit in erschöpfender Darstellung ein zusammenhängender Überblick über diesen, für die Entwicklung der Kohlenveredlung so entscheidenden Zeitabschnitt gegeben.

PATENTBERICHT

Gebrauchsmuster-Eintragungen,

bekanntgemacht im Patentblatt vom 7. August 1941.

1 a. 1506325. Gewerkschaft Castellengo-Abwehr, Gleiwitz (O.-S.). Vorrichtung zum Verbessern der Arbeitsweise von Setzmaschinen, besonders Luftsetzmaschinen. 16. 8. 40.

5 b. 1506228. Gewerkschaft Eisenhütte Westfalia, Lünen (Westf.). Vorrichtung zur Gewinnung flözartiger Lagerstätten, besonders von Kohle. 10. 1. 39.

Patent-Anmeldungen[1],

die vom 7. August 1941 an drei Monate lang in der Auslegehalle des Reichspatentamtes ausliegen.

5 c, 10/01. Sch. 118661. Erfinder, zugleich Anmelder: Paul Arthur Scholz, Berlin-Grunewald. Grubenstempel. 19. 6. 39.

5 c, 10/01. V. 37011. Erfinder: Diplom-Bergingenieur Konrad Frielinghaus, Siegen (Westf.). Anmelder: Vereinigte Stahlwerke AG., Düsseldorf. Wanderpfeiler. Zus. z. Anm. V. 36532. 25. 9. 40.

10 b, 12. K. 157091. Erfinder, zugleich Anmelder: Robert Kühn, Berlin-Steglitz. Verfahren zur Herstellung von verbrennlichen Feueranzündern. 18. 3. 40.

81 e, 25. W. 106348. Erfinder: Laurence Seymour Harber und John Edward Pointon, Westwood Works, Peterborough, Northampton (England). Anmelder: Werner & Pfleiderer, Maschinenfabriken und Ofenbau, Stuttgart-Feuerbach. Endlose Gehängeförderer. 21. 9. 39. Großbritannien 24. 9. 38. Protektorat Böhmen und Mähren.

81 e, 86. G. 97794. Erfinder: Wilhelm Löbbe, Oberaden (Westf.). Anmelder: Gewerkschaft Eisenhütte Westfalia, Lünen (Westf.). Fördergefäß mit beim Anziehen eines Schleppseiles sich schließender Kratzerklappe. 3. 5. 38. Österreich.

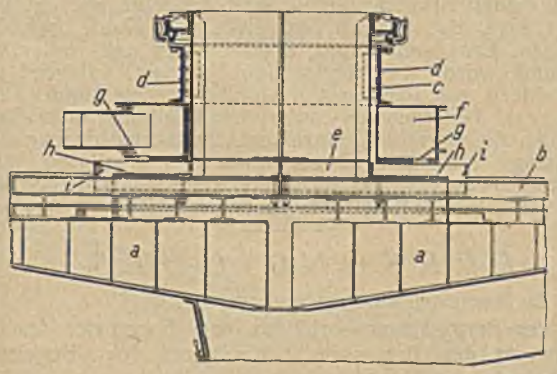
81 e, 89/01. G. 98171. Erfinder: Curt Schultz, Oberhausen-Osterfeld. Anmelder: Gutehoffnungshütte Oberhausen AG., Oberhausen (Rhld.). Fördergefäß mit eingebauter Schonklappe. 25. 6. 38.

81 e, 89/02. S. 134976. Erfinder: Dipl.-Ing. Georg Felger, Essen-Rellinghausen. Anmelder: Skip Compagnie AG., Essen. Skip. 12. 12. 38. 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.)

1a (13). *708145*, vom 22. 4. 36. Erteilung bekanntgemacht am 5. 6. 41. Dorr-Gesellschaft mbH. in Berlin. *Schwingungsarme Aufhängung für das Rührwerk von Schüsselklassierern.* Priorität vom 1. 5. 35 ist in Anspruch genommen.



Die Schaberbleche *a* der Klassierer werden von dem steifen Armkreuz *b* getragen, das an einer aus Blech bestehenden Trommel *c* aufgehängt ist. Diese wird von zwei die Schüssel der Klassierer flach überspannenden Balken *d* getragen. Zur Versteifung des Armkreuzes *b* kann auf dieses ein zweites Armkreuz *e* mit kürzeren Armen aufgesetzt werden, das zur Übertragung der Drehbewegung von der Trommel *c* auf das Armkreuz *b* dient. Die Drehbewegung kann dabei durch auf der inneren Wandung der Trommel vorgesehene, in Aussparungen der Arme des Armkreuzes eingreifende Rippen übertragen werden. Das zu klassierende Gut kann dem Klassierer durch einen unterhalb der Balken *d* angeordneten, die Trommel *c* umgebenden ringförmigen Kanal *f* zugeführt werden, in dessen Boden Austrittöffnungen *g* angeordnet sind. Unter diesen ist eine waagerechte, am Armkreuz *b* befestigte Prallplatte *h* angeordnet, die zusammen mit der zylinderförmigen senkrechten Prallplatte *i* das Gut über das Flüssigkeitsbad verteilt.

1a (40). *708307*, vom 27. 5. 37. Erteilung bekanntgemacht am 12. 6. 41. Kai Petersen in Söborg bei Kopenhagen. *Verfahren zur Behandlung von Müll u. dgl. Abfällen.* Priorität vom 16. 9. 36 und 17. 4. 37 ist in Anspruch genommen. Der Schutz erstreckt sich auf das Land Österreich.

Große Mengen des Mülls u. dgl. werden in Drehtrommeln o. dgl. vermengt, verdichtet und durch Vermahlung sowie Siebung in eine ihrem Aussehen nach ziemlich gleichmäßige lockere, körnige und erdähnliche Masse und in einem verdichteten Rückstand schwierig vermahlbarer und (oder unvermahlbarer) Bestandteile umgewandelt. Dabei können in der Trommel Mahlkörper verwendet werden. Wird das Gut (Müll o. dgl.) in einer stufenweise arbeitenden Trommel behandelt, so kann seine Siebung in einer oder mehreren Behandlungsstufen vorgenommen werden. Die durch die Behandlung erhaltene Masse hat einen ziemlich gleichmäßigen Heizwert.

1c (10_{01}). *708199*, vom 25. 3. 38. Erteilung bekanntgemacht am 5. 6. 41. Bayerische Stickstoffwerke AG. in Berlin. *Verfahren zur Schaumschwimmaufbereitung von Braunkohle u. dgl. in saurer Trübe.* Erfinder: Dr. Hans Füldner in Piesteritz. Der Schutz erstreckt sich auf das Land Österreich.

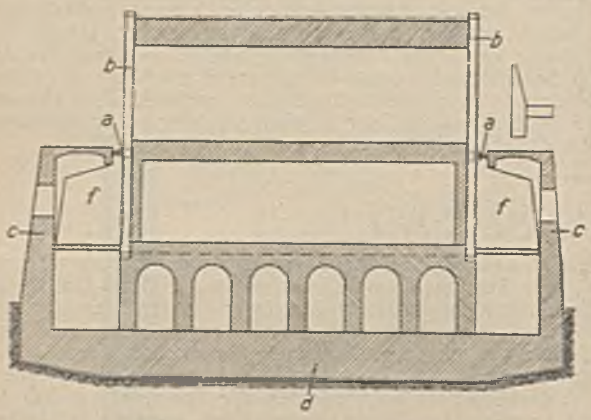
Die Kohle wird angetrocknet oder auf Lufttrockenheit gebracht und mit beliebigen Schwimmitteln unter Zusatz von Salpetersäure, Phosphorsäure oder organischen Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure u. dgl. oder Säuregemischen der Schwimmaufbereitung unterworfen. Als Zusatzsäure können Säuren dienen, die mit den basischen Bestandteilen der Braunkohle, z. B. Alkalien oder Erdalkalien, handelsübliche Düngesalze ergeben. Auch können als Zusatzsäure mehrbasische Säuren verwendet werden, die in einer Absättigungsstufe schwerlösliche Verbindungen mit den basischen Bestandteilen der Braunkohle zu bilden vermögen. Bei der Verwendung von Phosphorsäure als Zusatzsäure kann ausgeschiedenes Dicalciumphosphat gesondert oder zusammen mit den übrigen ausgeschiedenen Aschebestandteilen abgezogen werden. Falls bei der Aufbereitung elektrischer Strom verwendet wird, kann der Säuregrad der Trübe durch ein elektrisches Gleichstrompotentialgefälle in einer oder mehreren, besonders in der letzten Zelle so eingestellt werden, daß im Absetzraum der höhere und im Schaumaustragraum der niedrigere P_H-Wert herrscht. Endlich kann die Trübe, in der die Kohle aufbereitet wird, zur Ausscheidung der Salze zeitweilig ganz oder teilweise neutralisiert werden.

10a (13). *708176*, vom 1. 6. 38. Erteilung bekanntgemacht am 5. 6. 41. Firma Carl Still in Recklinghausen. *Verankerung für Koks- und Kammeröfen.* Er-

[1] In den 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.

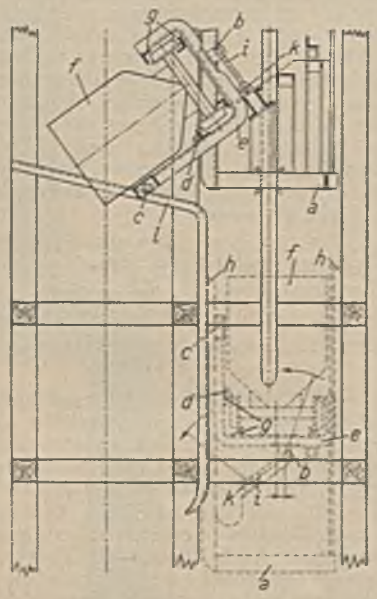
finder: Hermann Petsch und Theo Schmeddeshagen in Recklinghausen.

Die Verankerung hat bekannte, ungefähr in Höhe der Ofensohle liegende, waagerechte Hauptträger *a*, durch die vor den Köpfen der Öfen angeordnete, senkrechte Anker-



ständer *b* abgestützt werden. Die Hauptträger *a* sind gemäß der Erfindung durch biegungssteife Stützen *c* mit der aus Eisenbeton bestehenden gemeinsamen Fundamentplatte *d* der Ofengruppe oder Ofenbatterie verbunden. Die Hauptträger *a*, die Stützen *c* und die Fundamentplatte *d* können einen einheitlichen Betonkörper bilden. Dabei können die Stützen die Form einer etwa senkrechten Wand haben, mit der die Hauptträger unter ihnen liegende Räume *f* bilden, die als Meistergang geeignet sind.

35a (9_{15}). *708359*, vom 6. 2. 37. Erteilung bekanntgemacht am 12. 6. 41. Firma Josef Brand in Duisburg-Hamborn. *Kippkorb, besonders für Grubenbetrieb.* Erfinder: Erich Furtenhofer in Gelsenkirchen-Bismarck.



Der Korb *a* hat ein am Boden mit Augen *b* und an einer Seite mit Führungsrollen *c* versehenes, um eine seitliche Achse *d* kippbares Gestell *e*, in dem der Förderwagen *f* durch auf dessen Laufräder wirkende Winkeleisen *g* festgehalten wird. Das Gestell hat Gleitschuhe, durch die es während der Förderung an Spurlatten *h* des Schachtes geführt wird. Die Spurlatten sind an der Stelle, an der das Gestell gekippt wird, an der Seite, nach der das Gestell kippt, unterbrochen. Die Augen *b* des Gestelles *e* sind durch Lenkstangen *i* mit einem Lagerbock *k* des Korbes *a* verbunden. Bei Ankunft des Gestelles an der Kippstelle wird es von den auf der Kippseite liegenden Spurlatten *h* freigegeben, so daß es infolge der Wirkung des Kippmomentes um die Achse *d* aus dem Schacht kippt. Dabei legen sich die Führungsrollen *c* des Gestelles auf ortsfeste Kurvenschienen *l*. Beim Senken des Korbes *a* wird das Gestell durch die Kurvenschienen *e* in den Korb zurückgekippt und durch die Spurlatten *h* in der Förderstellung festgehalten.

BÜCHERSCHAU

Hüttenbau Demag. Dargestellt an ausgeführten Anlagen. Von Hubert Hoff, o. Professor (em.) an der Technischen Hochschule zu Aachen. 480 S. mit Abb. Duisburg 1941, Selbstverlag der Demag AG.

Dieser in erster Linie für die Geschäftsfreunde der Demag bestimmte Prachtband, geschmückt mit dem die Weltkugel umspannenden Bande der Fabrik und den Landesfarben der von ihr belieferten Staaten, bietet dem Leser überraschend viel. Der mit »Vorwort« bezeichnete erste Abschnitt enthält einen kurz gefaßten, aber für den vorliegenden Zweck erschöpfenden geschichtlichen Überblick über das gesamte Berg- und Hüttenwesen, dem die wichtigsten Abnehmer der Demag angehören, unter Benennung vieler verdienter Persönlichkeiten, zurückgreifend bis auf Leonardo da Vinci und Agricola. Der Abschnitt leitet über zur Geschichte der Demag, zur Gründung ihres Stammhauses, der »Mechanischen Werkstätte Harkort & Co.« zu Wetter (Ruhr) durch Friedrich Wilhelm Harkort und Heinrich Daniel Kamp im Jahre 1819, zum schnellen Emporwachsen und zu der großzügigen Erweiterung des Unternehmens, das, zu Anfang der 1870er Jahre in eine Aktiengesellschaft, die spätere Deutsche Maschinenbau-Aktiengesellschaft zu Duisburg, umgewandelt und mit anderen Werken zusammengeschlossen, heute nicht nur in Deutschland, sondern auch im weiten Auslande einen großen Kundenkreis beliefert und als größte und leistungsfähigste Maschinenfabrik der Welt für bergbauliche und hüttentechnische Anlagen anerkannt wird. Männer, die dem Werke ihre Kräfte in leitenden Stellungen widmen, sind in Wort und Bild gezeichnet.

In den folgenden Hauptabschnitten »Hochofen-«, »Stahlwerks-« und »Walzwerksanlagen« und ihren Unterabteilungen geben die jeweils vorausgeschickten Einführungen in die Herstellungsvorgänge eine anschauliche technisch-geschichtliche Schilderung von der Entwicklung des Hüttenwesens im allgemeinen und der Entstehung der gebräuchlichen Maschinen, Geräte und Vorrichtungen im besonderen bis in die neueste Zeit hinein unter Hervorhebung der nicht zuletzt auch von Ingenieuren der Demag gemachten bedeutsamen Erfindungen.

Durch die meisterhaft ausgeführten Bilder, eine Auswahl aus den vielen Tausenden von Lieferungen der Demag, und durch die sie begleitenden gemeinverständlichen Erläuterungen des Verfassers gewinnt man sodann einen tiefen Einblick in all die vielseitigen Einzelheiten, die bei der Verarbeitung der Rohstoffe zu brauchbaren Werkstoffen und zu fertigen Maschinen zu beachten sind. Die Bilder zeigen die nimmer stillstehende Weiterentwicklung in dem von der Demag erstklassig vertretenen Bau von Maschinen-, Hütten- und Bergwerksanlagen.

So ist das Buch im ganzen und in seinen einzelnen Teilen ein beredtes Zeugnis für das rastlose Schaffen, durch das sich die Demag mit den zu ihr Gehörigen auszeichnet auf allen ihren Arbeitsgebieten, die am Schlusse noch einmal zusammengefaßt sind. Es zeigt, wie das Vorwort sagt, daß überall, wo Erze und Kohle gegraben werden, Erz geschmolzen, Stahl erzeugt und weiter verarbeitet wird, in einzigartiger Weise Anlagen und Maschinen von den Leistungen der Demag künden, und wie das Unternehmen unter der Leitung tatkräftiger Männer die Gestaltung einzelner Arbeits- und Erzeugungsvorgänge einschneidend beeinflußt und damit zur Weltgeltung deutscher Technik in vorderster Linie beigetragen hat und in Zukunft beizutragen beflissen ist. Serlo.

PERSÖNLICHES

Zu Bergräten sind ernannt worden:

der Bergassessor Achilles vom Bergrevier Aachen-Süd und der Bergassessor Knepper vom Bergrevier Recklinghausen I.

Den Tod für das Vaterland fand:

am 27. Juli der Student des Bergfachs Fritz Mühlenbeck, Leutnant in einem Pionier-Bataillon, Inhaber des Eisernen Kreuzes 2. Klasse, im Alter von 25 Jahren.

Gestorben:

am 16. August in Hamm (Westf.) der Bergbaubeflissene Hansotto Tönius, der bei Ausübung seines Berufes auf der Zeche Sachsen tödlich verunglückt ist, im Alter von 18 Jahren.