

Phenolgewinnung aus den Gaswässern der Kokereien.

Von Oberingenieur PAUL HOENING, Karnap bei Essen.

(Eingeg. 29. Januar 1929.)

Die Vorarbeiten zur Gewinnung der Phenole aus den Gaswässern der Kokereien eines großen Teils des Ruhrkohlenbezirks — nämlich des Emschergebietes — sind zu einem gewissen Abschluß gekommen; es erscheint darum angebracht, einem größeren Kreise der Chemiker einen Überblick über den heutigen Stand der Dinge zu geben, dies um so mehr, als die Folgen der bevorstehenden allgemeinen Durchführung der Entphenolung der Kokereiwässer im obengenannten Gebiet sich auch auf weitere Kreise der chemischen Industrie auswirken werden, denn die Menge der Phenole, die in Deutschland jährlich auf den Markt kommt, und die zurzeit etwa 11 000 t beträgt, wird um 5000—6000 t erhöht werden. Gleichzeitig mit den Phenolen können auch ganz erhebliche Mengen Pyridine gewonnen werden, vorausgesetzt, daß für diese eine Absatzmöglichkeit besteht. Also auch die Aufgabe, neue Verwendungsmöglichkeiten für Pyridine zu finden, gewinnt ein Interesse. Wenn der Aufsatz weiterhin dazu anregen würde, unsere Erfahrungen zu ergänzen und gegebenenfalls Verbesserungsvorschläge zu machen zur Gewinnung der Phenole aus diesen Wässern, so würde das natürlich besonders begrüßt werden.

Vorausgeschickt sei, daß nicht die Absicht, neue Phenolquellen zu erschließen, den Anstoß zur Aufrollung der ganzen Fragen gegeben hat. Vielmehr stellte sich die Notwendigkeit heraus, die Phenole, die aus den Kondensaten und Waschwässern der Kokereien in deren Abwässer und weiterhin in die Flußläufe gelangten, aus diesen zu entfernen, da sie zu einer Schädigung des Fischbestandes der Flüsse führten. Mit dem umfangreichen Ausbau der Kokereien in den letzten Jahren erlangte diese Frage erhöhte Bedeutung und wurde vor allem brennend für das Emschergebiet, da hier eine große Zahl von Kokereien dicht gedrängt zusammenliegen, die alle ihre Abwässer der Emscher zuführen, von wo sie in den Rhein gelangen. Seitens der Rheinischerei wurden daher die ersten Klagen laut über Schädigungen des Fischbestandes durch die Kokereiphenole. So erklärt es sich, daß die Emscher-genossenschaft hier die Initiative ergriff und Verfahren zur Beseitigung der Unzuträglichkeiten suchte. Sie stellte erhebliche Mittel bereit, erwarb für den Ruhrbezirk die vorliegenden einschlägigen Patente und bildete unter Hinzuziehung von Kokereisachverständigen einen besonderen Ausschuß zur Bearbeitung der Frage.

Erst das Bestreben, die Entfernung der Phenole aus den Kokereiwässern wirtschaftlich zu gestalten, um eine unproduktive Belastung der Kokereien nach Möglichkeit zu vermeiden, führte dazu, die Phenole zu gewinnen; wenn auch die Erzielung großer Überschüsse weder beabsichtigt noch erwartet war. Es war klar, daß Verfahren, die nur eine Vernichtung der Phenole ohne Verwertung anstrebten, wie beispielsweise das biologische Verfahren von Fowler, verbessert von Bach, das durch Bakterieneinwirkung eine so gut wie quantitative Entfernung der Phenole tatsächlich erreicht, für eine allgemeine Verwendung nicht in Frage kam.

Die Wirtschaftlichkeit der Phenolgewinnung aus den Kokereiwässern wird erschwert durch die geringe

Konzentration dieser Wässer an Phenolen. Der Phenolgehalt schwankt im Emschergebiet im allgemeinen zwischen 1 und 5 g/l Wasser und beträgt im Durchschnitt etwa 2—3 g. Die großen Mengen des zu verarbeitenden Wassers stehen also in einem Mißverhältnis zu dem geringen Anfall an Endprodukt. Man verzichtete von vornherein darauf, alle phenolhaltigen Wässer zu erfassen und auch die erfaßten Wässer quantitativ zu entphenolen. Das Ziel ist vielmehr, die Phenolmenge, die in den Rhein gelangt, so weit zu reduzieren, daß die Schädigungen in erträglichen Grenzen bleiben. Dies kann erreicht werden, wenn nur die Ammoniakwässer bis herunter zu einem Phenolgehalt von etwa 2 g/l entphenolt werden, und zwar bis auf etwa 0,6—0,8 g/l. Hier liegt auch, wenigstens bei Anwendung des Destillationsverfahrens (s. später), die Grenze der Wirtschaftlichkeit. Mit dieser Beschränkung werden etwa die Hälfte der im Emschergebiet überhaupt anfallenden Phenole, und zwar, wie eingangs angegeben, 5000—6000 t jährlich gewonnen. Die verschiedene Konzentration der Wässer ist in erster Linie zurückzuführen auf verschiedene Arbeitsweisen der Kokereien, vor allem darauf, ob das Ammoniak „direkt“ bzw. „halbdirekt“ oder „indirekt“ gewonnen wird. Im letzten Fall werden die an sich phenolreicheren Kondensate durch die Waschwässer verdünnt. Hier ist es vielfach möglich, die Entphenolung dadurch noch wirtschaftlich zu gestalten, daß die Kondensate von dem Waschwasser getrennt geführt und die Entphenolung auf die ersten beschränkt wird. Es lassen sich so unter ganz erheblicher Verminderung des zu verarbeitenden Wassers über 90% aller Phenole entfernen. Wenn diese Arbeitsweise nicht allgemein angewandt wird, so hat das in anderen betrieblichen Verhältnissen seinen Grund. Die Konzentration ist weiterhin abhängig von dem Wassergehalt der Kohle; je höher dieser, um so größer natürlich der Kondensatanfall und dementsprechend geringer die Phenolkonzentration. Aber auch die absolute, also auf die durchgesetzte Kohle bezogene Phenolmenge ist verschieden. Je älter und bitumenärmer die Kohle, um so geringer ist anscheinend durchweg der Phenolanfall. Noch andere Ursachen müssen gleichfalls eine Rolle spielen. Auf derselben Anlage, bei Durchsatz gleicher Kohle, treten auch häufig erhebliche Schwankungen auf im Phenolanfall. Möglicherweise spielt hier die Verkokungstemperatur eine Rolle in dem Sinn, daß bei heißem Ofengang, also verkürzter Garungszeit und erhöhtem Durchsatz, weniger Phenole entstehen. Es sei daran erinnert, daß bei der Kohlenschwelung, die bekanntlich bei Temperaturen von 500—600° vor sich geht, der Teer bis zu 40% aus Phenolen besteht. Im Mittel mag die Phenolmenge, bezogen auf trockene Kohle, etwa 0,05—0,08% betragen.

Im Verfolg ihres Zieles baute die Emscher-genossenschaft zunächst auf vier Anlagen des Bezirks, auf denen die Verhältnisse verhältnismäßig günstig lagen, betriebsmäßige Versuchsanlagen, um so Erfahrungen und Unterlagen zu sammeln für die endgültige Gestaltung des Verfahrens. Diese vier Anlagen arbeiten alle nach dem gleichen Prinzip; sie unterscheiden sich nur durch die Ausführungsform.

Dieses Prinzip (Verfahren Pott-Hilgenstock) ist folgendes: Die phenolhaltigen Ammoniakwässer werden mit einer Waschflüssigkeit, die ein möglichst großes Lösungsvermögen für Phenole hat, andererseits aber selbst möglichst wenig löslich in Wasser ist, in innige Berührung gebracht. Das Waschmittel nimmt die Phenole auf und scheidet sich von dem entphenolten Wasser auf Grund der verschiedenen spezifischen Gewichte. In erster Linie kommen für diese Zwecke Benzol und seine Homologen in Frage. Ihre spätere Trennung von den aufgenommenen Phenolen kann erfolgen durch Destillation, wobei die Phenole als Rückstand in der Blase zurückbleiben, oder durch Laugenbehandlung, durch welche die Phenole an Alkali, praktisch an Natron, chemisch gebunden werden. Die Phenolatlösung findet als solche Absatz. Welcher von beiden Arbeitsweisen der Vorzug gebühre, war lange zweifelhaft. Die Frage ist heute, wie diese Zeilen zeigen werden, zugunsten des Laugenverfahrens entschieden.

Von großer Bedeutung ist es, an welcher Stelle im Arbeitsgang die Entphenolung vorgenommen wird, und zwar aus zwei Gründen: Erstens muß vermieden werden, daß an Stelle der Phenole gewisse Mengen von Waschflüssigkeit in das Wasser gebracht werden, die die gleiche toxische Wirkung haben würden. Zweitens muß aus Gründen der Wirtschaftlichkeit die Möglichkeit bestehen, etwa mitgenommene Benzolanteile wiederzugewinnen. Aus diesen Gründen wird das Gaswasser, bevor es dem Ammoniakabtreiber zugeführt wird, gewaschen. Mitgenommenes Benzol, sei es in Lösung, sei es emulgiert, wird im Abtreiber mit dem Ammoniak ausgetrieben. Das Abwasser ist, wie viele Bestimmungen ergeben haben, frei von Benzol. Dieses sammelt sich vielmehr, falls auf konzentriertes Ammoniakwasser gearbeitet wird, in einem zweckmäßig zwischen Kühler und Lagerkessel eingeschalteten Zwischenbehälter auf dem Wasser an und kann ohne Schwierigkeit abgehoben werden. Falls Sulfat hergestellt wird, gelangt das Benzol mit den Sättigerdämpfen ins Gas und wird in den Benzolwaschern wieder mit ausgewaschen. Gegen die vielleicht nächstliegend erscheinende Entphenolung des Abwassers sprechen außer obigen Gründen dessen schlammige Beschaffenheit sowie der Umstand, daß hier die Phenole zum großen Teil chemisch an Kalk gebunden sind und sich daher durch Benzol nicht mehr lösen lassen. Noch ein Grund spricht für die Erfassung des

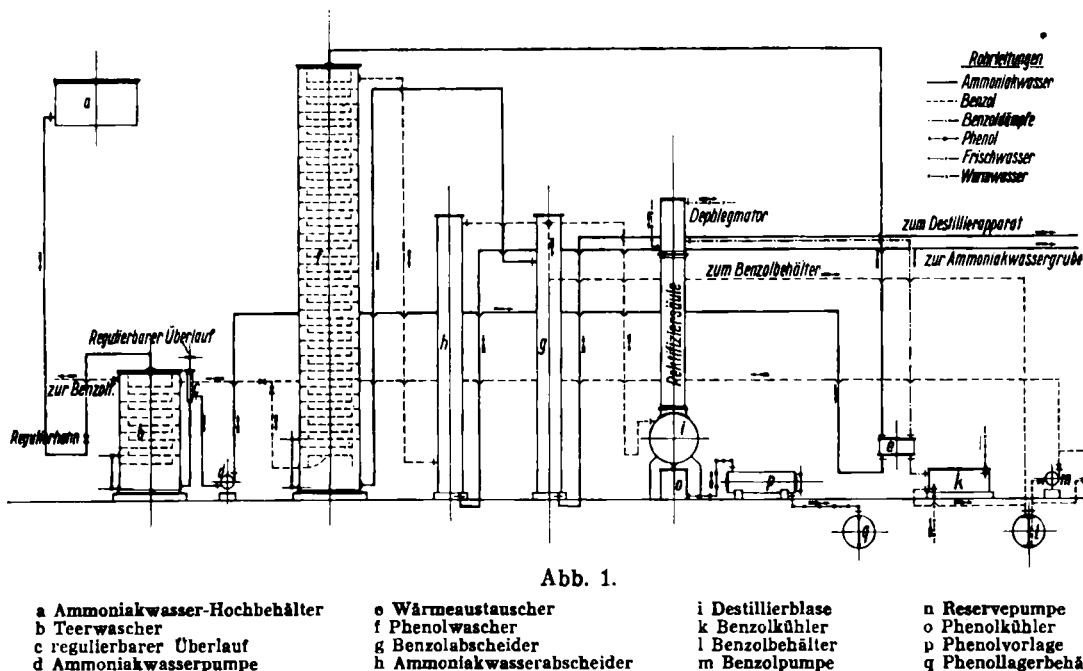
Wassers vor Austreibung des Ammoniaks. Durch das Benzol werden außer den Phenolen auch suspendierte Teeranteile aufgenommen, die sonst, wenigstens zu einem großen Teil, mit den Ammoniakabdämpfen in den Sättiger und weiter als Verunreinigung in das Salz gelangen. Tatsächlich ist festgestellt worden, daß das aus entphenoltem Wasser hergestellte Salz heller, lockerer und besser kristallisiert war als sonst.

Die vier erwähnten Studienanlagen stehen auf den Zechen „Dorstfeld II/III“ (Erbauer Bamag-Méguin), „König Ludwig“ (Still), „Jakobischächte“ (Bamag-Méguin unter beratender Mitwirkung von Dr. Raschig) und „Mathias Stinnes I/II“ (Heinr. Koppers). Sie unterscheiden sich im Prinzip durch die Art und Weise, auf welche die Mischung von Wasser und Benzol vorgenommen wird. Auf Zeche „Dorstfeld“ wird die Verteilung bewirkt durch gemeinsames Schleudern in Zentrifugalpumpen. Auf „König Ludwig“ sind mehrere zylindrische Waschtürme hintereinandergeschaltet, denen von oben, möglichst über den ganzen Querschnitt verteilt, das Wasser zugeleitet wird, während von unten Benzol durch eine Anzahl nach oben gerichteter Düsen entgegengespritzt wird. Die Flüssigkeiten, die im Gegenstrom zueinander geführt werden, durchdringen sich ohne weitere Verteilungsvorrichtungen. Auf den „Jakobischächten“ erfolgt Mischung und Waschung in einem 10 m hohen Waschturm, der mit Raschigringen gefüllt ist.

Apparatur und Arbeitsweise auf „Mathias Stinnes I/II“ sollen im folgenden etwas ausführlicher behandelt werden. Die Anlage ist seit Oktober 1926 ohne größere Unterbrechung in Betrieb. Sie wurde in der mannigfaltigsten Weise betrieben, und zwar als einzige Anlage auch nach dem Laugenverfahren, da es galt, möglichst umfassende Unterlagen zu erhalten zur vergleichenden Beurteilung beider Arbeitsweisen in betrieblicher und wirtschaftlicher Beziehung. Die Versuche wurden in reger Zusammenarbeit der Emscher-Genossenschaft, der Firma Heinr. Koppers und des Verfassers als Beauftragten der Zeche Mathias Stinnes ausgeführt. Die Betriebsergebnisse der anderen Anlagen sind übrigens ganz entsprechende, so daß diese sich, soweit das Destillationsverfahren in Betracht kommt, verallgemeinern lassen.

Abb. 1 gibt eine schematische Darstellung der Apparatur bei Anwendung der Destillation zur Trennung von

Phenolen und Benzol. Es sind zwei Wascher, ein niedriger (b) und ein hoher (f) vorgesehen, von denen der erste zur Vorreinigung des Wassers, also zur Entfernung von Teeranteilen dient. Eine derartige Vorreinigung, sei es auf diese, sei es auf eine andere Weise, z. B. durch Schwebefilter, empfiehlt sich, da andernfalls die in mehr oder weniger großer Menge immer vorhandenen teerigen Bestandteile mit in das Endprodukt, das „Roh-Phenolöl“, gelangen und dessen Wert beeinträchtigen. Um zu verhindern, daß schon hier Phenole



aus dem Wasser herausgelöst werden, wird das Benzol nicht kontinuierlich erneuert. In dem Wascher befindet sich vielmehr eine ruhende Benzolschicht, die vom Rohwasser auf seinem Weg vom Hochbehälter (a) durchdrungen wird. Aus dem gleichen Grund ist dieser Wascher verhältnismäßig klein. Tatsächlich stellt sich hier auch sehr bald ein Gleichgewichtszustand ein. Das entteerte Ammoniakwasser verläßt den Vorwascher durch einen regulierbaren Überlauf (c), der es gestattet, die Höhe der Benzolschicht nach Belieben zu verändern und auch das Benzol nach Anreicherung mit Teerstoffen ganz aus dem Wascher zu drücken, um es zwecks Regenerierung durch Destillation der Benzolfabrik zuzuführen. Das Wasser fließt einer Pumpe (d) zu, die es durch einen Erhitzer (e) auf den eigentlichen Phenolwascher (f) führt. In dem Erhitzer wird das Wasser auf 60–65° vorgewärmt. Dieser Temperaturbereich hat sich als der günstigste für die Waschwirkung erwiesen. Die Erwärmung kann durch Dampf, gegebenenfalls Abdampf erfolgen. Zweckmäßig kann sie auch, wie die Abbildung vorsieht, durch Wärmeaustausch mit den heißen Benzoldämpfen der Destillation bewirkt werden. Im Phenolwascher wird dem Wasser kontinuierlich Benzol von unten entgegengeführt. Das entphenolte Wasser verläßt den Wascher unten und passiert, bevor es zur weiteren Verarbeitung in die Ammoniakfabrik gelangt, einen Benzolscheider (g) zur Trennung von etwa mitgerissenen Benzolanteilen. Das mit Phenolen angereicherte Benzol tritt oben aus und läuft mit Gefälle durch einen Wasserabscheider (h) in die kontinuierlich betriebene Destillierblase (i), die mit indirektem Dampf betrieben wird. Eine hohe Dephlegmierkolonne und Rückflüskühler bewirken eine weitgehende Trennung von den Phenolen. Die Benzoldämpfe passieren den Wärmeaustauscher und werden in einem Wasserkühler (k) vollends verdichtet. Das Kondensat läuft in den Benzolbehälter (l), aus dem es die Pumpe (m) wieder in den Kreislauf führt. Der Blasenrückstand, das Rohphenol, fließt kontinuierlich von der Blase durch einen Kühler (o) in die Vorlage (p) und weiter in den Lagerbehälter (q).

Natürlich können auch statt eines hohen Waschers zwei niedrigere vorgesehen werden, die dann im Gegenstrom betrieben werden. Auf „Mathias Stinnes“, ist, da hier nicht genügend Höhe zur Verfügung stand, noch nachträglich ein zweiter Wascher eingebaut worden. Sie haben eine Gesamthöhe von je 6 m und eine Waschhöhe von 4 m. Der Durchmesser beträgt 0,90 m.

Charakteristisch für diese Anlage ist der Ausbau der Wäscher. Wie die Abbildung erkennen läßt, sind eine Anzahl Böden vorgesehen, die aber nicht den ganzen Querschnitt ausfüllen, sondern, gegeneinander versetzt, segmentartige Abschnitte haben. An dieser Seite ist ein Staurand angebracht. Die Böden sind siebartig durchlocht. Zahl und Weite der Löcher sind so gewählt, daß das von oben auftreffende Wasser nicht sofort durchfällt, sondern sich bis zu einer gewissen Höhe staut und dann, in eine entsprechende Zahl dünner Strahlen aufgeteilt, auf den nächsten Boden durchrieselt. Hier wiederholt sich der gleiche Vorgang, und so fort bis zum letzten Boden. Das unten eintretende Benzol nimmt seinen Weg um die Böden herum. Das Wasser rieselt also jedesmal durch eine fließende Benzolschicht, die sich zwischen zwei Böden befindet, durch. Diese Anordnung — nach dem Vorschlag des Oberingenieurs Kelting — hat sich, wie gezeigt werden wird, sehr gut bewährt. Die Befürchtung, daß sie sich nur engbegrenzter Belastung anpassen ließe, daß also bei geringerer Belastung das Wasser direkt in einem Strahl

durchfallen würde, während bei stärkerer Wasseraufgabe dieses über den Staurand überfließen würde, trifft nicht zu. Im vorliegenden Fall kann die Belastung zwischen 75 und 200 cbm in 24 Stunden variiert werden. Es ändert sich, wie nachstehende Tabelle zeigt, nur die Stauhöhe auf den einzelnen Böden.

Wassermenge in 24 Std.	Mittlere Stauhöhe
etwa 75 cbm	11 mm
„ 100 cbm	16 mm
„ 125 cbm	19 mm
„ 150 cbm	24 mm
„ 175 cbm	31 mm
„ 200 cbm	39 mm

Erwähnenswert ist ferner die Konstruktion der Blase. Koppers hat hier drei Etagen vorgesehen. Auf jedem der Böden sind Dampfschlangen angeordnet. Das phenolhaltige Benzol tritt oben ein und fließt von Boden zu Boden, immer mehr mit Phenol angereichert, bis das Phenolöl unten die Blase verläßt. Es enthält dann 65–75% Phenole. Zugemischt sind ihm noch gewisse Mengen hochsiedender Benzolanteile und ein Rest von Teerölen, ferner 4–5% Pyridine.

Ein weiterer Punkt verdient noch Beachtung: Um Benzolverluste mit den Entlüftungsgasen zu verhindern, sind sämtliche Entlüftungsleitungen an eine Sammelleitung angeschlossen, die mit starkem Gefälle die Entlüftungsgase bzw. -kondensate einem direkten Wasserkühler zuführt. Direkte Kühlung verbietet sich wegen der, wenn auch geringen, Löslichkeit des Benzols im Kühlwasser. In einem angeschlossenen Scheidebehälter erfolgt Trennung der Benzol- und Wasserkondensate.

Wie wir gesehen haben, sind wirkliche Verluste an Benzol mit dem Ammoniakwasser nicht möglich, da es sich irgendwo wiederfinden muß. Immerhin ist der Entphenolungsprozeß scheinbar mit einem Benzolverbrauch verbunden, wenigstens dort, wo Sulfat gewonnen wird; und das ist ja ganz überwiegend der Fall. Das wiedergewonnene Benzol ist nicht greifbar. Seine Mengen sind zu gering, um in der Benzolfabrik in die Erscheinung zu treten. Daher ist der Wunsch begreiflich, auch dieses Benzol möglichst in der Entphenolungsanlage festzuhalten. Dazu kommt noch, daß es aus Gründen anderer Art zweckmäßig wäre, die Sättigerdämpfe dem Gas nicht wieder zuzuführen. Aus diesem Grunde will Koppers das benzolhaltige Wasser mit einem Teeröl in einem nachgeschalteten Waschturm behandeln. Als recht gut brauchbar für diesen Zweck hat sich „Rivasol“, ein Braunkohlenteeröl, erwiesen. Die im Wasser mitgenommene Benzolmenge beträgt etwa 2–2,5 g/l. Das Öl kann sich bis zu 10% mit Benzol anreichern. Es ist daher nur gelegentlich eine Trennung durch Destillation erforderlich, so daß die Kosten gering sind. Das Wasser wird bis auf 0,5 g/l von Benzol befreit.

Andere Vorschläge gehen dahin, das Benzol, das sich sehr leicht aus dem Wasser verflüchtigt, durch Durchbrausen des gegebenenfalls erwärmten Wassers mit Luft oder Gas auszutreiben und sodann durch Kühlen oder mittels aktiver Kohle zu verdichten. Hierauf näher einzugehen, würde zu weit führen.

Abb. 2 zeigt eine Anlage, in welcher die Trennung der Phenole von dem Benzol durch Alkalibehandlung erfolgt. An Stelle der Blase sind zwei Laugenwäscher (h und i) vorgesehen. Diese sind hintereinander angeordnet und besitzen je ein Rührwerk. Das Benzol tritt, nachdem es Teer- und Phenolwascher passiert hat, in den ersten Laugenwascher unten ein, wird hier durch das Rührwerk innig mit der Lauge gemischt, verläßt den Wascher oben und passiert in gleicher Weise den

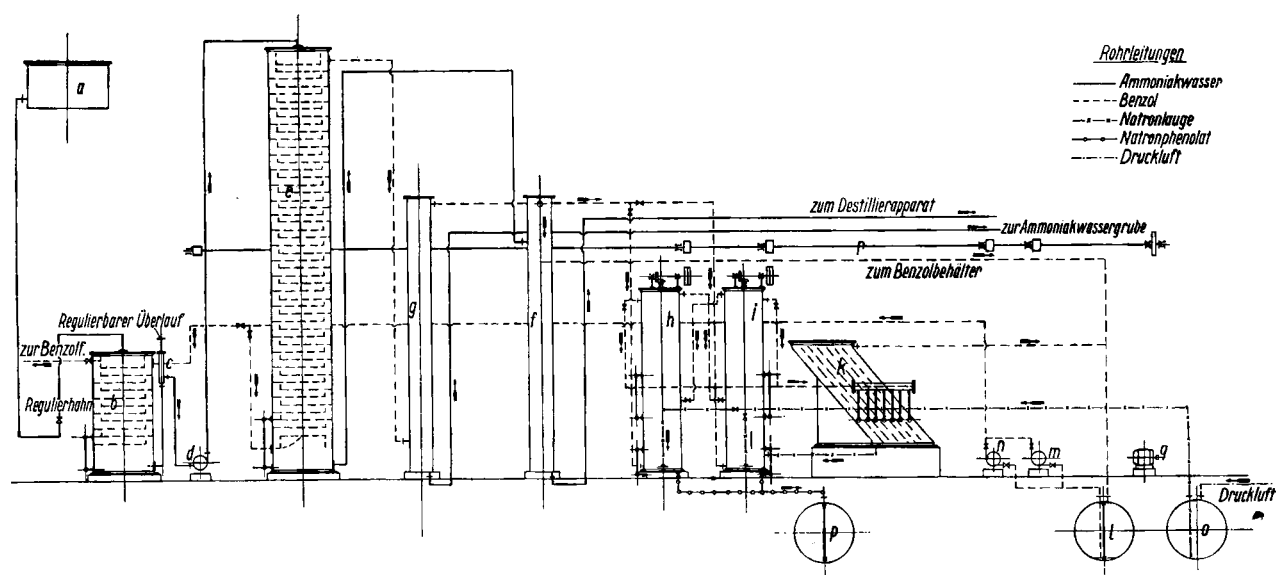


Abb. 2.

- a Ammoniakwasser-Hochbehälter
b Teerwascher
c regulierbarer Überlauf
d Ammoniakwasserpumpe
e Phenolwascher
f Benzolabscheider
g Ammoniakwasserabscheider
h u. i Natronphenolat-Rührwerk
k Laugenabscheider
l Benzolbehälter
m Benzolpumpe
n Reservepumpe
o Natronlaugenbehälter
p Natronphenolatbehälter
q Antriebsmotor
r Transmission

zweiten Wascher. Beide Wascher sind bis zu einer bestimmten Höhe mit 30–33%iger Lauge gefüllt, die nicht kontinuierlich erneuert wird. Ist die Lauge im ersten Wascher mit Phenolen gesättigt, so wird dieser vorübergehend ausgeschaltet und die Lösung in den Behälter (p) abgelassen. Während dieser kurzen Außerbetriebnahme ist der zweite Wascher, der noch genügend frische Lauge enthält, imstande, allein das Waschbenzol zu entphenolen. Nach frischer Füllung des Waschers mit Lauge wird dieser jetzt als zweiter betrieben. Das phenolfreie Benzol passiert zum Schluß noch einen Laugenabscheider (k).

Die Laugenwäsche nach Art der Wasserentphenolung kontinuierlich zu betreiben, also in einem Wascher vorzunehmen, dem ständig von unten das zu entphenolende Benzol und von oben frische Lauge zugeführt würde, während phenolfreies Benzol den Wascher oben und gesättigte Lauge ihn unten verließen, war im Betriebe nicht einwandfrei möglich. Die Schwierigkeiten rührten einmal daher, daß die gesättigte Natriumphenolatlösung spezifisch leichter ist als frische Lauge. Die unten austretende Lauge ist also nicht am stärksten mit Phenolen angereichert, da sich schwerere frische Lauge hier zumischt. Es zeigte sich immer wieder, daß Lauge, die einem höher angebrachten Zapfhahn entnommen war, phenolreicher war als die im unteren Teil des Waschers befindliche. Außerdem wird die kontinuierliche Arbeitsweise dadurch erschwert, daß es fast unmöglich ist, wenigstens ohne ständige Nachregulierung, so geringe Mengen der recht viscosen, frischen Lauge, wie erforderlich, dem Apparat gleichmäßig zuzuführen. Diese Menge beträgt nur einige Liter stündlich. Entsprechend verdünnte Lauge anzuwenden verbietet sich, da aus wirtschaftlichen Gründen auf ein möglichst konzentriertes Endprodukt hingearbeitet werden muß. Diese Arbeitsweise bietet jedenfalls der vielleicht eleganter erscheinenden kontinuierlichen gegenüber den Vorteil, daß bei geringerer Wartung der ganze Vorgang vollständiger beherrscht werden kann.

Von den in großer Zahl vorliegenden Betriebs- und Versuchsergebnissen können hier nur die charakteristischen wiedergegeben werden, die also für die Beurteilung der Verfahren erforderlich sind. Auch soll abgesehen werden von theoretischen Betrachtungen und

Berechnungen¹⁾. Zunächst sei auf das Destillationsverfahren eingegangen. Der Phenolgehalt des Rohwassers schwankt zwischen 2,5 und 4,5 g/l. Als Waschflüssigkeit für die Entphenolung hat sich ein Rohbenzol mit den Siedegrenzen zwischen 85 und 120° als zweckmäßig erwiesen. Nach unten ist eine Grenze gezogen durch die Verdunstbarkeit namentlich bei höherer Wassertemperatur, nach oben durch das Erfordernis einer scharfen Trennung von den Phenolen durch die Destillation. Auch neigen hochsiedende Benzole eher zur Emulsionsbildung mit dem Wasser, und es besteht die Gefahr, daß Anteile hochsiedender Benzole, die mit dem Wasser auf den Abtreiber gelangen, hier nicht mit ausgetrieben werden, sondern ins Abwasser gelangen. Schließlich ist der Dampfverbrauch um so höher, je höher die Siedegrenzen liegen. Übrigens stellt sich das Benzol im Laufe der Zeit automatisch auf eine mittlere Zusammensetzung ein. Die niedrigst siedenden Anteile gelangen in die Entlüftungsgase und werden hier wieder gewonnen, kommen also aus dem Kreislauf; die höchst siedenden Anteile verbleiben in der Blase, also im Rohphenolöl. Für die Teerwascher dagegen empfiehlt sich ein höher siedendes Benzol, dessen Lösungsvermögen für teerige Stoffe größer ist. Der Dampfverbrauch spielt hier keine Rolle, da eine Destillation zwecks Regeneration nur gelegentlich in Frage kommt.

Wie bereits erwähnt, kann die Anlage innerhalb recht weiter Grenzen belastet werden, ohne daß sich der Wascheffekt wesentlich ändert. Dieser ist vielmehr in erster Linie abhängig von der prozentualen Menge des Waschbenzols, der Temperatur des Wassers und dem Grad, bis zu welchem das angereicherte Benzol von den Phenolen befreit wird. Den Einfluß der Benzolmenge zeigt folgende Tabelle:

Waschbenzol	Wascheffekt
25%	57%
30%	62%
35%	66%
45%	74%
50%	78%

Wie wir sehen werden, steigt der Wascheffekt bei Anwendung größerer Benzolmengen noch wesentlich. Doch kommen beim Destillationsverfahren größere Benzolmengen mit Rücksicht auf den Dampfverbrauch und die Leistung der Blase nicht in Frage.

¹⁾ Hierzu vgl. Prahl, Glückauf 1928, 1359.

Die Abhängigkeit des Wascheffektes von der Wassertemperatur veranschaulichen folgende Zahlen:

Temperatur des Rohwassers	Wascheffekt
20°	58%
35°	66%
50°	72%
65°	73%

Weitere Versuche sollten zeigen, welchen Einfluß die Art der Füllung des Waschturms auf den Wirkungsgrad habe. Zu dem Zweck wurde ein Waschturm von insgesamt 6 m Höhe, davon 4 m Nutzhöhe, in verschiedener Weise betrieben, und zwar einmal ohne jede Füllung. Wasser und Benzol wurden also durch Verteilungsspinnen im leeren Waschturm einander entgegengeführt. Weiterhin wurde der Wascher mit Koksstücken (Brech II) beschickt, sodann mit Raschigringen verschiedener Größe, und schließlich wurde die Wirkung der oben beschriebenen Siebböden hiermit verglichen. Das Ergebnis zeigt nachstehende Tabelle:

Art der Füllung	Wascheffekt
Keine	55%
Brechkoks II	60%
60 mm Raschigringe	70%
25 mm „	73%
Siebböden	73%

Die schlechte Wirkung der Koksstücke erklärt sich daher, daß dessen Poren zu eng sind, um die Verteilung zu begünstigen. Sie wirken daher mehr oder weniger nur wie dichte Steine gleicher Größe. Bemerkenswert ist jedenfalls die gute Wirkung der Siebböden, die dann auch weiterhin beibehalten wurden.

Die Zahlen zeigen also, daß das Ziel, Erhöhung der Waschwirkung, einmal erreicht werden kann durch Vermehrung der Waschbenzolmenge und zweitens durch Steigerung der Wassertemperatur. Der erste Weg bedingt erhöhten Dampfverbrauch zur Destillation, der zweite Weg kostet nichts, solange in den heißen Benzoldämpfen genügend Wärme zur Verfügung steht. Dieser Weg ist daher der gangbarere.

Die Arbeitsweise und die Betriebsergebnisse, wie sie sich im Laufe der Zeit beim Destillationsverfahren ergeben haben, sind folgende: Der normale Rohwasserdurchsatz beträgt etwa 120 cbm in 24 Stunden, die Menge des Waschbenzols rund 30% = 36 cbm. Die Temperatur des Wassers ist 62–65°. Die verfügbare Wärmemenge reicht gerade zu dieser Vorwärmung aus. Bei einer Dampftemperatur hinter dem Dephlegmator von etwa 92° enthält das Benzol noch 0,05–0,07% Phenole. Es reichert sich auf 1–1,2% an. Von den Gesamtphenolen werden (in zwei Türmen) rund 75% ausgewaschen. Das Rohphenolöl hat im Mittel etwa folgende Zusammensetzung:

Phenole	68–70%
Basen	4–5%
Benzolreste	13–15%
Teerbestandteile	10–12%

Über die Zusammensetzung der Phenole wird weiter unten die Rede sein.

Dem Destillationsverfahren gegenüber hat das Laugenverfahren verschiedene Vorzüge. Die gesamten Dampfkosten kommen in Fortfall. Der Dampf, der erforderlich ist, um von Zeit zu Zeit das Waschbenzol von teerigen Verunreinigungen durch Destillation zu befreien, spielt keine Rolle. Allerdings versiegt damit auch die Quelle zur Vorwärmung des Wassers, doch kann hierauf verzichtet werden, da ja ohne erhebliche Kosten die Menge des Waschbenzols bis zur Grenze der Belastungsmöglichkeit der Wäscher beliebig gesteigert werden kann. Auf diese Weise kann sogar trotz Wegfalls der Vorwärmung der Wascheffekt noch ganz er-

heblich erhöht werden. Beispielsweise können 90–100% und mehr der Phenole aus dem Wasser ausgewaschen werden. Ferner können höher siedende Öle, auch Öle mit einem spezifischen Gewicht über 1, wenn nur der Unterschied der spezifischen Gewichte eine Scheidung vom Wasser ermöglicht, zur Anwendung kommen. Mit diesen Ölen läßt sich anscheinend ein noch höherer Wascheffekt erzielen. Natürlich setzen sie eine umgekehrte Führung von Öl und Wasser und eine entsprechende Umgestaltung der Wäscher voraus. Bei Verwendung einer 33%igen Lauge läßt sich diese bis auf 40% Phenole, d. h. fast bis zur Sättigung anreichern. Diese Phenollauge hat etwa folgende Zusammensetzung:

Phenole	40%
Gesamtalkali	18% { (davon nicht an Phenole gebunden etwa 2%)
Basen	0,1%
Teeröle	0,2%

Eine vollständigere Auswaschung der Phenole bringt aber noch weitere Vorteile: Von den Phenolen ist die Carbonsäure am wertvollsten; sie wird aber, da sie am wasserlöslichsten ist, erst in letzter Linie durch das Benzol ausgewaschen. Je quantitativer also die Phenole extrahiert werden, um so carbonsäurereicher und daher wertvoller sind die gewonnenen Phenole und um so ärmer an Carbonsäure die Restphenole, die ins Abwasser gelangen. Auch dieser Umstand ist von Bedeutung, da die Carbonsäure von den Phenolen die stärkste Giftwirkung hat.

Folgende Analysen dienen als Belege:

Phenole im Rohwasser	Zusammensetzung der ausgewaschenen Phenole bei		
	75%iger	90%iger	
	%	%	Auswaschung %
Carbonsäure	36,91	20,61	30,99
o-Kresol	23,30	39,24	24,36
m- „	12,74	8,51	11,77
p- „	17,03	16,57	17,67
Höhere Phenole	10,02	11,38	10,14
Phenolpech	—	3,69	5,07

Auch die nachstehenden Analysen zeigen, daß die höher siedenden Phenole zuerst und die Carbonsäure erst zuletzt ausgewaschen wird, daß sich diese also in den Restphenolen ganz erheblich anreichert.

Rohwasser (3,22 g/l)	Phenole im entphenolten Wasser (Wascheffekt 74,5%)	
	%	%
Carbonsäure	33,63	75,71
o-Kresol	21,80	15,00
m- „	9,21	} 9,29
p- „	20,14	
Höhere Phenole	15,22	

Endlich seien noch zwei Analysen von Phenolen aus zwei Abwasserproben mitgeteilt. Beide Proben entsprechen dem gleichen Rohwasser. In dem einen Fall war die Entphenolanlage außer Betrieb, im anderen Fall arbeitete sie. Hier zeigt sich, was ja nach obigem auch verständlich erscheint, eine Anreicherung von Carbonsäure im Abwasser, wenn das Rohwasser entphenolt wird. Auffallend dagegen erscheint überhaupt der hohe Carbonsäuregehalt der Abwasserphenole, während man doch erwarten sollte, daß diese in erster Linie mit übergetrieben würde. Im allgemeinen schwankt der Carbonsäureanteil der Phenole im Rohwasser auf „Mathias Stinnes“ zwischen 33 und 37%. Werte über 40% sind entgegen verschiedenen Literaturangaben nie festgestellt worden, auch nicht in Kokereiphenolen ganz anderer Herkunft, beispielsweise aus der Tschechoslowakei. Die Zusammensetzung scheint im Gegenteil ziemlich konstant zu sein. Die Erklärung wird darin zu suchen sein, daß die Carbonsäure beim Zusammentreffen mit Kalk nichtflüchtiges

Phenolat bildet, während die höheren Phenole teilweise mit dem Dampf überdestillieren.

	Phenole im Abwasser.	
	Rohwasser nicht entphenolt	entphenolt
	%	%
Phenole	46,78	56,67
o-Kresol	18,79	17,69
m- „	9,96	19,38
p- „	12,00	
Höhere Phenole	12,47	6,26

Wenn folgende Zeilen auf die Wirtschaftlichkeit der Phenolgewinnung aus den Ammoniakwässern der Kokereien eingehen und auch in dieser Beziehung beide Verfahren miteinander vergleichen, so muß von vornherein betont werden, daß in den Aufstellungen nur die direkten Unkosten, nicht dagegen die Verwaltungskosten, Steuern, Frachten und Amortisation des Kapitals berücksichtigt sind. Ebenso wenig sind Unterhaltungskosten, die in beiden Fällen etwa die gleichen sein werden, eingesetzt. Es soll ja in erster Linie auf einen Vergleich der beiden Arbeitsweisen ankommen.

Ferner muß noch vorausgeschickt werden, daß trotz obiger Ausführungen ein gewisser Benzolverlust unvermeidlich ist und daher in Ansatz gebracht werden muß. Der Verbleib dieser Benzolmenge, etwa 0,5 g/l durchgesetzten Wassers, kann nicht zweifellos nachgewiesen werden. Wahrscheinlich erklärt sich dieser Verlust, der in beiden Fällen etwa der gleiche ist, durch Addition kleiner Abgänge.

Den Berechnungen zugrunde gelegt ist ein täglicher Durchsatz von 125 cbm Rohwasser mit 3,5 g Phenolen je Liter. Die Menge des Waschbenzols beträgt beim Destillationsverfahren 30% und der Wascheffekt 75%. Beim Laugenverfahren sollen 60% Benzol angewandt werden, entsprechend einem Wascheffekt von 83%. Für Wartung ist in beiden Fällen ein Schichtlohn täglich eingesetzt, da der Benzolwärter die Anlage nebenher mit überwachen kann. Als Anlagekapital sind hier wie dort 60 000 M. angenommen. Die Aufstellungen beziehen sich auf einen Monat.

Eingesetzte Preise:

Rohbenzol (100 kg)	30,— M.
Lauge (100 kg)	3,90 M. *)
Dampf (1 t)	2,47 M.
Strom (100 kW)	4,50 M.
Löhne (1 Schicht)	10,— M.
Zinsen	8%

Ausgaben:	Destillations- verfahren	Laugen- verfahren
Benzolverlust	M.	M.
im Wasser, 1875 kg	562,50	562,50
im Rohphenolöl, 14%	592,20	—
Lauge	—	575,25
Dampf (0,3 t/cbm Benzol), 337 t	832,40	—
Strom	81,—	90,—
Löhne	300,—	300,—
Zinsen	400,—	400,—
	<u>2768,10</u>	<u>1927,75</u>
Anfall an Phenolen (100%ig)	9860 kg	10 910 kg
Unkosten je 100 kg Phenole	28,07 M.	17,67 M.

*) Die Hälfte des Preises für frische Lauge. Die Kosten der Laugenregeneration, und diese kommen ja nur in Frage, betragen im Höchstfall soviel.

Das Laugenverfahren ist also auch vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet überlegen. Selbst wenn beim Destillationsverfahren der Benzolverlust im Rohphenolöl in Fortfall käme, dieser also mit vergütet

würde, was aber bis jetzt nicht der Fall ist, würden die Unkosten je 100 kg Phenole noch 22,07 M. betragen, also immer noch erheblich höher sein. Hinzu tritt aber nun weiter noch zugunsten des Laugenverfahrens der Umstand, daß diese Phenole wertvoller sind, also einen höheren Preis erzielen. Auch aus dem Grund schon erscheint das Laugenverfahren von vornherein als das Gegebene und Natürliche, weil bei der Aufarbeitung des Rohphenolöls der Weg zu den Phenolen über die Lauge führt.

Zum Schluß sei in diesem Zusammenhang noch mit wenigen Worten die Pyridinfrage gestreift. Bekanntlich enthalten die Kokereiwässer neben Phenolen auch Pyridine. Über deren Menge finden sich in der Literatur keine bestimmten Angaben. Ihre analytische Bestimmung ist auch recht schwierig; ebenso schwierig ist es technisch, sie restlos zu gewinnen, zumal die niedrigsiedenden, wegen ihrer großen Wasserlöslichkeit. Ein Teil von ihnen wird gleichzeitig mit den Phenolen ausgewaschen. Auf „Mathias Stinnes“ sind dies ungefähr 5—7% der gewonnenen Phenole. Beim Destillationsverfahren bleiben diese Basen im Rohphenolöl und werden mit ihm abgegeben, ohne daß sie mit bewertet würden. Beim Arbeiten mit Lauge verbleiben sie in der Waschflüssigkeit; sie erhöhen deren Waschwirkung²⁾ und können gelegentlich der Regeneration durch eine Säurewäsche leicht gewonnen werden. Zur Zeit spielt diese Frage keine Rolle, da es an Verwendungsmöglichkeiten für größere Pyridinmengen fehlt. Es ist aber zu hoffen, daß hierin bald ein Wandel eintritt. In dem Fall würde auch dieser Punkt für das Laugenverfahren sprechen.

Wir groß überhaupt die Phenolmengen sind, die in den Wässern der Kohlendestillationen vorkommen und die möglicherweise über kurz oder lang mehr oder weniger vollständig gewonnen werden und auf den Markt kommen können, geht daraus hervor, daß allein im Ruhrgebiet bei einer jährlichen Verkokung von 35—40 Mill. t Kohlen etwa 25 000—30 000 t Phenole anfallen. Noch gewaltiger wird die Menge, wenn auch die anderen Steinkohlengruben sowie die Gasanstalten und die Braunkohlendestillation mit hineingezogen werden. Gerade die Schwelwässer der Braunkohlenindustrie sind noch erheblich reicher an Phenolen; sie enthalten 10—15 g/l. Die Zahlen zeigen wohl zur Genüge, welche Bedeutung diese ganze Phenolfrage gegebenenfalls in Verbindung mit der oben angedeuteten Pyridinfrage auch für weitere Kreise der chemischen Industrie gewinnen kann. [A. 14.]

Literatur:

Prüss: Neuerungen in der Abwasser- und Schlammbehandlung auf Zechen des Ruhrbezirks. Glückauf 1925, S. 500.

Weindel: Die Entphenolung des Abwassers von Nebenproduktenanlagen und ihre wirtschaftliche Bedeutung. Glückauf 1927, S. 401.

Wiegmann: Die Arbeiten der Emschergenossenschaft zur Gewinnung des Phenols aus dem Abwasser der Ruhrzechen. Glückauf 1928, S. 392 u. 435.

Weindel: Die wirtschaftliche Gestaltung der Entphenolungsanlagen. Glückauf 1928, S. 498.

Wiegmann: Weitere Ergebnisse der Anlagen zur Gewinnung des Phenols aus dem Ammoniakwasser. Glückauf 1928, S. 605.

Raschig: Entphenolung der Kokereiabwässer. Ztschr. angew. Chem. 1927, S. 897.

Prahl: Ztschrift. Glückauf 1928, S. 1359.

²⁾ D. R. P. 436 522, Mathias Stinnes, „Verfahren zur Gewinnung von Phenolen aus Ammoniakwasser oder technischen Abwässern.“

Patente:

D. R. P. 397 466, Junkereit, Verfahren zur Reinigung der Abwässer bei der Gaswasserbereitung.

D. R. P. 399 676, Junkereit, Verfahren zur Verarbeitung roher Ammoniakwässer.

D. R. P. 375 309, Mathias Stinnes, Vorbehandlung von rohem Kokerei-Ammoniakwasser.

D. R. P. 418 623, Mathias Stinnes, Reinigung von rohem Kokerei-Ammoniakwasser.

D. R. P. 436 522, Mathias Stinnes, Verfahren zur Gewinnung von Phenolen aus Ammoniakwasser oder technischen Abwässern.

D. R. P. 370 151, Elsaß, Verfahren zur Beseitigung von Schäden durch phenolhaltige Abwässer von Gaswasseraufbereitungsanlagen.

D. R. P. 431 244, Posseger, Verfahren zur Entfernung von Phenol und seinen Homologen aus Abwässern der Kokereien und Gasanstalten.

Anmeldung Z. 14 517 IV/12 k, Mathias Stinnes, Reinigung von rohem Kokerei-Ammoniakwasser.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über Elektroanalysen mit Quecksilberkathoden.

Von WILHELM MOLDENHAUER gemeinsam mit K. F. A. EWALD und O. ROTH.
Chem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 10. Januar 1929.)

Die Brauchbarkeit von Quecksilber als Kathodenmetall bei der Elektroanalyse ist durch eine Reihe eingehender Untersuchungen erwiesen. Kathoden aus Quecksilber können solche aus Platin nicht nur in den meisten Fällen ersetzen, bieten vielmehr diesen gegenüber dann einen Vorteil, wenn es sich um die Abscheidung von Metallen handelt, die dazu neigen, an festen Kathoden in schwammiger oder grobkristalliner Form auszufallen oder sich mit dem Platin zu legieren, so daß dieses erst mit einem Schutzüberzug von Silber oder Kupfer versehen werden muß.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Quecksilberkathoden ist genügende Löslichkeit des abgeschiedenen Metalles in Quecksilber. Von den an festen Kathoden abscheidbaren Metallen sind nur Platin und seine Begleitmetalle Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium und Ruthenium sowie Antimon und Arsen an Quecksilberkathoden nicht bestimmbar, da sie sich beim Stromdurchgang auf der Oberfläche des Quecksilbers als pulverige, nichthaftende Niederschläge abscheiden. Das zuletzt genannte Metall verflüchtigt sich außerdem teilweise, genau wie an festen Kathoden, als Wasserstoffverbindung.

Umgekehrt kann eine ganze Anzahl von Metallen, die an festen Kathoden unvollständig oder gar nicht als Metall fällbar sind, bei Benutzung von Quecksilberkathoden quantitativ abgeschieden werden. Hierzu gehören Chrom, Molybdän, Thallium sowie die Alkali- und Erdalkalimetalle. Die Abscheidung der beiden zuletzt genannten Metallgruppen erfolgt in nichtsaurer Lösung und ist nur unter Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen (Hildebrandzelle) quantitativ.

Andere unedle Metalle, wie Mangan, Beryllium, Magnesium, Aluminium sowie dessen höhere Homologen, die seltenen Erden, scheiden sich trotz ihrer meist genügend großen Quecksilberlöslichkeit entweder unvollkommen oder überhaupt nicht bei der Elektrolyse im Quecksilber ab.

Handelt es sich bei elektroanalytischen Bestimmungen um die Trennung zweier oder mehrerer nebeneinander in Lösung befindlicher Metalle, so ist eine solche zwar auch bei Anwendung von Quecksilberkathoden in vielen Fällen sehr gut durchführbar, doch ist zu beachten, daß an Quecksilberkathoden mitunter andere Abscheidungspotentiale herrschen als an Platinkathoden. Prinzipiell erfährt an Quecksilber die Abscheidung jeden Metalles infolge der durch die Auflösung eintretenden Verminderung seines Lösungsdruckes eine Depolarisation. Während der Elektrolyse ist diese jedoch, da die Diffusion des abgeschiedenen Metalles in das Innere des Quecksilbers hinein nur langsam erfolgt und das an der Oberfläche der Elektrode befindliche

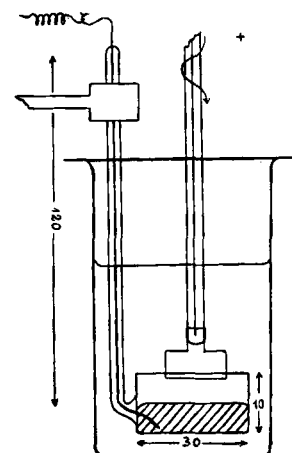
Metall noch nahezu seinen vollen Lösungsdruck bestätigen kann, in der Regel geringfügig. Von Bedeutung wird die Depolarisation aber dann, wenn das kathodisch abgeschiedene Metall sich nicht lediglich im Quecksilber auflöst, sondern sich mit diesem zu mehr oder weniger festen Verbindungen vereinigt. Auf die Bildung solcher, und zwar besonders beständiger „Merkuride“ ist die Abscheidbarkeit der Alkali- und Erdalkalimetalle an Quecksilberkathoden in erster Linie zurückzuführen. Hinzu kommt allerdings noch die Erschwerung, welche die Wasserstoffentwicklung an Quecksilberelektroden durch die hier in auffallend hohem Maße stattfindende Überspannung erleidet.

Die Mitabscheidbarkeit der Erdalkali- und Alkalimetalle, zu denen noch das Ammonium hinzukommt, erfordert bei Elektroanalysen mit Quecksilberkathoden in alkalischer, bzw. in neutraler, Alkalisalze enthaltender Lösung besonderes Augenmerk.

Die eben erwähnte Überspannung des Wasserstoffs hat noch zur Folge, daß unedle Metalle bis zum Zink hinunter sich schon in saurer Lösung quantitativ abscheiden, was ihre Trennung von edleren Metallen, wie beispielsweise Blei und Kupfer, sehr erschwert.

Bei der Elektrolyse schließlich derjenigen Metalle, die edler als das Quecksilber sind, tritt, wie z. B. bei der Bestimmung des Silbers, bereits vor dem Einschalten des Stromes teilweise Umsetzung des Edelmetalles mit dem Quecksilber ein. Es scheidet sich Silber am Quecksilber ab, während von letzterem eine äquivalente Menge in Lösung geht. Die Elektrolyse findet dann beim Quecksilberpotential statt.

Im folgenden sei eine Reihe bisher an Quecksilberkathoden noch nicht ausgeführter elektroanalytischer Methoden mitgeteilt, die sämtlich mit einer von Moldenhauer¹⁾ empfohlenen Versuchsanordnung durchgeführt wurden. Das Quecksilber befindet sich bei dieser Anordnung, im Gegensatz zu den sonst üblichen Apparaturen, nicht auf dem Boden des den Elektrolyten enthaltenden Becherglases, sondern in einem in den Elektrolyten eingetauchten löffelartigen Glasgefäß, in dessen Stiel der stromzuführende Platindraht eingeschmolzen ist (siehe Abb.). Als Anode dient ein



¹⁾ Chemisch-technisches Praktikum, 2. Aufl., Seite 198. Berlin 1925.