

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 45.

8. November 1912.

Fortschritte

in der Destillationskokerei.

Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung zu Freiburg i. Br. am 31. 5. 1912.

Von

F. SCHREIBER, Waldenburg (Schlesien).

(Eingeg. 12. 8. 1912.)

M. H.! Wenn ich die Ehre habe, Ihnen heute einen Vortrag über Fortschritte in der Destillationskokerei zu halten, so kann ich bei der mir zur Verfügung stehenden kurzen Zeit dieses Thema hier nicht erschöpfend behandeln, ich werde aber versuchen, Sie in kurzen Zügen wenigstens mit den Neuerungen bekannt zu machen, die zu der enormen wirtschaftlichen und technischen Entwicklung der Destillationskokerei, heute einer der bedeutendsten Industriezweige, beigetragen hat.

M. H.! Der Grundstein für die Entwicklung der Destillationskokerei ist in Niederschlesien gelegt worden. Zwar hatten im Anfang der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts schon K n a b und C a r v e s bei ihren Öfen in Frankreich gezeigt, daß man durch Kühlung und Waschung der Destillationsgase die wertvollen Bestandteile Teer und Ammoniak gewinnen konnte, welches Verfahren in Deutschland im Jahre 1881 in modifizierter Form durch H ü b e n e r in Essen Verbreitung fand und weiter bei dem Ofensystem von S e m e t - S o l v a y, sowie bei der O t t o - schen Modifikation des C o p p e e - ofens zur Anwendung gelangte. Alle diese Ofensysteme mit Nebenproduktengewinnung litten jedoch mehr oder weniger an dem Uebelstande, daß namentlich bei schwer backenden Kohlen die notwendige Verkokungstemperatur nicht immer erreicht wurde, und der Koks aus diesen Öfen gegenüber den Öfen ohne Nebengewinnung an Qualität zu wünschen übrig ließ. Diese für die Verwertung des Kokes in der Hüttenindustrie wichtige Frage wurde erst gelöst, als es G u s t a v H o f f m a n n, einem Schüler T h e o d o r v o n B a u e r s, im Jahre 1882 gelang, in Alt-Lüssig bei Gottesberg im Kreise Waldenburg auf den schlesischen Kohlen- und Kokswerken durch Bau von Regeneratoren große Wärmemengen aufzuspeichern, welche durch Vorwärmung der Verbrennungsluft nutzbar gemacht wurden und zu einer erheblichen Verbesserung und Mehrleistung der Koksofenheizung führten. Damit war der Weg für die Weiterentwicklung der Destillationskokerei geebnet, die dann namentlich durch die hervorragenden Verdienste des Herrn Dr. K a r l O t t o in Dahlhausen, welcher die Öfen nach weiteren Verbesserungen unter dem Namen Otto-Hoffmannöfen einführte, einen ungeahnten Aufschwung erfuhr. Bestrebungen, den pyrometrischen Effekt durch vollkommene Verflüchtigung der Gase bei der Ofenheizung auf das Maximum zu

bringen, und durch bessere Verteilung der Wärmemengen eine gleichmäßigere Beheizung und damit eine höhere Leistung des Ofens zu erzielen, veranlaßte O t t o zu einer Abänderung des Otto-Hoffmannofens dahin, daß die Gaszuführung unterhalb der Kammersohle durch 7 Verteilungsröhrchen erfolgte, die ihre Verbrennungsluft durch seitlich im Mauerwerk ausgesparte Kanälchen erhielten. Der Regenerator fiel fort, und die Teilung der aus 28 Heizzügen bestehenden Heizkammer wurde von der Mitte in den 21. und 22. Heizzug verlegt. Das Heizgas kam aber erst zur Wirkung und brachte den gewünschten Erfolg, als die Brenner in Bunsenbrenner umgeändert wurden, deren Verlegung wegen Schmelzungen der Sohle unter die Heizwand erfolgte, bei der dann statt 7 nur 3 Züge für die abfallende Abhitze verwendet wurden. So entstand auf der Versuchsanlage in Dahlhausen der Otto-Unterbrennerofen, der im Jahre 1896 in fünf Exemplaren zuerst auf der Halbergerhütte in Brebach erbaut wurde und seit der Zeit den Otto-Hoffmannofen überholt und vom Markte verdrängt hat. Lange Zeit hatte es den Anschein, als ob mit dem Entstehen des Unterbrennerofens, welcher seinen Wärmeüberschuß in Form von Abhitze zur Dampferzeugung verwertete, die Regenerativkammer für die Ofenheizung abgetan sein sollte. Das Auftreten der Gasmaschinen, sowie die Nachfrage für Gas zu Beleuchtungszwecken ließen jedoch den Regenerator zur Umsetzung der überschüssigen Wärmemengen in verfügbares Gas wieder aufleben, und hier waren es die tatkräftigen und zielbewußten Bestrebungen H e i n r i c h K o p p e r s in Essen, die im Jahre 1902 durch geschickte Lösung einer gleichmäßigen und ökonomischen Beheizung der Kammer durch weitgehendste Verteilung der Wärmemengen verbunden mit der Regenerierung der Abhitze einen Ofen auf den Markt brachten, welcher in seiner jetzigen verbesserten Form dem Otto-Unterbrennerofen, der im Jahre 1905 ebenfalls mit Regenerator ausgerüstet wurde, würdig an die Seite gestellt werden kann. Neben diesen Systemen, welche heute das Feld behaupten und in der Kokereiindustrie die größte Verbreitung gefunden haben, mögen noch die Namen B r u n k, v o n B a u e r und C o l l i n genannt werden, die sich ebenfalls verdient gemacht haben um die Entwicklung unseres heutigen Kokereistandes, dessen Erfolge weit über Deutschlands Grenzen, ja in allen Weltteilen Wurzeln geschlagen haben und Zeugnis ablegen von deutschem Fleiß und Unternehmungsgeist.

M. H.! Die langgestreckte Coppeekammer von rechteckigem Querschnitt aus senkrechten von F r a n ç o i s R e x r o t h zuerst angewandten Heizzügen, das ist der Verkokungsapparat, dessen Typus in die Neuzeit der weitaus vorherrschende

geblieben ist. Hier sehen Sie den ersten von Hoffmann im Jahre 1882 gebauten Regenerativofen. Neben dem Lufterhitzer besaßen diese Öfen noch einen zweiten Regenerator zur Vorwärmung der Verbrennungsgase. Gas und Luft traten im Sohlkanal der Kammer zusammen, entzündeten sich und stiegen durch die seitlich angebrachten Öffnungen in der ersten Hälfte der Heizwand durch die Vertikalzüge hoch, um durch die auf der anderen Hälfte der Kammer liegenden Vertikalzüge in die Regeneratoren zu gelangen, wo sie ihre überschüssige Wärme abgaben und dann in den Kamin entwichen. Beim Umstellen der Wechsellvorrichtung, was alle Stunden vorgenommen wurde, machte Gas und Luft den umgekehrten Weg, um die aufgespeicherte Wärme aufzunehmen und die überschüssige Verbrennungswärme wieder aufzuspeichern.

Die Vorwärmung des Gases wurde bei den späteren Ofenbauten verlassen, weil bei den nebeneinanderliegenden Gas- und Luftregeneratoren Undichtigkeiten in den Trennungswänden eintraten, was zu einer Vermischung von Gas und Luft im Regenerator und damit zu Schmelzungen derselben führte. Abgesehen von der Herabminderung des Heizwertes infolge pyrogener Zersetzung der Kohlenwasserstoffe entstand ein nicht unbedeutender Gasverlust dadurch, daß mit jedesmaliger Umstellung der Wechsellvorrichtung ein ganzer Regeneratorinhalt in die Luft ging. Die nach dieser Richtung von Dr. Otto verbesserten Otto-Hoffmannöfen erhielten daher auf jeder Seite nur einen Regenerator, in dem nur die Verbrennungsluft vorgewärmt wurde, während das Gas durch seitlich angebrachte Düsenrohre direkt unter die Sohle der Verbrennungskammer eingeführt wurde.

Eine wesentliche Verbesserung in der Beheizung brachte die zwangsweise Führung und Verteilung des Gasstromes auf die Längsseite der Verkokungskammer.

Bei den Öfen von Brunck und Collin geschieht die Verteilung durch an der Vorder- und Hinterseite der Ofenkammer übereinander angeordnete Rohre, die in entsprechend abgestufte Verteilungskanäle unterhalb der Vertikalzüge münden, während von Bauer bei seinen Öfen mit Horizontalzügen eine Verteilung des Gases durch entsprechende Aussparung der Bindekanäle vornimmt. Eine ökonomische und gleichmäßige Verteilung der Wärmemengen im wahren Sinne des Wortes gelang Dr. Otto in Dahlhausen a. d. Ruhr mit seinem im Jahre 1896 auf den Markt gekommenen Unterbrennerofen.

Die Ottoschen Unterbrenneröfen, bei denen die Verteilung der Gase auf die ganze Längsseite der Kammer durch von unten in die Heizkammer eingeführte regulierbare Bunsenbrenner erfolgt, wurden bis zum Jahre 1905 nur für Abhitze gebaut, d. h. die bei der Verbrennung entstehenden überschüssigen Gasmengen wurden zur Erzeugung von Dampf unter die Kessel geleitet. Um keine großen Verluste der Abhitze durch Strahlung zu erhalten, muß die Kesselanlage zweckmäßig in unmittelbarer Nähe der Ofengruppe angelegt werden. Die inzwischen eingetretene und immer stärker werdende Nachfrage für Gas zu Kraft- und Beleuchtungszwecken, sowie die öfter Schwierigkeiten bereitende

Platzfrage zur Unterbringung der Kesselanlage in unmittelbarer Nähe der Öfen ließen den Wunsch laut werden, die überschüssige Wärmeenergie aus Koksöfen in Form von Gas zu gewinnen. Dies gab Heinrich Koppers in Essen Veranlassung, einen Ofen zu konstruieren, bei dem es ihm neben gleichmäßiger Beheizung der Ofenkammer durch äußerst weitgehende und ökonomische Verteilung der Gasmengen gelang, durch vorteilhafte Regenerierung der Abhitze einen ausgiebigen Gasüberschuß zu erzielen. Die Koppersöfen stellen somit eine Weiterentwicklung der Ottoschen Unterbrenneröfen dar, indem hier jeder vertikale Heizzug, im ganzen 30—32, eine besondere Gaszuführung erhält, welche von oben her zugänglich ist. Dadurch daß ferner jeder Heizzug mit einem verstellbaren Schieber versehen ist, kann die Verbrennung eines jeden Heizzuges reguliert und damit eine äußerst gleichmäßige Beheizung der Ofenwand erreicht werden. Während bei den ersten Regenerativöfen die Wärmespeicher nach der Hoffmannschen Konstruktion am Ende der Kammer und in der Längsrichtung der Ofengruppe angebracht waren, hat Koppers bei den neueren Öfen den ganzen Raum unterhalb der Ofenkammer zur Regenerierung der Abhitze ausgenutzt.

Durch die geschaffenen Neuerungen in der Beheizung der Koksöfen ist, abgesehen von dem wirtschaftlichen Erfolge in der besseren Ausnutzung der Heizgase, die Leistungsfähigkeit der Öfen gegen früher um ein Beträchtliches erhöht worden. Während bei den Öfen älteren Systems mit meist niedrigerem Ofenbesatz die Garungszeiten 48—50 Stdn. und darüber betrugen, sind dieselben bei den neueren Öfen mit einem Kohlenbesatz von 8,5 bis 10 t auf 32 und 36 Stunden zurückgegangen. Bei den leicht backenden Kohlen im Westen sind sogar Öfen mit 25—28 Stunden Garungszeit keine Seltenheit mehr. Hierbei ist die wirtschaftliche Ausnutzung der Heizgase derartig, daß je nach dem Gasgehalt der Kohlen bis 50% der gesamten Wärmemengen als Überschuß für andere Zwecke verwertet werden können. Auch die Qualität des Kokes hinsichtlich seiner Verwendbarkeit für hüttentechnische Zwecke hat sich erheblich verbessert, und die anfängliche Abneigung verschiedener Hüttenleute gegen Koks aus Destillationsöfen ist längst einer besseren Überzeugung gewichen.

M. H.! Ich muß jetzt absehen von den Neuerungen in den Ofenarmaturen, ich muß absehen von den Verbesserungen in den Stampfeinrichtungen, die bei wenig backenden Kohlen zur Verbesserung des Kokes durch vorheriges Stampfen der Kohlen erforderlich sind. Ich kann auch nicht auf die namentlich im niederschlesischen Revier ausgedehnten Herstellungseinrichtungen von Sortimentkoks für Beheizungszwecke eingehen, ich werde mich vielmehr zu dem auch für Sie interessanten Teil der Ammoniak- und Benzolgewinnung wenden.

Das Ammoniak wird entweder direkt durch Einleiten der NH_3 -haltigen Destillationsgase in Schwefelsäure oder indirekt durch voraufgehendes Waschen des Destillationsgases mit Wasser und Abtreiben dieses ammoniakhaltigen Wassers auf Destillierapparaten gewonnen. Zur Sättigung des Ammoniaks dienen Sättigungskästen, die entweder periodisch oder kontinuierlich betrieben werden. Bei

geschlossen. Hierdurch ist die Salzbildung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur möglich, wodurch infolge der bei niedriger Temperatur höheren Affinität des Ammoniaks zur Schwefelsäure eine vollkommene Bindung ohne jeglichen Verlust durch Zersetzung gesichert ist.

Der Sättigungsapparat besteht aus einem gußeisernen, innen verbleiten Behälter von 3250 mm Durchmesser und 3000 mm Höhe, der aus dem Deckel, dem mittleren Flanschenstück und dem trichterförmigen Boden zusammengesetzt ist. Das Gas verteilt sich auf zwei innerhalb des Bades liegende Bleirohre, welche schlitzzartige Öffnungen besitzen, aus denen das Gas in das Schwefelsäurebad von 30—32° Bé. austritt. Das Salz sammelt sich am Boden des Apparates und wird durch Heben mittels eines mit komprimierter Luft betriebenen Ejektors in derselben Weise, wie vorhin beschrieben, weiterbehandelt. Das bei der Verköhlung des Gases sich mit dem Teer abscheidende Ammoniakwasserkondensat, welches zum größten Teile fixe Ammoniaksalze enthält, wird auf einem Abtreibeapparat abdestilliert und das frei gewordene Ammoniak den von den Öfen kommenden Destillationsgasen wieder zugeführt, um mit diesen in den Sättigungsapparat zu gelangen.

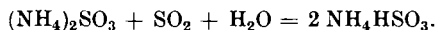
Die Vorteile des direkten Sulfatgewinnungsverfahrens liegen, neben der Ersparnis des Anlagekapitals für die Wascher, in der Erzielung niedriger Selbstkosten durch Ersparnisse von Wasser, sowie des zum Abtreiben des Wassers notwendigen Dampfes, ferner durch die Verringerung des Arbeitspersonals, und weiter durch Erreichung eines höheren Ammoniakausbringens. Während bei dem indirekten Verfahren die Gewinnung des Ammoniaks durch Auswaschen namentlich in warmen Jahreszeiten nie ohne Verluste vor sich geht und ferner infolge Überhitzung des Säurebades Ammoniakverluste durch Zersetzung entstehen konnten, scheidet das direkte Verfahren nach Koppers diese Möglichkeiten bei der Einleitung des Ammoniaks in ein Schwefelsäurebad von 40° vollkommen aus. Das Salzausbringen auf einer Kokerei Niederschlesiens ist nach Einführung des direkten Verfahrens von Koppers, gegen das frühere alte Verfahren um 4,7% gestiegen, was bei einem Kohlendurchsatz dieser Anlage von 225 000 t pro Jahr einen erhöhten Nettogewinn von 18 000 M bedeutet, ohne die Betriebsersparnisse, die mit 15 000 M pro Jahr in Anrechnung zu bringen sind.

Nach dem Zentrifugieren, wofür sich die hängenden Zentrifugen mit Kugellagerung besonders gut bewährt haben, wird das Salz entweder in beheizten Trockentrommeln mit rotierenden Schaufelwendeln oder auf Darren getrocknet, in Kugel- oder Scheibenmühlen gemahlen und in diesem Zustande als Fertigprodukt in den Handel gebracht.

M. H.! Ich möchte jetzt noch kurz auf die Verfahren eingehen, die sich die Verwendung des im Gase vorhandenen Schwefels zur Bindung des Ammoniaks unter gänzlichem Fortfall fremder Schwefelsäure zur Aufgabe gesetzt haben.

Der Schwefel ist im Gase meistens in größerer Menge vorhanden, als zur Bindung des NH_3 erforderlich ist. — Bei dem ersten Verfahren von Burkheiser wird der im Gase vorhandene Schwefel in wechselweise betriebenen Apparaten von Eisen-

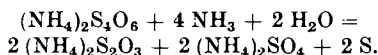
oxydhydratmassen absorbiert und durch Durchleiten von Luft zu schwefeliger Säure verbrannt. Die schwefligsauren Gase werden in einem Wascher mit Ammoniumsulfatlauge berieselt, wobei sich Bisulfid bildet:



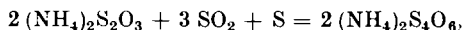
Diese Bisulfatlauge dient dann zur Adsorption des im Gase vorhandenen Ammoniaks unter Bildung von Ammoniumsulfid



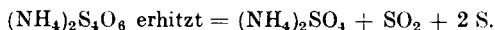
welches ausfällt und in der bekannten Weise mittels Ejektors gehoben und geschleudert wird, während die Mutterlauge wieder zur Bindung der schwefligen Säure verwendet wird. Das neutrale Ammoniumsulfid, welches stark alkalisch reagiert, gibt sowohl in wässriger Lösung als auch in festem Zustande Ammoniak ab, dessen Menge mit der Temperatur steigt und eine Folge der hohen Verdampfungstension der beiden Komponenten Ammoniak und schweflige Säure ist. Ein Teil des Sulfids wird bei dem Prozeß in Sulfat umgesetzt. Eine völlige Überführung in Sulfat durch nachherige Oxydation ist jedoch bisher nicht gelungen. Ein anderes Verfahren ist das von Walter Feld neuerdings ausgearbeitete und angewandte Polythionatverfahren, welches das Ammoniak in die beständige Verbindung des Ammoniumsulfats überführt. Das Verfahren besteht darin, daß Ammoniumpolythionat, Ammoniak und Schwefelwasserstoff auch bei höheren Temperaturen unter Bildung von Ammoniumsulfat, Ammoniumthiosulfat und Schwefel aufnimmt.



Das hierbei gebildete Ammoniumthiosulfat wird durch die aus der Verbrennung des abgeschiedenen Schwefels erzeugte schweflige Säure wieder in Polythionat übergeführt:



welches wieder den Kreislauf auf die Wascher antritt, bis nach einer gewissen Zeit der Gehalt an Ammoniumsalzen derartig zugenommen hat, daß das Abstoßen eines Teiles dieser Lauge vorgenommen werden kann. Die Lauge, welche Sulfat, Thionat und Polythionat enthält, wird mit schwefliger Säure behandelt, die Thionate in Polythionate übergeführt und letzere durch Erhitzen in Sulfate umgesetzt.



Die Ammoniumsulfatlauge wird eingedampft, und der abfiltrierte Schwefel dient zur Erzeugung von SO_2 für die vorhin erwähnte Umsetzung des Thiosulfats.

Wenn man bedenkt, daß von dem gesamten Stickstoff der Kohle nur ca ein Fünftel bei der Destillation in Ammoniak übergeführt wird, so liegen die Bestrebungen nahe, Mittel und Wege zu finden, die Ausbeute durch weitere Umsetzung von Stickstoff und Stickstoffverbindung in NH_3 zu erhöhen.

Hinsichtlich der Kohlenstickstoffverbindungen habe ich gefunden, daß dieselben auf katalytischem Wege schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in NH_3 und CO_2 umgesetzt werden, wenn man

sie bis ca. 300° auf eisenoxyd- oder eisenoxydulhaltige Massen einwirken läßt.

Den N-Gehalt der Pyridinsulfosäure konnte ich hierbei zu 54%, den des Albumins zu 50%, den des Blutlaugensalzes zu 73,7% und den des Berliner Blaus zu 62,3% in NH_3 überführen.

Durch Überleiten eines Kokereigas mit 40,4 g Gesamtcyan als HCN in 100 cbm erhielt ich in dem mittels Schwefelsäure von NH_3 befreiten Gase in einem Falle 47,6, im anderen Falle 32,7 g NH_3 in 100 cbm. Hiernach sind an der Umsetzung nicht allein der Cyanstickstoff, sondern auch andere Stickstoffverbindungen, Pyridine usw. beteiligt gewesen. Das Gas hatte beim Verlassen des Reaktionsrohres im Durchschnitt 75°, so daß pyrogene Zersetzungen der Kohlenwasserstoffe hierbei nicht zu befürchten sind.

Die Gewinnung der Benzolkohlenwasserstoffe, zu denen ich mich jetzt wenden will, geschieht heute allgemein durch Waschung der Gase mit Teeröl nach dem Gegenstromprinzip in hintereinander geschalteten Waschern von 15—18 m Höhe, welche wie bei den Ammoniakhordenwaschern mit Holzhorden ausgelegt sind. Für je 1000 cbm Gas nimmt man zweckmäßig eine Waschfläche von nicht unter 120 qm. Außer der Waschfläche ist auch auf die Zeitdauer Rücksicht zu nehmen, während welcher das Gas mit dem Öl in Rührung ist, d. h. auf den Rauminhalt, den die Waschfläche ausfüllt. Dieses Volumen soll zweckmäßig nicht unter 15 cbm pro 1000 qm Waschfläche betragen. Zwecks Erreichung einer guten Auswaschung muß man bestrebt sein, die Geschwindigkeit des Gases auf ein Minimum zu reduzieren, und sollte zu dem Zweck der Durchmesser der Wascher so gewählt werden, daß die Geschwindigkeit der Gase nicht über 0,75 m pro Sekunde beträgt. Das benzolhaltige Gas wird mit einem Teeröl gewaschen, das ein spez. Gew. von 1,05—1,06 hat und bei der Fraktion von 200—300° mindestens 70% übergehende Bestandteile besitzt. Das Öl hat die Eigenschaft, Benzol und seine Homologen zu absorbieren, und zwar um so eingehender, je größer die Verteilung, und je niedriger die Waschungstemperatur ist. Die Anreicherung des Öles erfolgt, wie bei der Ammoniakwaschung, in der Weise, daß das Öl durch fortwährendes Hochpumpen vom Schlußwascher zum Eingangswascher und von hier zum Behälter für gereinigtes Waschöl gelangt. Einen Nachteil dieses einfachen Absorptionsverfahrens bildet die bisweilen recht unvollkommene Absorption, die durch die chemische Beschaffenheit der Gase, sowie deren Temperatur in hohem Maße beeinflusst wird und nicht unbeträchtliche Verluste an Benzol im Gefolge haben kann. Bei der steigenden Nachfrage für Benzol ist es daher nicht ausgeschlossen, daß die künstliche Kühlung zwecks vollkommener Gewinnung wieder zu seinem Rechte gelangt.

Der Abtrieb der vom Waschöl absorbierten Benzolkohlenwasserstoffe geschieht kontinuierlich, wobei man sich eine möglichst innige Ausnutzung der Wärme zur Aufgabe gemacht hat. Als Wärmeaustauscher haben sich die aus dünnem Gußeisen hergestellten und gegen NH_3 und H_2S -Dämpfe unempfindlichen Apparate, System Henneberg, gut bewährt. Der Wärmeaustausch wird bei diesen Apparaten derartig bewerkstelligt, daß durch

ein Element das kalte abzutreibende Öl geführt wird, während durch das jedesmal darüber liegende Element das heiße abgetriebene Öl kursiert. Von diesem Wärmeaustauscher gelangt das Öl in einen zweiten Apparat, bei dem in gleicher Weise ein Wärmeaustausch der heißen abgetriebenen Benzoldämpfe vorgenommen werden kann. Durch diese Anordnung kann eine Vorwärmung des Öles auf 80° erreicht werden.

Die neueren Benzolabtreiber bestehen aus Kolonnenapparaten, die durch einen Überlauf miteinander verbunden und zur Vermeidung von Wärmeausstrahlungen isoliert sind.

Das angereicherte Öl tritt in der untersten Kammer des linksstehenden Kolonnenapparates ein, wo in jeder Kammer durch dort angebrachte, geschlossene Dampfheizkörper das Benzol abgetrieben wird. Während die Benzoldämpfe durch den oberen Teil der Kolonne abgeführt werden, fließen die höhersiedenden Produkte mit dem Öl durch den Überlauf nach dem zweiten, tieferstehenden Apparat und verteilen sich über langgestreckte, unten ausgezackte, mit Zwangsführung versehene Hauben, unter denen von unten her direkter Dampf entgegenströmt. In der untersten Kammer ist außerdem noch eine Auskochung durch geschlossene Heizkörper vorgesehen. Diese Konstruktion liefert bei verhältnismäßig hoher Leistung von 10 cbm Abtrieb pro Stunde und darüber ein Leichtöl von 10—15% Rückstand über 180°.

Sehr wichtig beim Abtrieb des Leichtöls ist die Verwendung trockenen, am besten überhitzten Dampfes, da sich bei nassem Dampf leicht Ölemulsionen bilden können, die das Wasser auch nach längerem Stehen nicht von sich geben und eine unvollständige Auswaschung des Benzols bewirken. Der Dampfverbrauch pro Tonne Leichtöl beträgt bei Anwendung überhitzten Dampfes rund 3,0 t.

Das gewonnene Leichtöl, welches einen Gehalt von 55—60% Benzol C_6H_6 (bis 100°) etwa 11% Toluol C_7H_8 (von 100—120°) etwa 9% Xylol C_8H_{10} (von 120—150°) etwa 6% Solventnaphtha C_9H_{12} (von 150 bis 180°) (Cumol pp.)

und 10—20% Rückstand über 180° hat, wird in Destillierblasen weiter fraktioniert, die man zur Anpassung eines möglichst kontinuierlichen Betriebes mit einem Inhalt von 40—50 cbm versieht.

Die eigentliche Blase besteht aus einem schmiedeeisernen Kessel mit Sicherheitsventil und Flüssigkeitsstandrohr, der zum Abtrieb der Leichtöle im Innern schlangenwindungenartig angeordnete Heizkörper, sowie eine Brause für direkten Dampfzusatz trägt. Der Dephlegmieraufsatz ist aus mehreren Elementen zusammengesetzt, von denen jedes wie beim Leichtölabbtreibeapparat gezackte Hauben trägt, unter die die abgetriebenen Produkte sich durcharbeiten müssen. Die bei der jeweilig angewendeten Fraktionstemperatur höher siedenden Produkte schlagen sich in den Aufsätzen nieder und fließen durch Überläufe von einem zum anderen Element, wobei die Überläufe zweckmäßig so gelegt werden, daß das Kondensat zwecks innigen Abtriebes seinen Weg über die Hauben nehmen muß. Die Fraktion des Leichtöls wird meistens bis 180° durchgeführt unter Anwendung direkten Dampfes

von 150° ab. Der in der Blase nach der Fraktionierung der Leichtöle verbleibende Rückstand, das sog. Rückstandöl, wird in schmiedeeiserne Kühlpfannen abgelassen, um das gelöste Naphthalin durch Kühlung auszuscheiden, welches in Zentrifugen zwecks Gewinnung des absorbierten Öles geschleudert und als Rohnaphtalin verkauft wird. Das nach der Auskrystallisierung des Naphthalins in besondere Behälter geführte Öl wird als Waschöl den Leichtölanlagen wieder zugestellt. Die bei der Fraktionierung gewonnenen Produkte: Benzol, Toluol, Xylol und Naphtalith gehen als 90%ige Rohprodukte in den Handel.

Der größte Teil der Produkte wird zur Entfernung der Pyridinbasen und der bromaddierenden Kohlenwasserstoffverbindungen Hexen und Homologen, Cyclopentadien, Di- und Tetrahydrobenzol usw. mit konz. Schwefelsäure von 66° Bé. gewaschen, wobei das Pyridin in Pyridinsulfosäure $C_5H_4N(SO_3H)$ und die ungesättigten bromaddierenden Körper teils in Schwefelsäureester, teils in polymerisierte oder kondensierte dickflüssige und harzartige Verbindungen übergehen, die mit der Schwefelsäure und den Schwässern entfernt, oder bei der nachfolgenden Destillation im Blasenrückstand gewonnen werden. Nach der Behandlung mit Schwefelsäure werden die Produkte bis zur neutralen Reaktion mit Natronlauge von 1,03 spez. Gew., oder mit einer Kalkmilchlösung von 160—180 kg auf 1 cbm Wasser gewaschen. Die Neutralisation mit Kalkmilch hat gegenüber Kalilauge bei gleichem Erfolge den Vorteil eines fünf- bis sechsfach niedrigeren Kostenaufwandes. Der Reinigungsprozeß vollzieht sich in gußeisernen Wäschern, von meist 10 t Fassungsraum und mechanischem Rührwerk. Dem Boden des Waschers gibt man zweckmäßig schwache Konizität, um tote, am Boden des Waschers nicht in Aktion tretende Stellen angesammelter Schwefelsäure beim Mischen zu vermeiden. Der Säureverbrauch stellt sich in derartigen Wäschern beim Benzol und Toluol auf ca. 7%, während er bei Solventnaphtal 10—12% beträgt. Die durch den Waschprozeß verunreinigte Säure wird zweckmäßig in Bleikästen mit Dampf ausgekocht und nach Entfernung der teerartig abgeschiedenen Stoffe an die Schwefelsäurefabriken zurückgegeben, während die alkalischen schwefel- und phenolhaltigen Waschwässer zweckmäßig auf brennende Halden geführt und dort vernichtet werden. Eine Unschädlichmachung dieser penetrant riechenden Abwässer geschieht auch vorteilhaft durch Einleiten derselben in die kalkhaltigen Abwässer der Ammoniakfabriken, wobei sich die übelriechenden Stoffe mit dem suspendierten Kalk in den Klärteichen niederschlagen.

Das Benzol und Toluol findet außer in Farben- und Sprengstofffabriken, zum Antrieb von stationären Motoren, Automobilen usw., sowie zu Beleuchtungszwecken Verwendung, während die übrigen Produkte zum größten Teil nach Frankreich in die Gummifabriken, Wäschereien usw. wandern und auch als Terpentinölersatz Absatz finden. Zur Erniedrigung des Gefrierpunktes erhält das Benzol für außenlaufende Motoren im Winter einen Zusatz von 10% Toluol.

Über die Verwendung des Benzols für Motorzwecke ist verschiedentlich berichtet worden. Ich

möchte Sie hier auf ein anderes Verwendungsgebiet des Benzols für Beleuchtungszwecke aufmerksam machen.

Die Fernholzlichtgesellschaft in Schenkendorf bei Königswusterhausen liefert Lampen bis zu 3000 Kerzenstärken. Die Vergasung des Benzols geschieht unter Luftdruck von 2—3 Atm.; was durch eine Zentralstelle oder für jede Lampe besonders vorgenommen werden kann. Auch reines Toluol, welches bei starker Kälte den Vorzug hat, nicht zu gefrieren, kann für diese Zwecke, wie Versuche gezeigt haben, anstandslos verwendet werden. Das vergaste Benzolgemisch wird durch ein biegsames Kupferrohr der hochhängenden Lampe zugeführt und strömt aus einer feinen Öffnung in den hängenden Brenner aus, gleichzeitig von außen vorgewärmte Verbrennungsluft ansaugend. Durch die erzielte hohe Verbrennungswärme (1 kg Benzoldampf liefert 10 200 Cal.) wird ein hängender Glühstrumpf in starken Leuchten gebracht, der gegen Witterungseinflüsse von außen durch eine Glocke geschützt ist. Der Brenner kann mittels komprimierter Luft von unten aus reguliert werden. Die Lampe verbraucht bei 1500 Kerzenstärken pro Stunde 0,4 kg Benzol, das ist bei einem Preise von 20 M pro 100 kg Benzol = 5,3 Pf pro 1000 Kerzenstunden, die in elektrischer Energie ungefähr ebensoviel Watt entsprechen. Die Lampen eignen sich besonders zur Beleuchtung von Bahnhöfen, Fabrikhöfen, Werkstätten usw.

Eine wichtige Errungenschaft haben die Kokerien in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Gasverwertung durch Abgabe von Leucht-, Heiz- und Kraftgas für Städte, Ortschaften, sowie industrielle Unternehmungen zu verzeichnen. — Die Verteilung der Wärmemenge bei einem modernen Koksofenbetrieb ist aus einer von mir aufgenommenen graphisch dargestellten Wärmebilanz, Tabelle I, ersichtlich. Der Gasüberschuß einer Koksofenanlage beträgt je nach dem Gasgehalt der Kohle bis 50%. Der hohe Heizwert des Kokereigases hat heute der Hüttenindustrie Veranlassung gegeben, das gesamte Gas aus den Hüttenkokerien zu Schmelzzwecken in Martinbetrieben usw. zu verwenden und die Koksofen durch entsprechende Vergrößerung der Düsenquerschnitte mit dem weniger heizkräftigen Hochofengase oder mit Generatorgas zu beheizen. Auf demselben Prinzip beruhen die Öfen, welche das ganze produzierte Gas für Leucht- und Heizzwecke abgeben, wie die Leuchtgaskokerien der Städte Innsbruck und Wien. Es sind dies die ersten Gasanstalten, welche zur Herstellung ihres Leuchtgases mit Erfolg horizontale Koksofen angewendet haben, und denen sich neuerdings Berlin und Budapest würdig anreihen. Ein schöner Sieg der Kokertechnik auch auf diesem Gebiete.

Die Herstellung des Leuchtgases bei den Kokerien für Ferngasversorgung usw. geschieht durch getrennte Absaugung des Gases aus bestimmten Vergasungsperioden. Der Heizwert eines Destillationsgases während der Vergasung ist aus der Heizkurve (s. Tabelle II) eines alle Stunden entnommenen und untersuchten Rohgases einer Kokerie ersichtlich. Das Gas hat hier in der dritten Vergasungsstunde seinen höchsten Heizwert von 6250 Cal. und liefert bis zur 28. Stunde ein Leuchtgas mit

einem durchschnittlichen Heizwert von 5500 Cal. Die Zusammensetzung dieses Gases während der Destillation ist aus der Tabelle III, und der Verlauf ebenso aus der graphischen Darstellung ersichtlich. — Das spezifische Gewicht ist zu Anfang infolge des höheren Gehaltes an Kohlenwasserstoffen hoch und fällt bei steigender Temperatur der Kammer infolge pyrogener Zersetzung der Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Wasserstoff, um dann nach Schluß der Vergasung durch zunehmenden Gehalt an Stickstoff wieder zu steigen.

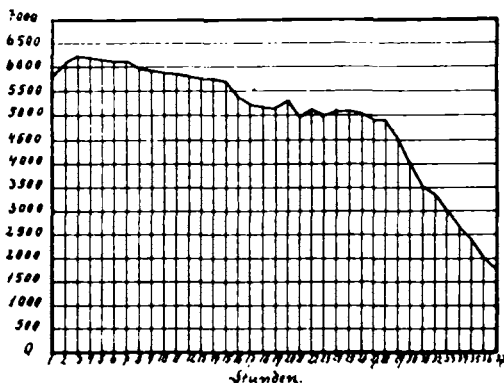


Tabelle II.

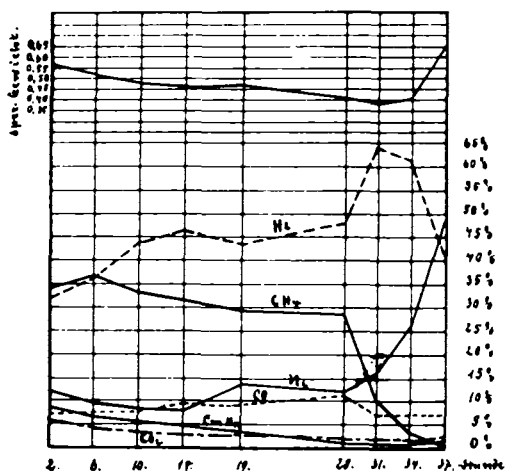


Tabelle III.

Die Gewinnung des hochwertigen Gases geschieht durch Anbringung einer zweiten Vorlage mit besonderer Kondensation. Das Gas aus der Leuchtgasvorlage wird in der üblichen Weise durch Kühlung und Waschung von Teer und Ammoniak befreit, passiert hinter den Saugern einen rotierenden Naphthalinwascher, um dann durch eine Entschwefelungsanlage gereinigt in den Gasometer und von da in das Stadtröhrennetz oder durch eine Druckpumpe zu den ferner liegenden Ortschaften befördert zu werden. Für die Ferndruckleitung werden gut asphaltierte Mannesmannmuffenrohre oder spiralgeschweißte schmiedeeiserne Muffenrohre von 10—12 m Länge verwendet, welche neben der üblichen Bleidichtung eine mittels loser Flanschen anziehbare Außendichtung von Gummi erhalten und wegen der auf diese Weise hergestellten Be-

wegungsmöglichkeit der Muffen namentlich in grubenunsicherem Gelände eine große Sicherheit gegen Bruch und Undichtigkeit gewährleisten. Die in dieser Ausführung von der Gewerkschaft „Deutscher Kaiser“ in Hamborn über Mülheim, Kettwig nach Barmen gelegte Ferngasleitung von 500 und 400 mm lichter Weite, hat eine Gesamtlänge von 47 km. Die Leitung ist für eine Tagesabgabe von rund 200 000 cbm Gas bestimmt, wobei ein Gegen- druck am Kompressor von 10 m Wassersäule und ein Kraftverbrauch von 250 PS. erwartet wird. Ein anderes Verfahren zur besseren Verwertung der überschüssigen Gase, welches neuerdings in der Nürnberger Versuchsanlage der Deutschen Stickstoffindustrie weiter erprobt wird, beruht darauf, mit Hilfe der billigen Energie des überschüssigen Kokereigases den Stickstoff der Luft in Salpetersäure überzuführen.

M. H.! Die Tatsache, daß sich bei der Explosion eines Gasluftgemisches Stickstoffoxyde bilden, hat Prof. H ä u ß e r in der Weise technisch zu ver- werten gesucht, daß er in Stahlbomben von 100 bis 300 l Inhalt ein Gasluftgemisch unter Zusatz von reinem Sauerstoff bei einem Überdruck von ca. 3 Atm. zur Explosion bringt, wobei die gebil- deten Stickstoffoxyde in der bekannten Weise auf Oxydations- und Berieselungstürmen in Salpetersäure übergeführt werden. Die Ausbeute an Salpeter- säure steigt mit der Höhe der angewendeten Kom- pression, sowie der Temperatur der vorgewärmten Verbrennungsluft. Man hat auf 1 cbm Gas von rund 4300 Cal. unter Zusatz von 33% Sauerstoff eine Ausbeute bis zu 130 g HNO₃ erlangt, deren Menge man bei Steigerung der Kompression auf 4 und 5 Atm., sowie einer Vorwärmung der Luft auf 300° bis auf 200 g HNO₃ zu erhöhen gedenkt, woraus sich nach D o b b e l s t e i n eine Verwertung des Gases von rund 2,5 bis 3 Pf pro Kubikmeter be- rechnet.

Um eine Vorstellung von den überschüssigen Gasmengen unserer deutschen Destillationskoke- reien zu gewinnen, sei erwähnt, daß die Produktion dieser Gasmengen mit 2000 Mill. Kubikmeter pro Jahr nicht zu hoch eingeschätzt ist. Die Verwer- tung dieser verhältnismäßig billig abgebbaren Energie für Versorgung von Städten, industriellen Unter- nehmungen usw. ist daher von volkswirtschaft- lichen Standpunkte aus, sehr zu begrüßen.

M. H.! Die Entwicklung der Destillationskoke- reien Deutschlands geht zahlenmäßig aus folgenden Produktionsziffern der Jahre 1900 und 1910 hervor.

	Koks	Teer	Ammoni- umsulfat	Benzol
1900	12 957 000	210 000	80 000	25000
1910	23 600 000	786 000	350 000	70000

Die Nachfrage für Nebenprodukte ist weiter im Steigen begriffen. Das Ammoniumsulfat, dessen Produktion im letzten Dezennium über das Vier- fache gestiegen ist, wird von der Landwirtschaft in fortwährend wachsender Menge konsumiert, und auch für Teer werden immer neue Verwendungs- gebiete erschlossen.

Ebenso hat der Bedarf an Benzol in den letzten Jahren durch die steigende Nachfrage für Motor-

zwecke eine erhebliche Zunahme erfahren, wozu die Herabsetzung der Frachtsätze für Benzole von Spezialtarif I auf III fördernd beigetragen hat.
[A. 120.]

Über Erzeugnisse der keramischen Industrie, insbesondere über Porzellan und Steingut.

Von Professor Dr. C. KIPPENBERGER.

Autoreferat nach einem Vortrage, gehalten vor dem Rheinischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker am 15. Mai 1912 in Bonn¹⁾.

(Eingeg. 20./5. 1912.)

Während „Glas“ als ein homogenes Gemenge verschiedener Silicate in „molekularer Doppelverbindung“ und unkrystallisiert bezeichnet werden kann (nur „entglastes“ Glas ist stellenweise krystallinisch), bilden die Produkte der keramischen Industrie im engeren Sinne — darunter Porzellan und Steingut — ein teilweise mechanisches, teilweise molekulares Gemenge von Silicaten mit teilweise krystallinischer Struktur.

Die tonführende Grundstoffmischung der keramischen Erzeugnisse ist nämlich entweder so gebrannt, daß sie

a) nur erhärtet, ohne dabei das innere Gefüge wesentlich zu ändern — viele Tonwaren, insbesondere poröse Tonwaren — oder so, daß

b) ein gewisser Grad der Schmelzung und Verschmelzung eintritt, unter deren Einfluß „Fritten“ und ev. unter teilweise Krystallinischwerden ein „Zusammensintern“ die Folge ist — steinige Tonwaren, insbesondere Porzellan und Steinzeug —, oder

c) es nimmt die Schmelzung in dem Maße zu, daß die Masse breiartig wird; es entsteht eine an opakes Glas erinnernde Masse — künstliches Weichporzellan, französisches Porzellan, Frittenporzellan —, oder endlich

d) es bildet sich unter Zersetzung von Bestandteilen des Gemenges und unter Entweichen von Gasen eine poröse Schlacke: gewisse Bausteine, Mühlsteine, künstlicher Bimsstein u. a. m.

Eine jede Tonware, also sowohl die durch Brand nur erhärtete, wie die dadurch gefrittete Ware, kann eine weitere Modifikation erhalten, je nachdem sie einen Überzug, einen tonigen Beguß (engobe) oder einen glasartigen Überzug, Glasur, bekommt, welch letztere entweder durchsichtig die Grundmasse in ihrer eigentümlichen Farbe durchblicken läßt oder undurchsichtig nur die Farbe der Glasur zeigt.

Zu den porösen Tonwaren sind insbesondere zu zählen: Ziegel, Blumentöpfe, Tonpfeifen, gewisse Schmelztiegel, Drainageröhren, Terrakotten in den verschiedensten Verwendungsformen, feuerfeste Steine, gewöhnliche Töpferwaren, ordinäre Fayence, Steingut, feine Fayence, Majolika.

¹⁾ Der Vortrag wurde durch eine Besichtigung der Steingutfabrik und Kunsttöpferei Franz. Ant. Mehlem (Inhaber: Geh. Kommerzienrat Franz Guilleaume) zu Bonn ergänzt.

Zu den dichten Tonwaren (Steinwaren mit geflossenen Scherben) gehören vornehmlich: Verblendziegel, gebrannte Dachziegel, Pflasterziegel, Steinzeug, Wedgwood-Porzellan, und zwar hartes Feldspatporzellan, wie fast sämtlicher kontinentaler Fabriken, oder auch weiches Knochenporzellan der englischen Fabriken.

„Wedgwood“ des 18. Jahrhunderts ist die vom Engländer Wedgwood hergestellte „Earthenware“, welche dem mit Henri deux bezeichneten französischen Steingut des 16. Jahrhunderts folgte. Heute ist Wedgwoodware in England wie in Deutschland unter Verbesserung der Herstellungsart zum guten „Steinzeug“ geworden.

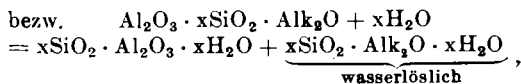
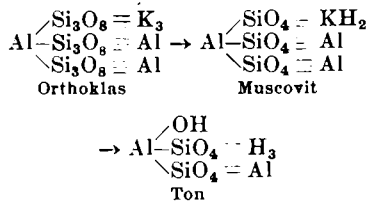
Das französische Weichporzellan — Frittenporzellan — enthält nur wenig Ton; es ist in Hauptsache ein Alkalikalkglas. —

Käufliches Biskuitporzellan ist wohl weder als dichte, noch als poröse Ware zu bezeichnen; es bildet den Übergang vom porösen zum dichten Scherben. Überhaupt ist eine scharfe Grenze nicht immer zu ziehen. Beispielsweise werden Terrakotten hier und da mit Feldspat gefrittet; ihre Masse wird dadurch wetterbeständig. Andererseits gibt es Erzeugnisse, die als poröse Waren geradezu typisch sind, wie die Drainageröhren, die bekanntlich zur Boden- und Baugrundentwässerung dienen und die feuerfesten künstlichen Steine, deren Porosität den Ausgleich der Temperaturdifferenzen, auch das schlechte Wärmeleitungsvermögen bedingt. Die Wertbestimmung solcher feuerfester Steine stützt sich aber nicht allein hierauf; es kommt vielmehr auch die Widerstandsfähigkeit gegenüber alkalischer Flugasche, in der Metallindustrie auch die Widerstandsfähigkeit gegenüber Metalloxyden in Frage.

„Hydrokerame“, Alcaraza des Südens sind stets unglasierte, in Ägypten zumeist nur aus Nilschlamm geformte, ganz schwach gebrannte Tonflaschen, deren Wasserfüllung durch die Verdunstung der durchsickernden Feuchtigkeit gekühlt wird.

Der eigentliche Grundstoff, aus dem die Erzeugnisse der keramischen Industrie hergestellt werden, ist Aluminiumhydrosilicat, d. i. Ton in wechselnden Qualitätsverhältnissen.

Da nämlich Ton mit ziemlicher Sicherheit als ein Zersetzungsprodukt der Kali- und Natronfeldspate (Leucit, Albit, Orthoklas) oder der Glimmerarten bezeichnet werden kann:



so ist der natürlich vorkommende Ton mehr oder weniger von wasserlöslichen Alkalisilicaten, nicht aber von unlöslichem Quarz ausgewaschen, auch gelegentlich mehr oder weniger von aus Alkalipoly-silicat durch Hydrolyse abgeschiedener, unter be-