

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

A 69

BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

Kolloquium Gaserzeugung

am 8. November 1956 in Leipzig

v. PORTATIUS: Neuere Entwicklung der Vergasungstechnik nach WINKLER - GRÜNEFT: Gleichgewichte und Bilanzen der Brennstoffvergasung - Theorie und Anwendung - BANKOWSKI: Heutiger Stand der nassen Gasentschwefelung - GRUSON: Zur Erzeugung von metallurgischem Steinkohlenkoks

FFH
A69
b

1957

AKADEMIE-VERLAG BERLIN

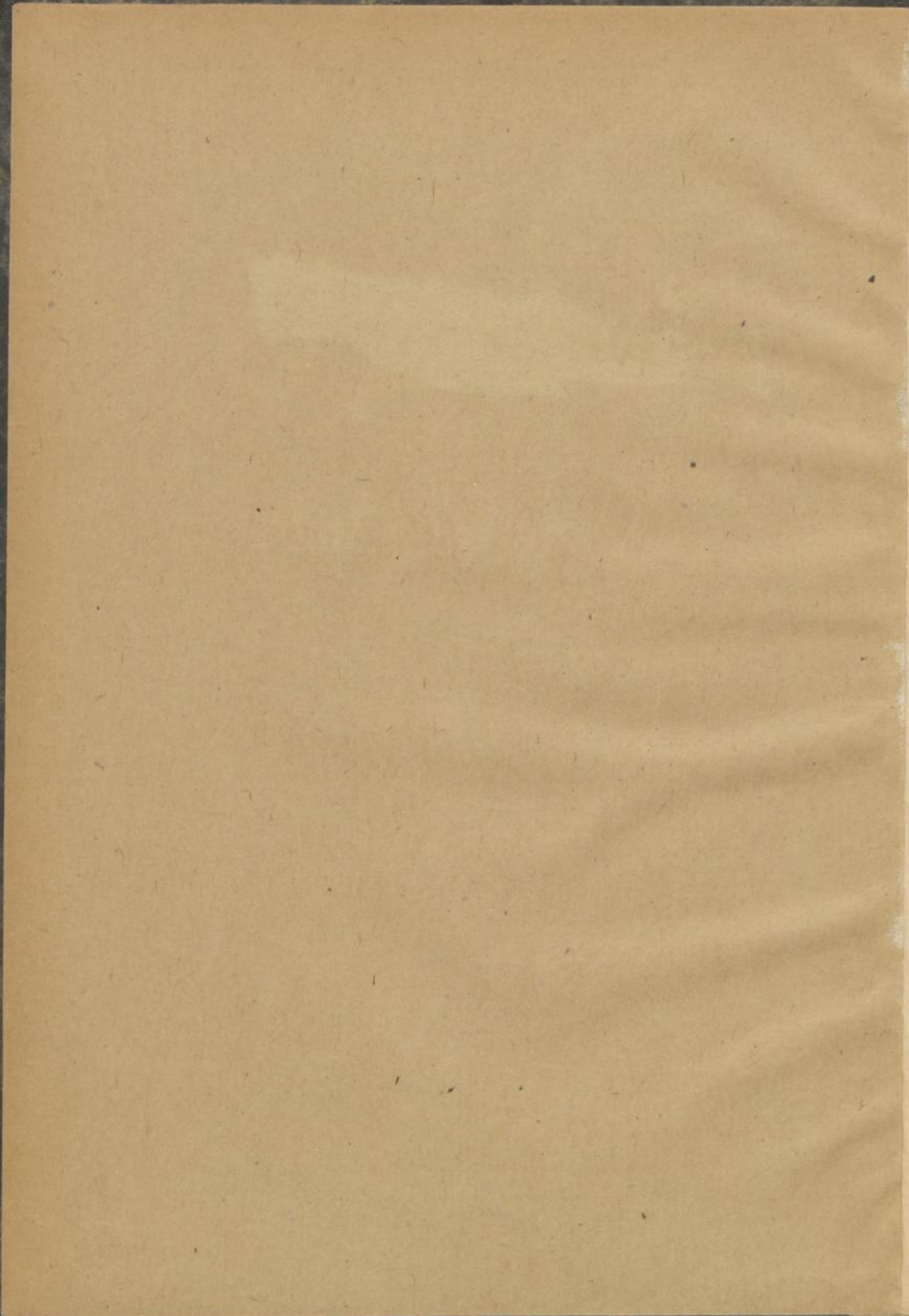


SLUB

Wir führen Wissen.

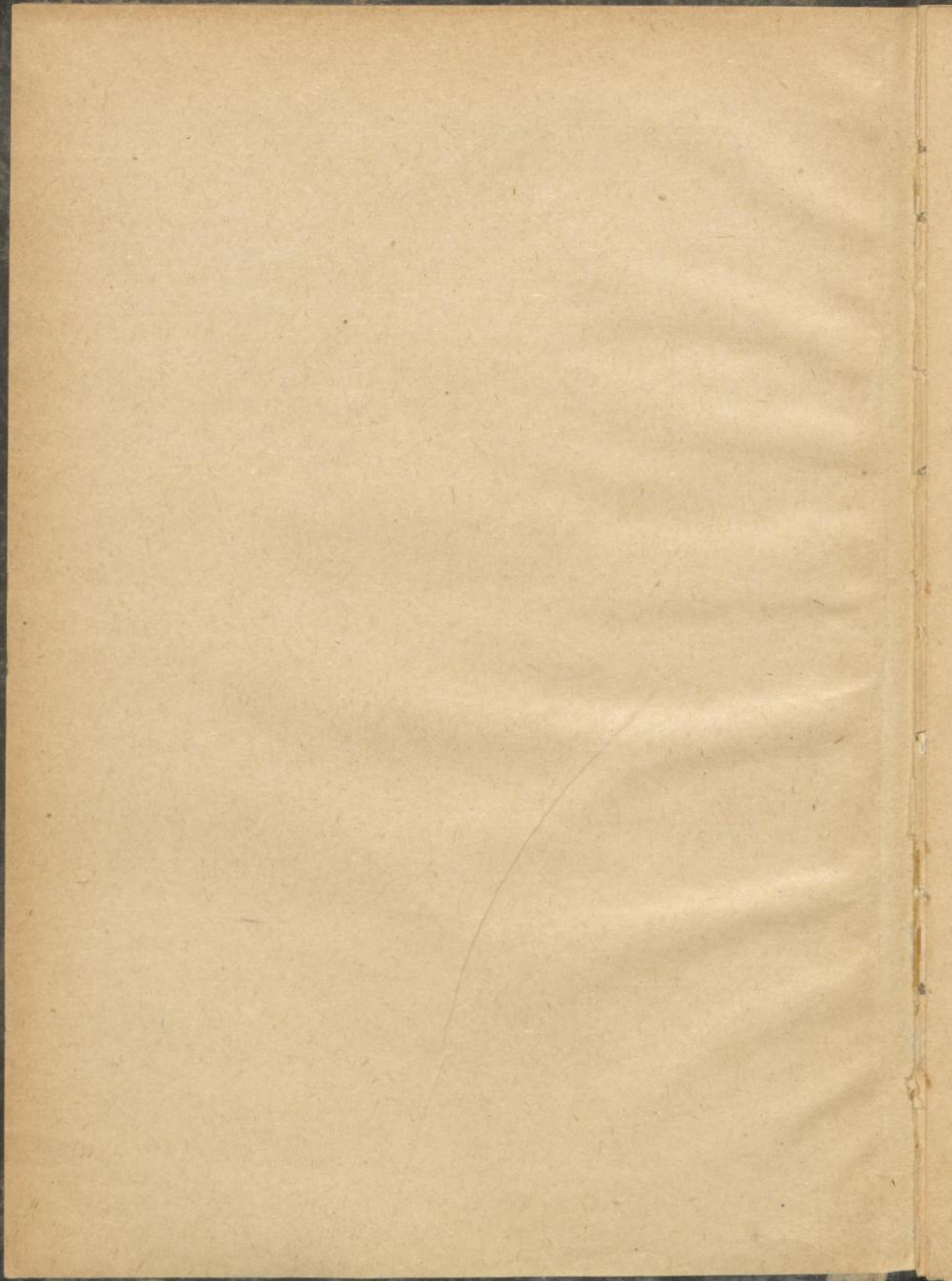
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG





FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

A 69



FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

A 69

BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

Kolloquium Gaserzeugung

am 8. November 1956 in Leipzig

v. PORTATIUS: Neuere Entwicklung der Vergasungstechnik nach WINKLER - GRÜNERT: Gleichgewichte und Bilanzen der Brennstoffvergasung - Theorie und Anwendung - BANKOWSKI: Heutiger Stand der nassen Gasentschwefelung - GRUSON: Zur Erzeugung von metallhaltigem Steinkohlenkoks

1957

Akademie - Verlag · Berlin

Freib. Forsch.-H.	A 69	S. 1-72	47 Bilder	5 Tab.	Berlin, Dezember 1957
-------------------	------	---------	-----------	--------	-----------------------

INHALT

	Seite
BOTHO VON PORTATIUS	
Neuere Entwicklung der Vergasungstechnik nach WINKLER	5
 HORST GRÜNERT	
Gleichgewichte und Bilanzen der Brennstoffvergasung – Theorie und Anwendung	26
 OTTO BANKOWSKI	
Heutiger Stand der nassen Gasentschwefelung	40
 GEORG GRUSON	
Zur Erzeugung von metallurgischem Steinkohlenkoks	55



XVII 7742 (A 69) A

„Freiberger Forschungshefte“, Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften. Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. H. Härtig – Chefredakteur: Dipl.-Ing. R. W e n d l e r, Freiberg, Klubhaus der Bergakademie, August-Bebel-Str. 5 (Fernruf 2497). – Verlag: Akademie-Verlag, GmbH, Berlin W 8, Mohrenstr. 39 (Fernruf 200386), Postscheckkonto 35021. – Die Freiberger Forschungshefte erscheinen in zwangloser Folge in den Reihen A, B, C und D. Ausführliches Verzeichnis aller lieferbaren Hefte von der Redaktion der Bergakademie oder dem Akademie-Verlag. Preis dieses Heftes 8,- DM. Bestell- und Verlags-Nr. 2062/141/A 69. – Vertrieb: Für das Gebiet der Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel; für das Gebiet der Deutschen Bundesrepublik durch die Buchhandlung Kunst und Wissen, Inhaber Erich Bieber, Stuttgart-N, Hospitalstraße 33a; für das gesamte Ausland über den Buchhandel bei der Deutschen Buch-Export und -Import GmbH, Leipzig C 1, Leninstraße 16.
Satz und Druck: Fa. Herrmann Starke, Großenhain/Sa., Mozartallee 141, Ruf 4 52, III/15/3 1,0 (951). – Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 202 · 100 621/57 des Ministeriums für Kultur, HV Verlagswesen, der Deutschen Demokratischen Republik. – Printed in Germany.
Alle Rechte vorbehalten.

(58.305)

Neuere Entwicklung der Vergasungstechnik nach Winkler

Von BOTHO VON PORTATIUS, Leuna

In den folgenden Ausführungen soll kurz gezeigt werden, welche Entwicklung das Winkler-Vergasungsverfahren in letzter Zeit genommen hat und in welcher Richtung die weitere Entwicklung dieses Verfahrens in den nächsten Jahren voraussichtlich gehen wird. Hierbei sollen in erster Linie die Erfahrungen berücksichtigt werden, die in den letzten sechs bis sieben Jahren in dem VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ auf diesem Gebiet gesammelt wurden. Diese Ausführungen beschränken sich darauf, zu zeigen, wie die Entwicklung vom Standpunkt des Ingenieurs gesehen wird. Daher werden naturgemäß konstruktive und ingenieurtechnische Dinge im Vordergrund stehen. Obwohl vorausgesetzt werden darf, daß das Winkler-Vergasungsverfahren im allgemeinen bekannt ist, sollen doch die wesentlichsten Merkmale dieser Wirbelschichtvergasung noch einmal kurz dargestellt werden.

Das grundlegende Patent über das Winkler-Vergasungsverfahren wurde bereits am 28. 9. 1922 erteilt. Die ersten Versuche wurden in Ludwigshafen-Oppau durchgeführt. Im Jahre 1926, also vor etwa 30 Jahren, wurde der erste Winklergenerator in Leuna in Betrieb genommen. Dieser erste Winklergenerator im technischen Maßstab arbeitete mit einem Wanderrost. Die betrieblichen Ergebnisse dieses „Winklers“ waren so ermutigend, daß bereits ein Jahr später, also 1927, zwei weitere Winklergeneratoren in Betrieb genommen wurden. Je ein weiterer Winklergenerator wurde in den Jahren 1928 und 1929 in Leuna gebaut. Bei diesen wurde der Wanderrost durch einen Planrost mit Rührer ersetzt.

Die Nutzbarmachung der Abwärme des Winklergenerators zur Dampferzeugung in einem Abhitzeessel wurde bereits 1927 eingeführt. Die Abhitzeessel waren im Anfang als Rauchröhrenkessel ausgebildet, ab 1929 wurden hierfür moderne Steilrohrkessel mit Dampfdrücken von 15 atü und später, ab 1934, mit 45 atü verwendet.

Anfangs wurde nur Kraftgas für den Antrieb von Gasmaschinen und ein stickstoffreiches Halbwassergas für die Ammoniaksynthese hergestellt. Ab 1934 begann die Erzeugung von stickstofffreiem Wassergas für die Großsynthese. Bereits im Jahre 1939 wurde der sehr empfindliche Rost mit Rührer am Leuna-Winklergenerator 1 durch einen wassergekühlten Konus mit wassergekühlten Düsen ersetzt. Der gleiche Umbau wurde im Jahre 1943 an dem Winklergenerator 2 vorgenommen. Seit dieser Zeit stagnierte die Entwicklung mehrere Jahre, bis sie im Jahre 1949 wieder in vollen Fluß kam.

Bevor auf diese neue Entwicklung näher eingegangen wird, soll kurz das Schema einer Winkleranlage nach Bild 1 erörtert werden. In dem Winklergenerator wird beispielsweise

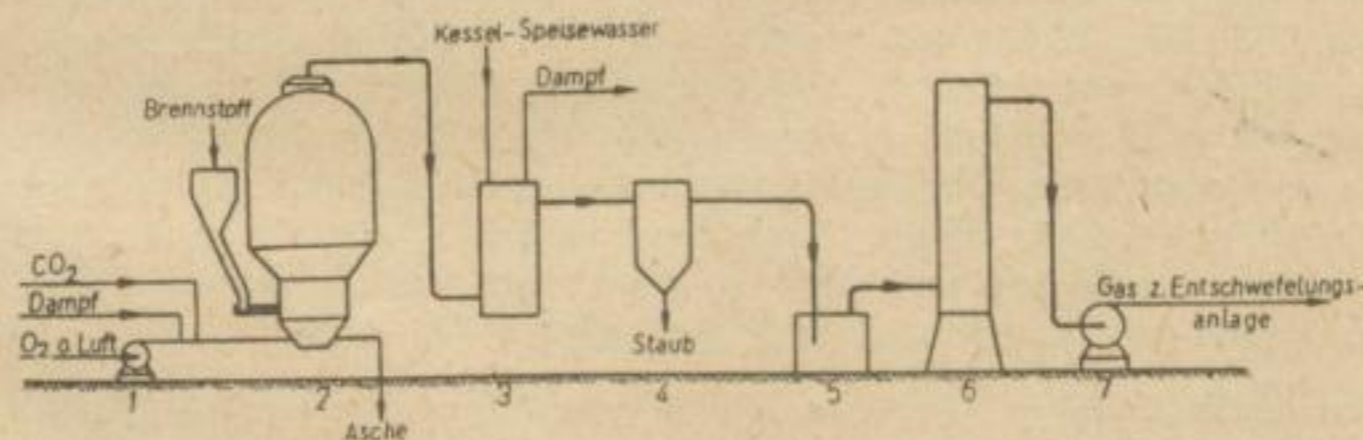


Bild 1. Prinzip-Schema des Betriebes Winkleranlage

- | | |
|----------------------------------|-------------------|
| 1 Luft- bzw. Sauerstoffgeblöse | 4 Staubabscheider |
| 2 Generator | 5 Wasservorlage |
| 3 Abhitzeessel | 6 Gaskühler |
| 7 Desintegrator (Theisenwäscher) | |

mit einem Sauerstoff-Dampf-Gemisch als Vergasungsmittel ein stickstofffreies Synthesegas hergestellt oder mit Luft ein Kraftgas. Als Brennstoff dient Braunkohlenschwelkoks mit einem Wassergehalt von 2 bis 3 % und einer Körnung von 0 bis 10 mm. Es kann auch Trockenbraunkohle im Winklergenerator vergast werden. Der Brennstoff wird mittels Eindreh-schnecken in den Generator eingeführt und in einer niedrigen, 1 bis 2 m hohen Brennstoff-schicht vergast. Diese Brennstoffschicht wird durch das Vergasungsmittel, das mit großer Geschwindigkeit durch die engen Rostspalten strömt, in auf- und abwallende Bewegung versetzt. Dieses wallende Brennstoffbett verhält sich wie eine Flüssigkeit. Die Vergasung findet bei einer Temperatur von 850 bis 900 ° C statt. Die heißen Gase treten oben aus dem Generator aus und durchströmen einen Abhitzekegel, in dem die fühlbare Wärme des Gases zur Erzeugung von Dampf nutzbar gemacht wird. Das Gas verläßt mit etwa 200 ° C den Abhitzekegel und geht bei älteren Anlagen anschließend durch eine Entstaubungsapparatur. Die Entstaubung des Gases geschieht durch Fliehkraftabscheider (Multiklone) oder durch Elektrofilter. Letztere sind im allgemeinen nicht mehr im Gebrauch, da bei einem möglichen Sauerstoffdurchbruch infolge eines Bedienungsfehlers am Winklergenerator ein explosives Gas-Sauerstoffgemisch entstehen kann, das in den Elektrofiltern zu einer Verpuffung führen könnte. Nach Verlassen des Entstaubers wird das Gas einer Wasservorlage zugeführt, die eine doppelte Aufgabe zu erfüllen hat. Sie wirkt einmal als Naßstaubabscheider, in dem der im Gas noch enthaltene Staub bei Durchtritt durch die Wassertauchung der Vorlage von dem Wasser zurückgehalten wird. Ferner bildet die Wasservorlage eine Rückschlagsicherung und verhindert im Störfall ein Zurücktreten von Gas aus dem Netz in den Winklergenerator, der z. B. durch eine Störung in der Zuführung der Vergasungsmittel drucklos geworden ist. Nach der Gasvorlage durchströmt das Gas einen Gaskühler, in dem es durch Berieselung mit Wasser auf etwa 30 ° C abgekühlt wird. Ein hinter dem Gaskühler aufgestellter Des-integrator (rotierender Theißenwäscher) reinigt das Gas von etwa 50 mg Staub je Liter Gas auf etwa 1 mg. Das so gereinigte und gekühlte Winkler-Rohgas geht weiter in die Sulfo-solvan-Anlage, in der der Schwefelwasserstoff auf nassem Wege entfernt wird.

Die gesamte Apparatur der Winkleranlage steht unter einem Überdruck von 1,5 bis 2,5 m WS, das Gas wird also vom Winklergenerator aus durch die nachgeschaltete Apparatur hindurchgedrückt. Durch die Ascheaustragschnecken werden aus dem unteren Teil des Generators etwa 20 % der Asche entfernt, während die restlichen 80 % Asche infolge der hohen Geschwindigkeit des Gasstromes den Generator als Flugasche verlassen. Infolgedessen hat das aus dem Generator austretende Gas einen Staubgehalt von 150 bis 200 g/Nm³.

Die gebräuchlichsten Formen von Winklergeneratoren, wie sie zur Zeit in der DDR Verwendung finden, zeigt Bild 2. Auf diesem Bild ist rechts die Form dargestellt, wie sie mit einigen Abwandlungen im Leunawerk für eine Leistung von 60 000 Nm³/h Synthesegas im Betrieb ist (siehe auch Bild 3). Der Rostdurchmesser beträgt 3600 mm, die Höhe rund 16 m und der lichte Kuppeldurchmesser etwa 7,5 m. Die Querschnittsbelastung dieser Generatoren beträgt etwa 2500 Nm³ Wassergas trocken je m² Schachtfläche. Anders sehen die Winklergeneratoren in Böhlen und Zeitz aus, die in den Jahren 1935/36 erbaut wurden. Diese haben eine rein zylindrische Form bei einem lichten Schachtdurchmesser von 3,7 bzw. 4,6 m und einer Gesamthöhe von etwa 21 m. Der Rostdurchmesser beträgt 2,3 bzw. 2,6 m bei einer Leistung von etwa 25 000 bzw. 28 000 Nm³/h. Nach den heutigen Erkenntnissen ist die Bauhöhe der Winklergeneratoren in Böhlen und Zeitz zu groß. Für diese verhältnismäßig kleine Gasleistung würde man jetzt Generatoren mit geringerer Höhe wählen.

Wie schon erwähnt, hatten sämtliche Winklergeneratoren früher einen Rost, durch dessen Spalten das Vergasungsmittel strömte und den darauf liegenden Brennstoff in wallende und tanzende Bewegung versetzte. Zu diesem Rost gehörte früher ein Rührer, der wassergekühlt war. Dieser Rührer drehte sich langsam um eine senkrechte Achse und hatte die Aufgabe, etwa sich bildende Schlacke und die schwere Asche durch das ebenfalls wassergekühlte Aschenabfallrohr in die Ascheaustragschnecken zu befördern. Dieser komplizierte Mechanismus gab zu häufigen Betriebsstörungen Anlaß und verursachte hohe Reparaturkosten.

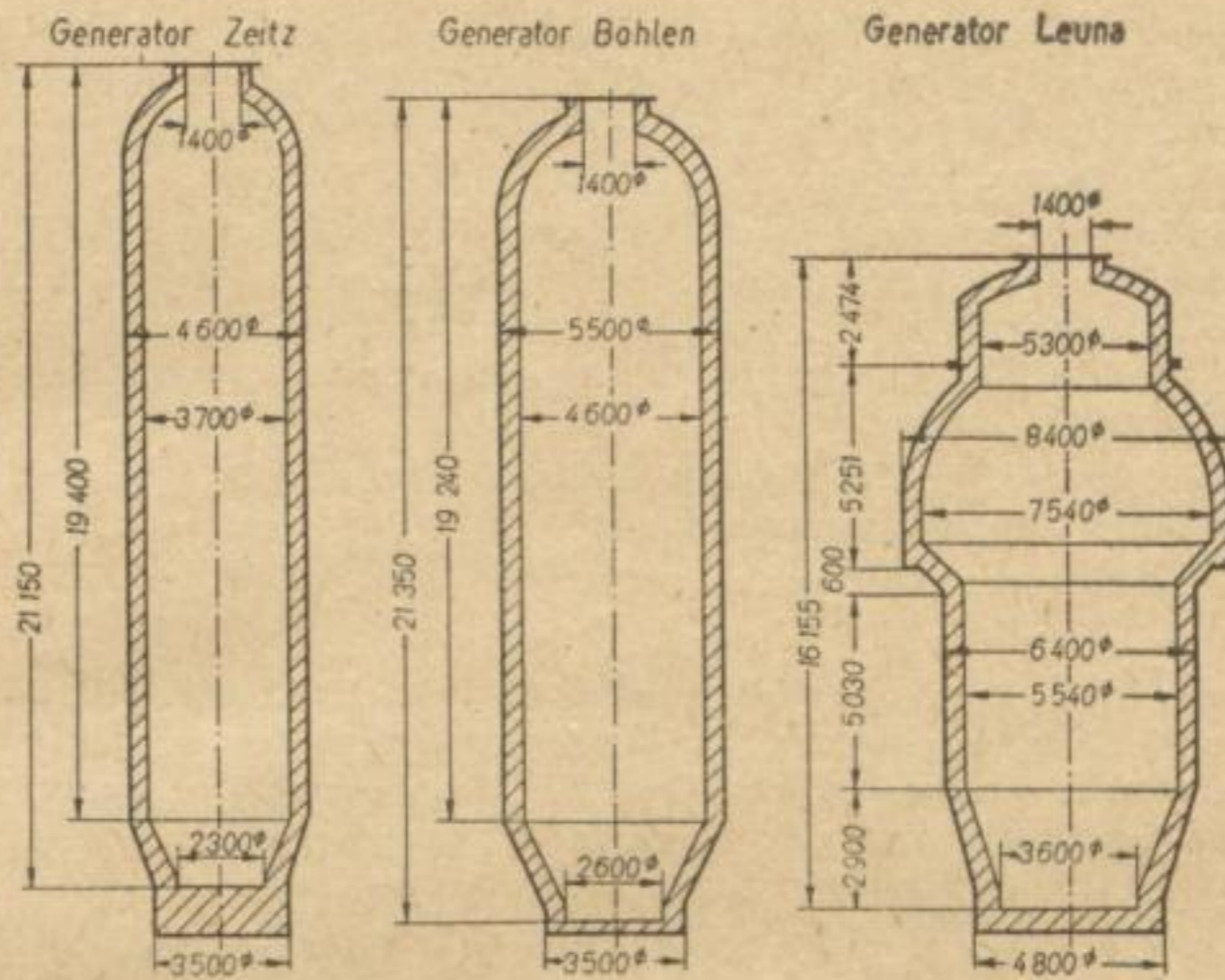


Bild 2. Winklerformen Böhlen, Zeitz und Leuna

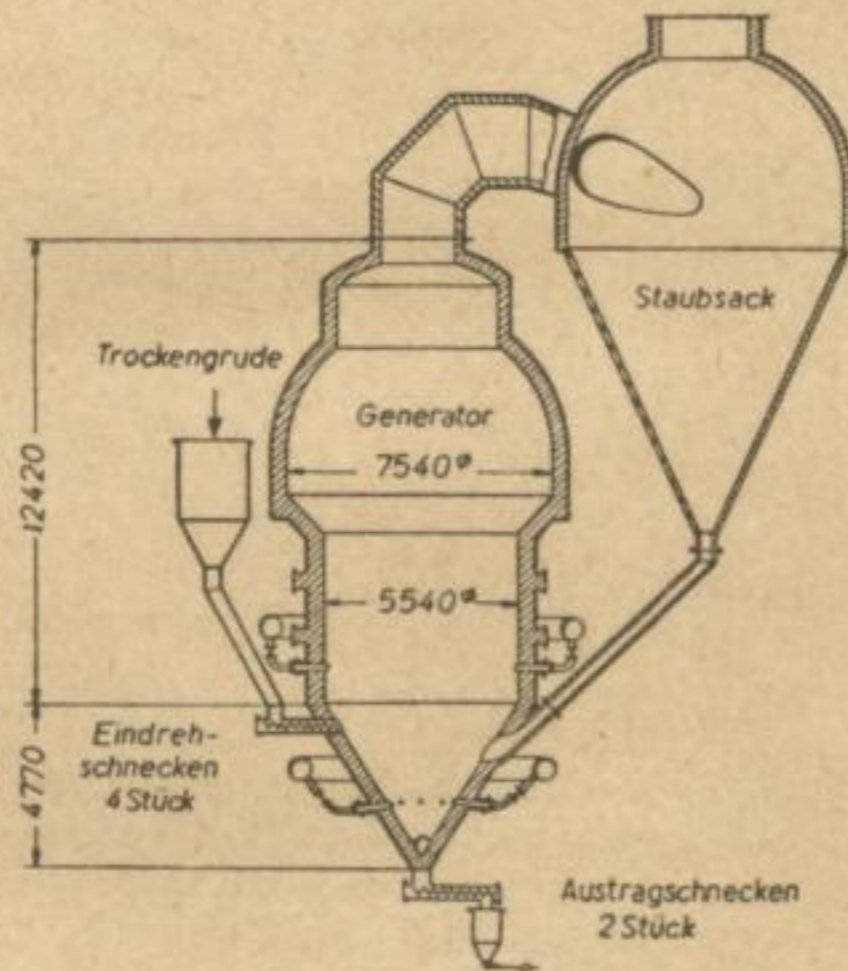


Bild 3. Winklergenerator

Es kam z. B. vor, daß sich die Rostspalten nach einer verhältnismäßig kurzen Betriebszeit verstopften; dann mußte man das ganze Generatorunterteil auf einem Spezialwagen zur Reparatur herausfahren, und die Rostspalten mußten durch mühsame Handarbeit gereinigt werden. Wurde beispielsweise der Rührerkopf durchgeschliffen, so gelangte Kühlwasser aus dem Rührer in das Brennstoffbett. Ferner traten Undichtigkeiten an dem Wassermantel der Ascheabfallrohre auf. Auch der Rührerantrieb mit der Wellenstopfbuchse war sehr empfind-

lich. Jede Störung an einem dieser Apparateteile machte das Außerbetriebsetzen des Winklergenerators notwendig. Dabei fiel in jedem Fall eine Gasmenge von $60\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$ Synthesegas aus. Einschließlich des Abstellens und des Wiederanfahrens dauert jede Reparatur etwa ein bis zwei Wochen.

Nachdem sich die vorangegangenen Ausführungen in aller Kürze mit der Entwicklung des Winklerverfahrens und seinem technischen Stand beschäftigten, auf dem dieses Vergasungsverfahren lange Jahre verkehrte, soll im folgenden einiges über die neuere Entwicklung mitgeteilt werden, die die Winklervergasung in den letzten sechs bis acht Jahren genommen hat. Diese Ausführungen sollen sich

1. auf die apparativen Maßnahmen zur Erhöhung der Betriebssicherheit und die Senkung der Reparaturkosten und
2. auf die Verbesserung des Verfahrens selbst

erstrecken.

Die wichtigste Maßnahme zur Verbesserung der Betriebssicherheit ist das Weglassen des Rostes einschließlich des Rührers, der Windkammer und der wassergekühlten Ascheabfallrohre und die Einführung des Betriebes mit Düsen. Hierbei wurde an dem unteren zylindrischen Teil des Generatormantels ein Konus eingesetzt, wie Bild 4 zeigt. Der Brenn-

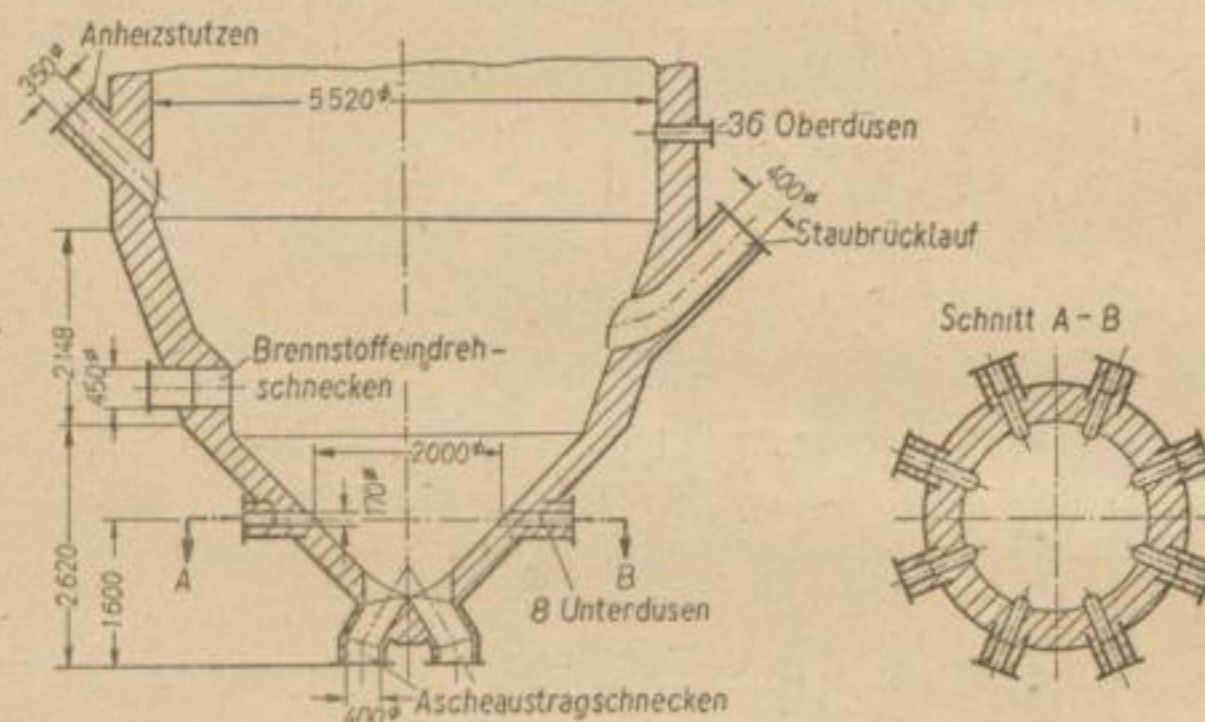


Bild 4. Konus mit Düsen für Winklergenerator 5

stoff wird nach wie vor durch die Eindschnecken eingeführt, das Vergasungsmittel, z. B. Sauerstoff und Dampf, wird nicht mehr durch einen Rost, sondern durch acht Düsen, die gleichmäßig auf den Umfang verteilt sind, mit einer Geschwindigkeit von etwa 80 m/sec in die Brennstoffschicht eingeblasen. Hierbei gerät das Brennstoffbett in eine turbulente Bewegung. Bei dem ersten in Leuna umgebauten Generator 5 wurden die Düsen horizontal und genau radial eingesetzt. An dem Konus befindet sich noch ein Anheizstutzen, durch den der heiße Brennstoff aus einem besonderen Anheizgenerator beim Anfahren des „Winklers“ heruntergelassen wird. Durch den Staubrücklaufstutzen läuft der in dem Grobstaubabscheider, von dem später noch die Rede sein wird, aus dem Gas ausgeschiedene Staub in das Brennstoffbett des Generators zurück. Durch die an der Spitze des Konus befindlichen beiden ausgemauerten Stutzen wird die Asche von den Austragschnecken abgezogen.

Auf Grund der beim Generator 5 gesammelten Betriebserfahrungen wurden bei dem Umbau des „Leuna-Winklers 4“ die Düsen um 10° nach oben geneigt und gleichzeitig nicht mehr radial, sondern, um 10° von der Richtung des Radius abweichend, tangential eingesetzt,

wie Bild 5 zeigt. Von dieser Maßnahme wurde eine noch bessere Durchmischung des Brennstoffs mit dem Vergasungsmittel und ein längerer Vergasungsweg innerhalb des Brennstoffbettes erwartet. Gleichzeitig wurde der Konus länger und schlanker ausgeführt, und die Eindrehschnecken wurden etwa 2 m über den Düsen eingeführt. Hierbei ergab sich ein größerer Abstand zwischen den Düsen und den Eindrehschnecken; die Höhe des Brennstoffbettes wurde also vergrößert. Daraus folgt eine längere und intensivere Berührung zwischen dem Vergasungsmittel und dem Brennstoff. Die Zahl der Düsen wurde mit acht Stück beibehalten.

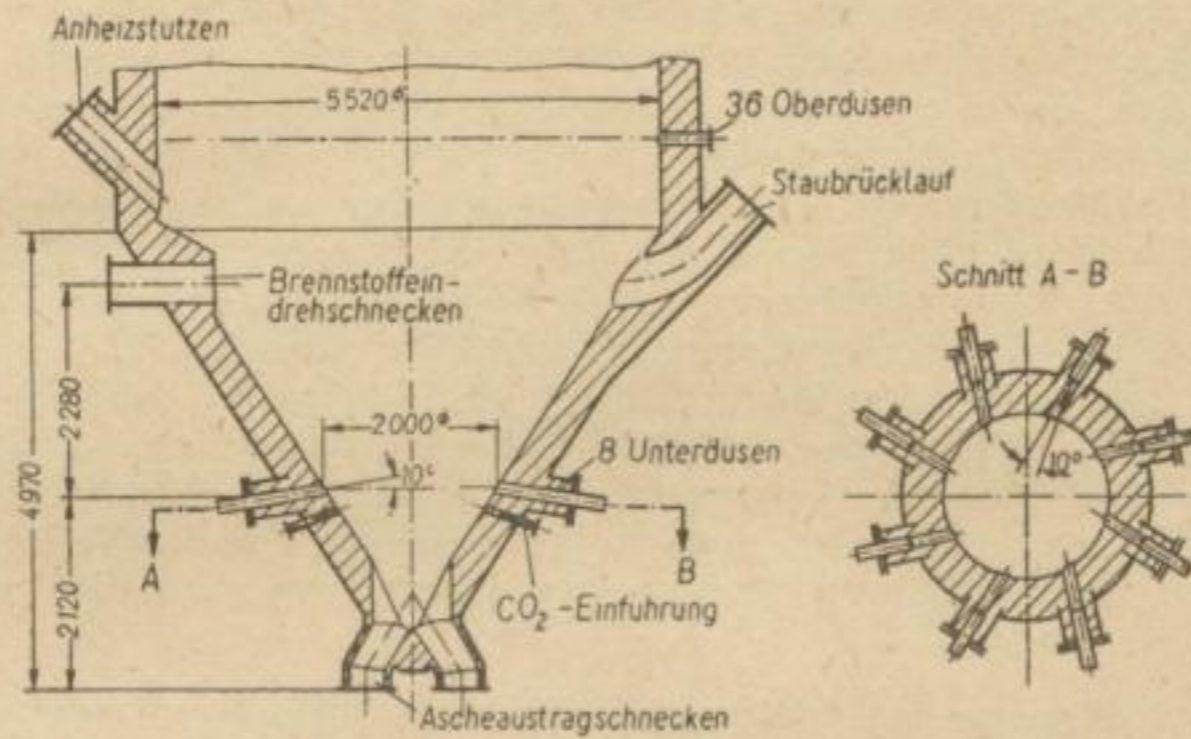


Bild 5. Konus mit Düsen für Winklergenerator 4

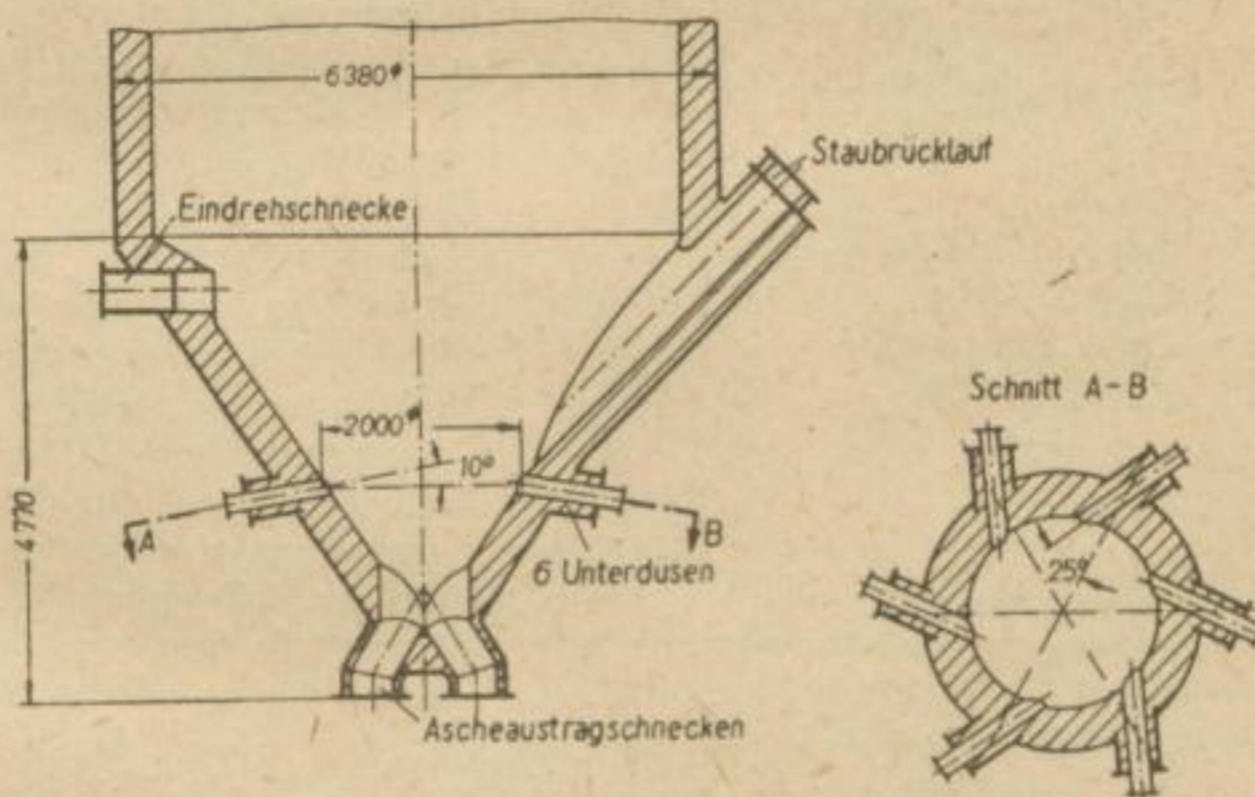


Bild 6. Konus mit Düsen für Winklergenerator 3

Dieser Weg wurde bei dem Umbau des Winklergenerators 3 konsequent verfolgt. Bei diesem Generator wurden die Unterdüsen ebenfalls mit 10° Neigung gegen die Horizontale eingebaut, gleichzeitig wurde aber die tangentielle Schrägstellung auf 25° gegen die radiale Richtung erhöht, wie dies aus Bild 6 zu ersehen ist. Wegen der dadurch erzielten noch stärkeren Turbulenz wurden sechs gegenüber den bisher verwendeten acht Düsen als aus-

reichend erachtet. Auf dem Bild ist die äußerst einfache Abführung der Asche durch zwei kurze, mit feuerfesten Steinen ausgemauerte Stützen zu ersehen, an die sich die Austragschnecken anschließen.

Die Vorteile des rostlosen Betriebes sind ganz offensichtlich. Wie Bild 6 zeigt, ist die Bauart einfach und übersichtlich, und es ergibt sich eine größere Unempfindlichkeit gegen Störungen bei Verschlackungen und Auftreten von Fremdkörpern. Durch den Wegfall der Windkammer einschließlich des Rostes, des Rührers und der ebenfalls wassergekühlten Ascheabfallrohre können praktisch kaum noch Betriebsstörungen auftreten, die durch die frühere Bauart bedingt waren. Es fallen erheblich weniger Reparaturen an, da weder bewegte noch wassergekühlte Bauteile vorhanden sind. Der größte betriebstechnische Vorteil aber wurde durch die Schrägstellung der Düsen und die dadurch bedingte bessere Durchwirbelung erzielt. Die Folgen dieser erhöhten Turbulenz sind ein besserer Vergasungswirkungsgrad, eine höhere Dampfersetzung und die dadurch bedingten günstigeren spezifischen Verbrauchszahlen. Der Vergleich der Ergebnisse beim Betrieb mit schräggestellten Düsen gegenüber dem früheren Rostbetrieb ergab, daß sich z. B. der spezifische Verbrauch an Grude für je $1000 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$ im Winklergas von 900 kg bei Rostbetrieb auf 833 kg beim Betrieb mit Düsen verringerte. Die Brennstoffeinsparung beträgt also etwa $7,5 \%$ und bedeutet bei den Winklergeneratoren größerer Leistungen, wie sie in Leuna im Betrieb sind, eine erhebliche Kostensenkung. Das Ergebnis des Betriebes der Winklergeneratoren mit Düsen ist also eine erhebliche Verbilligung des Gaspreises durch Senkung der Kosten für Brennstoff und Reparaturen. Außerdem konnte eine nennenswerte Erhöhung der Betriebssicherheit und eine Verlängerung der Betriebsperioden zwischen zwei Reparaturen durch den rostlosen Betrieb erreicht werden.

Eine weitere Maßnahme zur Erhöhung der Betriebssicherheit sei noch erwähnt: Außer den Unterdüsen (Bild 7) befindet sich über den Eindrehschnecken noch ein Kranz von 18 Oberdüsen. Beide Düsenarten waren früher mit einem Kühlmantel versehen, durch den

Wasser geleitet wurde. Auch diese Wasserkühlung war Anlaß zu häufigen Störungen. Durch die mit hoher Geschwindigkeit vorbeiwirbelnden Brennstoffteilchen wurden die Düsenköpfe abgeschliffen, so daß Kühlwasser in den Generatorraum eintrat. Dies führte zu Schlackenbildungen an den Düsenköpfen, so daß der Winklergenerator stillgelegt werden mußte. Die Wasserkühlung wurde entfernt und sämtliche Düsen aus einem C-22-Stahl hergestellt. Seither sind an den Düsen keine Störungen mehr aufgetreten. Die nach längerer Betriebszeit abgebrannten Düsenköpfe werden durch Anschweißen neuer Köpfe wieder instand gesetzt.

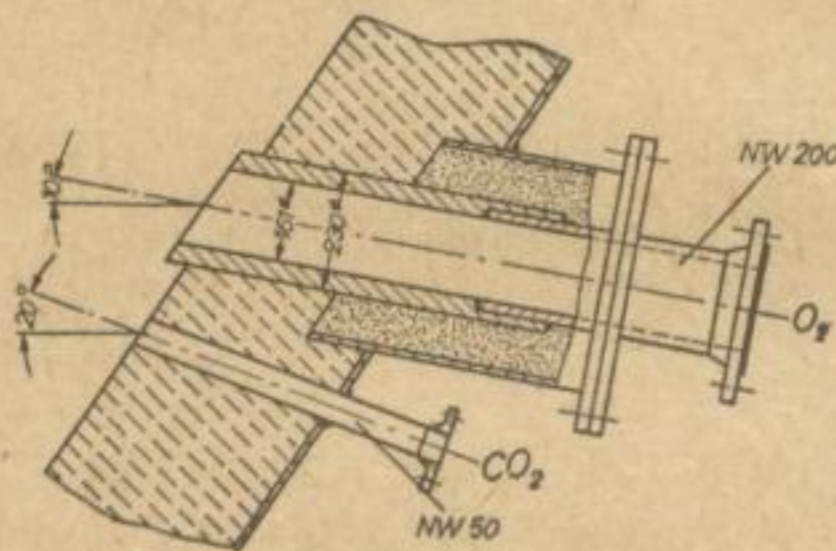


Bild 7
Unterdüsen des Winklergenerators
mit CO_2 -Kühlung
zur Verhinderung von Schlackenansatz

Bild 7 zeigt noch eine Kohlendioxidzuführung unter jeder Unterdüse. Diese hat den Zweck, die Temperatur des Brennstoffbettes in der Umgebung des Sauerstoffeintritts herabzusetzen und auf diese Weise Schlackenansätze zu vermeiden. Vielleicht hat die Einführung des Kohlendioxidstrahles noch eine rein mechanische Wirkung durch Abblasen von Schlackenansätzen in statu nascendi. Die hauptsächlichste Wirkung dürfte jedoch in der Kühlung zu suchen sein.

Die Oberdüsen, die früher mit einem Wassermantel versehen waren, werden neuerdings ebenfalls aus C-22-Stahl ohne Wasserkühlung hergestellt und mit oder ohne Kohlendioxidzuführung eingebaut, wie Bild 8 zeigt. Damit ist auch bei den Oberdüsen ein störungsfreier Betrieb gewährleistet.

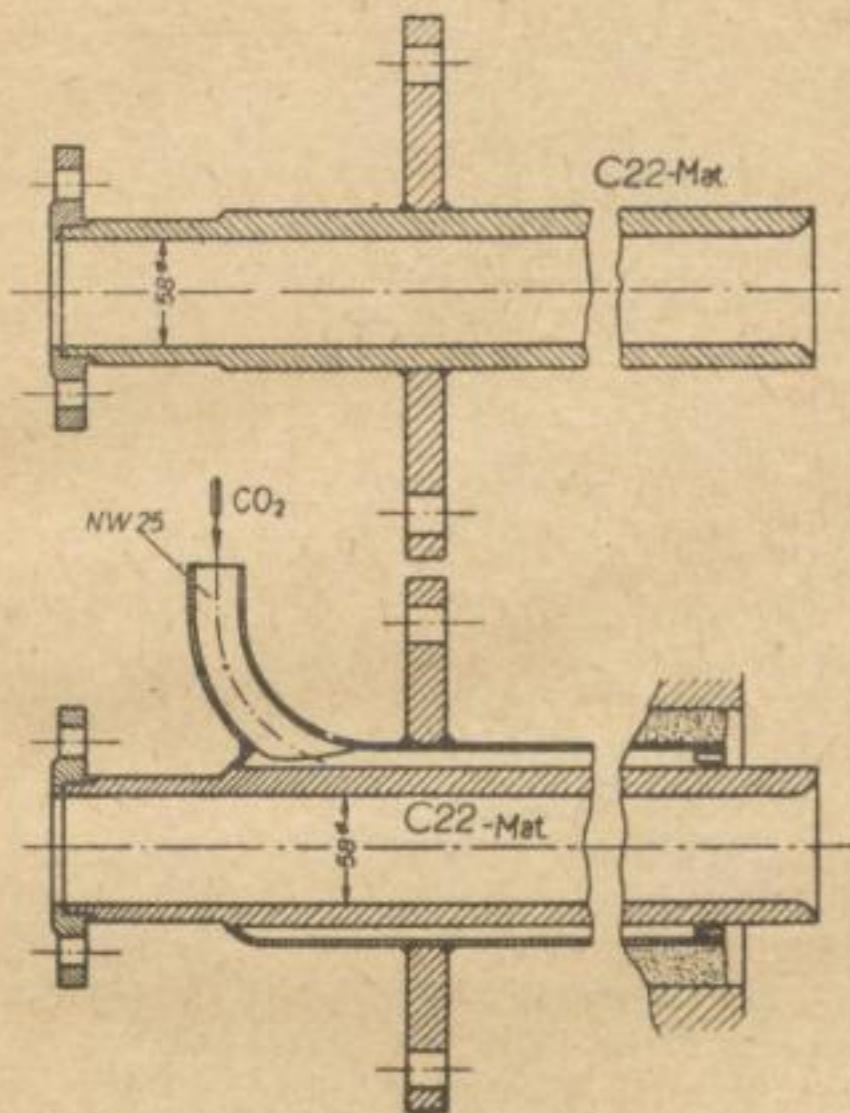


Bild 8
Oberdüsen des Winklergenerators

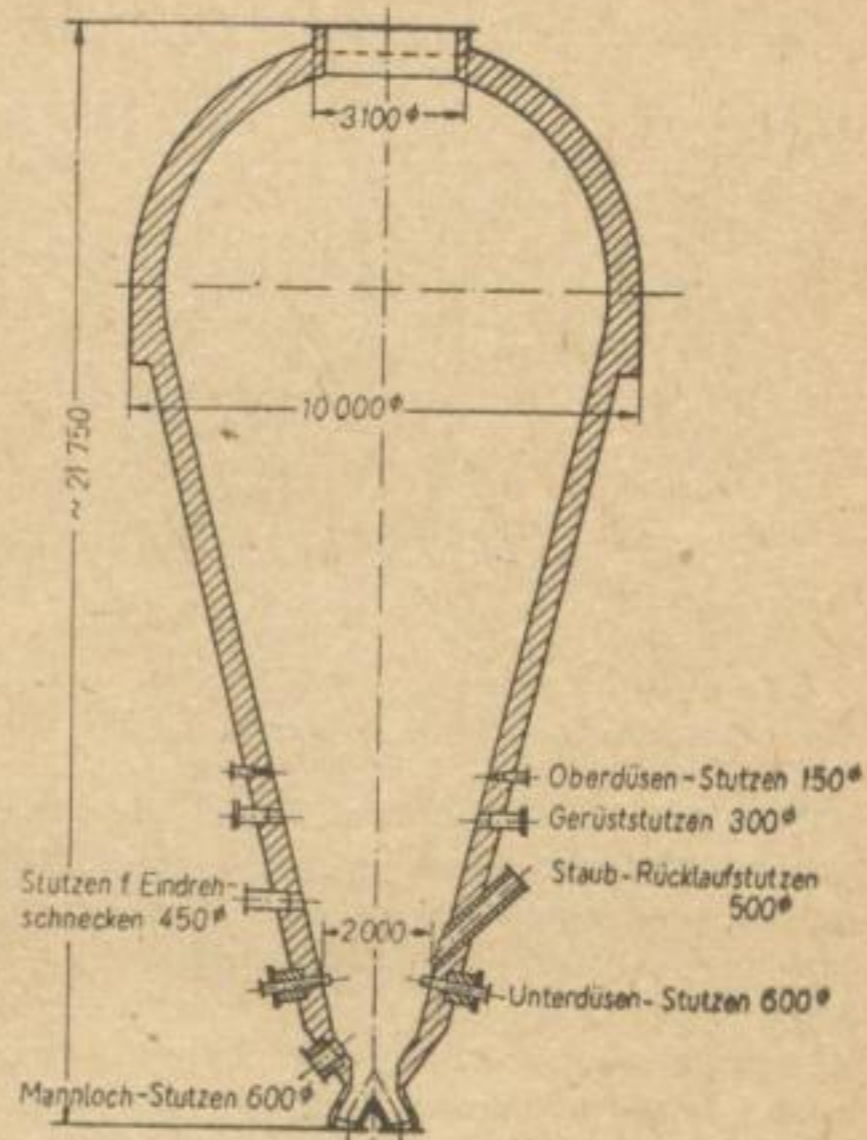


Bild 9
Winklergenerator 6

In Bild 9 ist der letzte Stand der Entwicklung des Winklergenerators dargestellt. Wie aus der Form des Konus von Winklergenerator 3 (Bild 6) zu ersehen ist, ergibt sich durch Verlängerung des Konus bis hinauf zur Kuppel konsequent im Extrem die Birnenform. Nach den neuesten Erfahrungen sollen die Winklergeneratoren, deren Bau im Leunawerk vorbereitet wird, eine birnenförmige Gestalt erhalten. Bei einer Leistung von 60 000 Nm³/h Wassergas werden diese Winklergeneratoren eine Gesamthöhe von rund 22 m und einen Kuppeldurchmesser von 10 m haben. Es ist zu hoffen, daß mit diesen neuen Generatoren die Stundenleistung von 60 000 Nm³/h merklich überschritten werden kann. Der Durchmesser der Kuppel wurde mit 10 m reichlich gewählt, um ein Zurückfallen der groben Brennstoffteile, eine bessere Brennstoffausnutzung und ferner eine Verringerung des aus dem Gasausgang mitgerissenen Staubes sowie eine Herabsetzung des Kohlenstoffgehaltes dieses Staubes zu erreichen. Die Anordnung der Oberdüsen und der Eindrehschnecken sowie des Staubrückfallrohres wurde wie beim Winklergenerator 3 beibehalten. Bei den unteren sechs Düsen wurde die erprobte Anordnung vom Winklergenerator 3 übernommen, um das mit der grundlegenden Veränderung der Generatorform übernommene Risiko nicht noch zu erhöhen. In Bild 10 ist der untere Konus dieses neuen „Winklers“ dargestellt. Es werden sechs Unterdüsen mit 10 bzw. 25 ° Neigung eingebaut. Der Staubrücklauf wird direkt in das Brennstoffbett zwischen Eindrehschnecken und Unterdüsen eingeführt. Für die Ascheabführung werden die beiden erprobten ausgemauerten Stützen beibehalten.

Nach der Erörterung der konstruktiven Maßnahmen am Winklergenerator zur Erhöhung der Betriebssicherheit und Verbilligung der Gaserzeugung sollen nun kurze Mitteilungen über die neuere Verfahrenstechnik gemacht werden, wie sie in Leuna nach erfolgreich durchgeführten Versuchen im halbtechnischen Maßstab entwickelt wurde und in der nächsten Zeit bei einer Großanlage angewendet werden wird.

Es ist wohl im allgemeinen bekannt, daß das Winklervergasungsverfahren neben seinen unbestreitbar großen Vorzügen, wie z. B. der großen Leistung je Einheit, der Verwendung billigen Brennstoffs, der großen Anpassungsfähigkeit an Belastungsschwankungen, einige

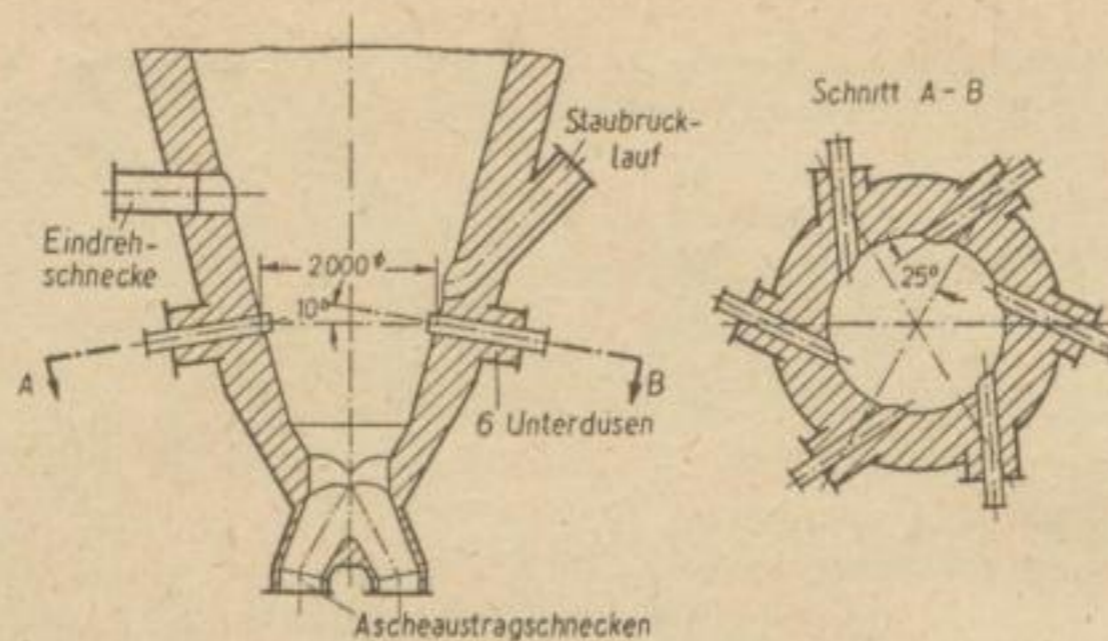


Bild 10. Konus mit Düsen, Winklergenerator 6

wenige kleine „Schönheitsfehler“ aufweist. Mit diesen Fehlern sind die hohe Temperatur der abgehenden Gase und die verhältnismäßig große Menge des mit den Gasen mitgerissenen Flugstaubes gemeint. Dieser Flugstaub, etwa 150 bis 200 g/Nm³, enthält 40 bis 45 % Kohlenstoff und stellte bisher eine Verlustquelle dar, die den Brennstoffverbrauch ungünstig beeinflusste. Auch die mit den Gasen am Ausgang des „Winklers“ abgehende Wärmemenge ist infolge der hohen Temperatur beträchtlich. Bei den Gaserzeugern mit hoher, ruhender Brennstoffschicht wird der Wärmeinhalt des erzeugten Gases weitgehend zur Vorwärmung des frischen, kalten Brennstoffes nutzbar gemacht, so daß der Abwärmeverlust gering ist. Dies ist bei den Winklergeneratoren nicht der Fall.

Diese beiden genannten Schönheitsfehler zwingen zu Überlegungen, wie die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verbessert werden kann. Das Ziel dieser Bestrebungen ist es, die fühlbare Wärme des erzeugten Gases und den Kohlenstoffgehalt in dem Flugstaub für den Vergasungsprozeß nutzbar zu machen. Bisher wurde die fühlbare Wärme des Gases in einem Abhitzeessel zur Dampferzeugung herangezogen. Das neue Verfahren besteht darin, mit der im Gas enthaltenen Wärmemenge den Vergasungsdampf auf höhere Temperatur zu bringen, damit Sauerstoff und Brennstoff eingespart werden.

Die Vergasungstemperatur im Winklergenerator beträgt etwa 900° C. Um den Vergasungsprozeß in Gang zu halten, müssen also der laufend in den Generator eingeführte Brennstoff und auch die Vergasungsmittel auf diese Temperatur gebracht werden. Zur Aufbringung der dafür erforderlichen Wärmemenge mußte bisher ein Teil der Grude in dem Generator mit Sauerstoff verbrannt werden. Dies ist naturgemäß eine sehr kostspielige Angelegenheit, da der Preis für den Sauerstoff verhältnismäßig hoch ist. Bei dem neuen Verfahren soll ein Teil dieser für die Aufwärmung des Brennstoffs und der Vergasungsmittel erforderlichen Wärmemenge dem Generator von außen in Form von hochüberhitztem Dampf zugeführt werden.

Die Versuche zur Erprobung dieses neuen Verfahrens wurden im halbtechnischen Maßstab in einem kleinen, rostlosen Versuchsgenerator in Leuna durchgeführt. Dieser Versuchsgenerator ist in Bild 11 dargestellt und hat einen lichten Schachtdurchmesser von 1580 mm und eine gesamte Höhe von etwa 9 m. Das Gemisch aus Sauerstoff und überhitztem Dampf wurde durch vier Düsen in den Konus eingeblasen. Wegen der hohen Gemischtemperatur von 450 bis 500° C wurde die Zuführungsleitung mit feuerfesten Steinen ausgemauert. Der Brennstoff wird durch Eindreh-schnecken in den Generator gebracht, und die Asche wird ähnlich wie bei den großen Winklergeneratoren durch eine Austragschnecke am unteren Teil des Konus abgeführt.

Mit der Vorwärmung des Vergasungsdampfes wurden sehr gute Ergebnisse erzielt. Bei einer Überhitzungstemperatur von 400° C ergab sich eine Einsparung an Brennstoff von 3 % und an Sauerstoff von 8 %, bei 600° C Dampfüberhitzung wurden 5 % Brennstoff und

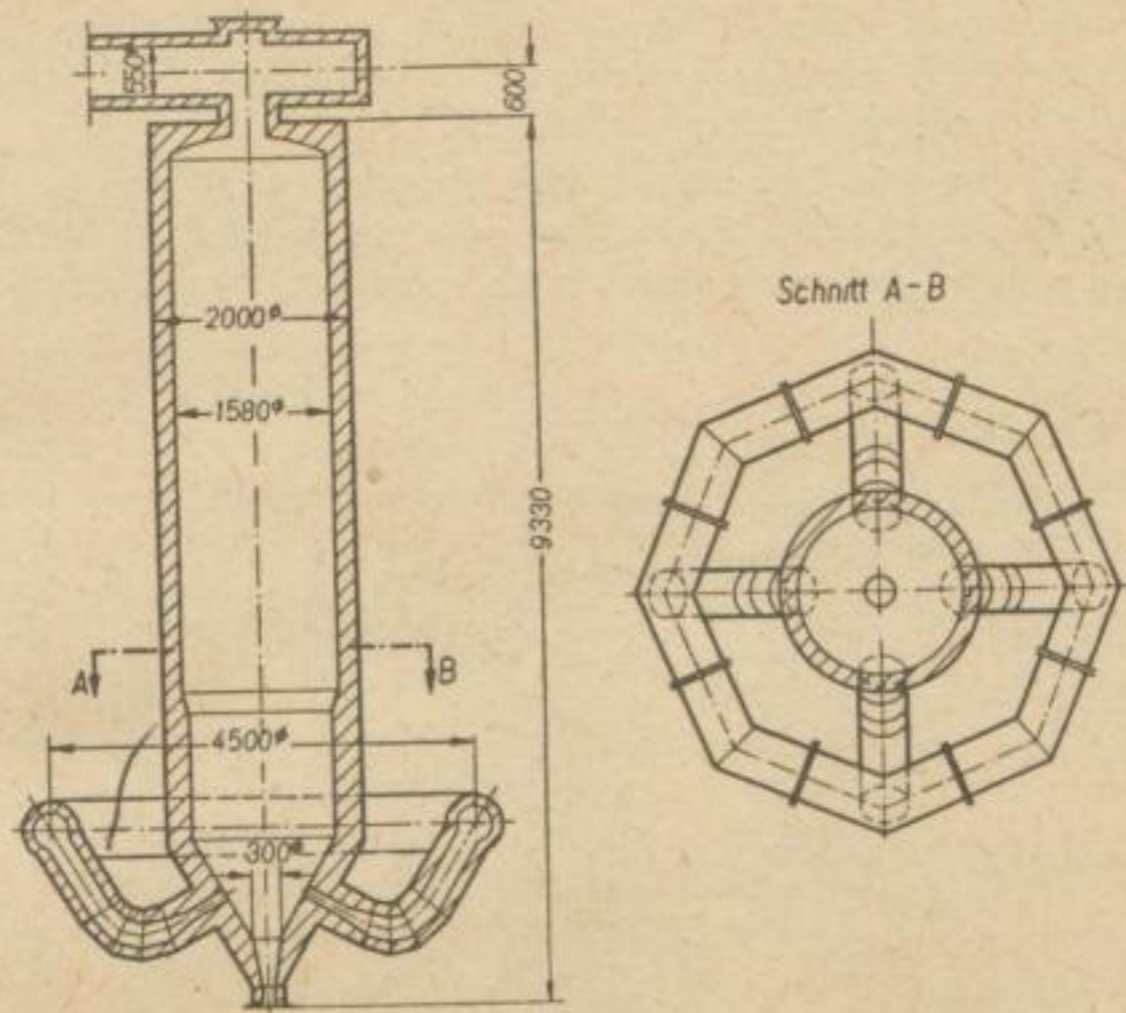


Bild 11. Versuchsgenerator

sogar 13 % Sauerstoff eingespart. Außerdem stieg bei 600 °C Dampftemperatur der CO+H₂-Gehalt des Gases um 1 % an, während der CO₂-Gehalt um 1 % absank. Bei der Vergasung mit Kohlensäure, die auf 600 °C vorgewärmt war, stieg der CO+H₂-Gehalt im Gas um etwa 11 % an, während sich der CO₂-Gehalt um 10 % verringerte.

Der Vergasungsdampf bzw. die Kohlensäure wurden bei den Versuchen in einen gasbeheizten Röhrenüberhitzer nach Bild 12 auf 600 °C gebracht. Dem Brenner wurden Heizgas und Luft zugeführt, die heißen Rauchgase durchströmten ein Röhrenbündel, durch das der zu überhitzende Dampf im Gegenstrom zu den Rauchgasen geleitet wurde. Die Rohrschlange,

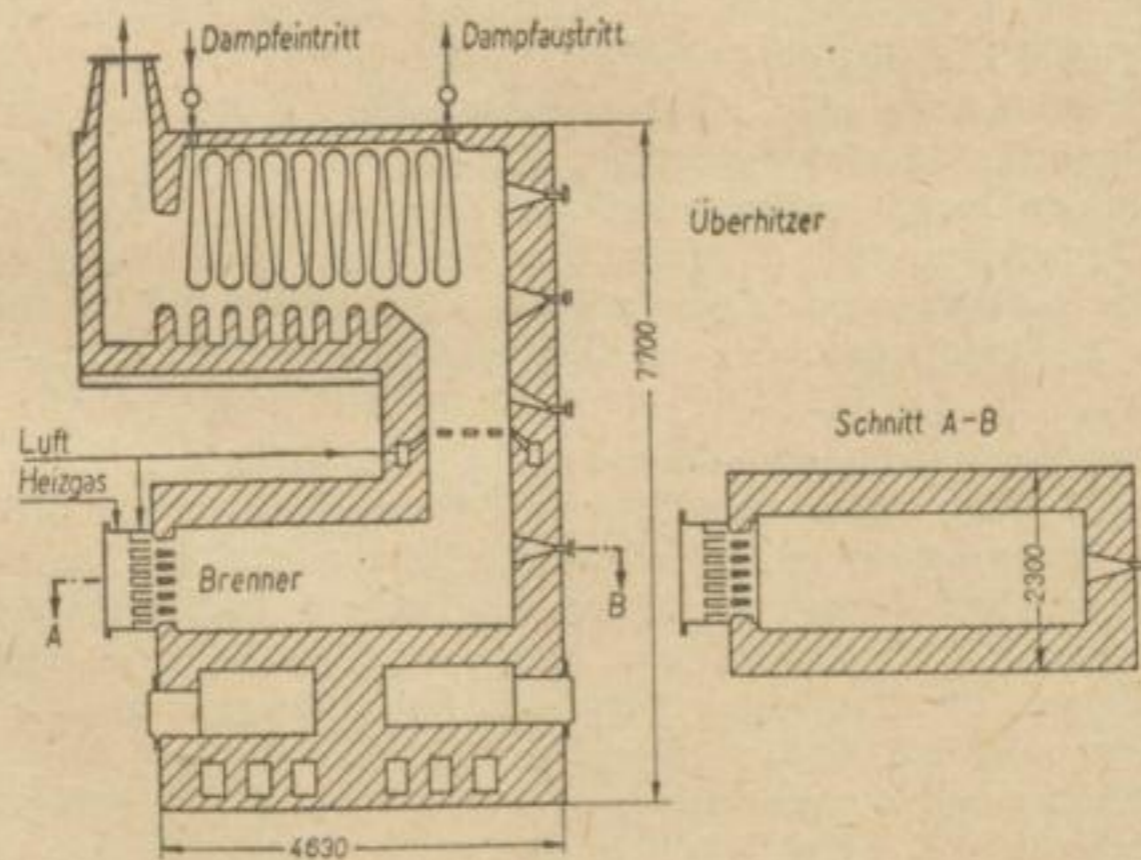


Bild 12. Gasbeheizter Dampfüberhitzer

in der der Vergasungsdampf überhitzt wurde, besteht im kalten Teil aus Sicromal 8 und im heißen Teil aus Sicromal 10. Für die verhältnismäßig kurze Zeit der Versuchsperioden erwies sich die Apparatur als genügend betriebssicher.

Großtechnisch soll nun die Überhitzung des Vergasungsdampfes in einer Abhitze-Verwertungsanlage für Leuna-Winkler 2 erfolgen, wie sie in Bild 13 dargestellt ist. Diese Abhitze-Verwertungsanlage hat, betriebstechnisch gesehen, zwei Aufgaben: Mit der Ab-

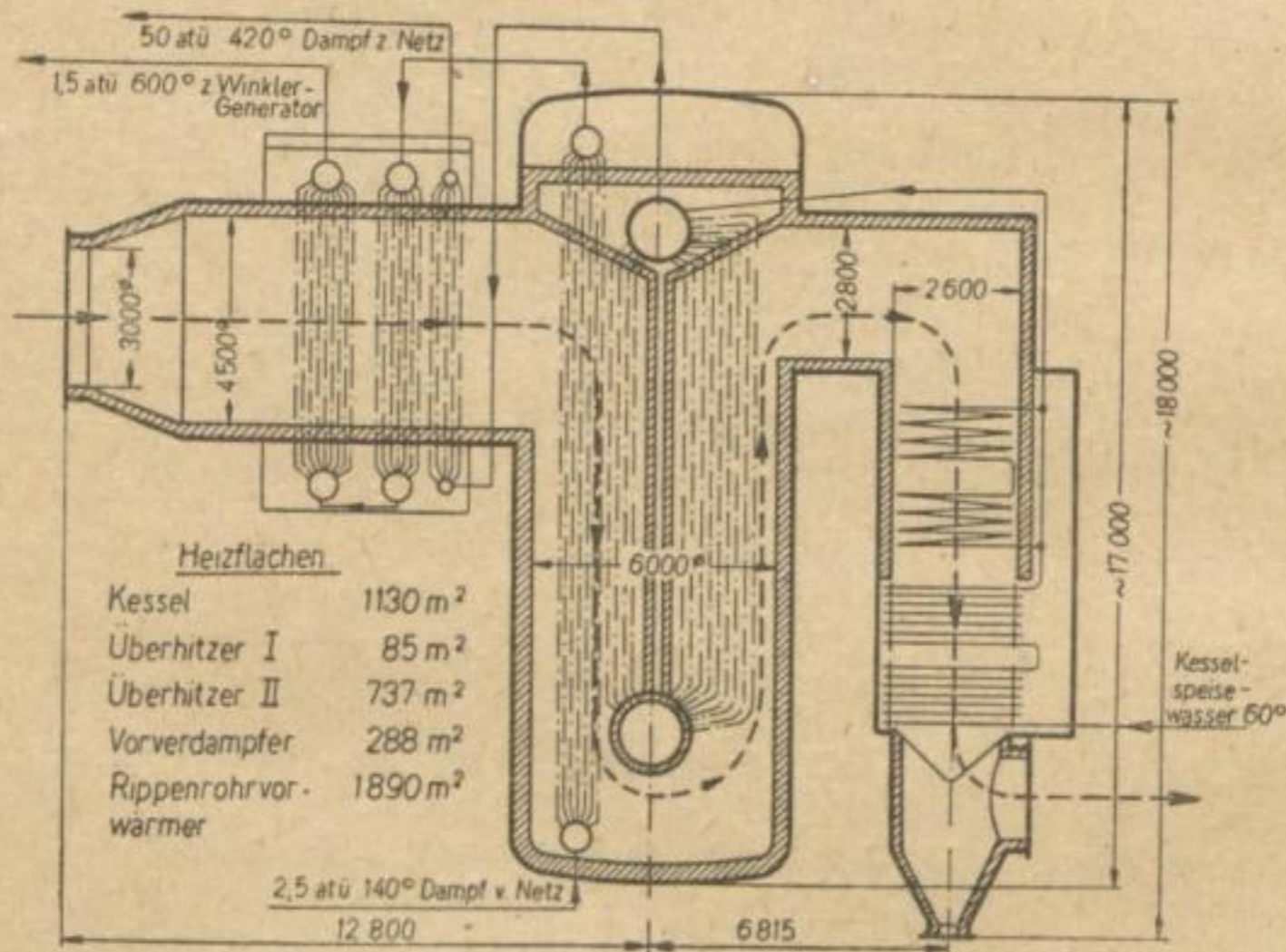


Bild 13. Abhitze-Kessel

wärme des Gases soll erstens der Vergasungsdampf auf 600° C überhitzt werden, und zweitens soll mit der Restwärme des Gases Dampf erzeugt werden. Apparativ ist diese doppelte Aufgabe wie folgt gelöst worden:

a) Dem Werknetz werden etwa 35 t/h Vergasungsdampf (2,5 atü, 140° C) entnommen und dem Überhitzer II, 1. Stufe zugeführt und in diesem auf 400° C erhitzt. Aus diesem Vorüberhitzer tritt der Dampf in den zweiteiligen Überhitzer II, 2. Stufe, in dem die weitere Erwärmung des Dampfes auf 600° C erfolgt. Von hier aus wird der Vergasungsdampf (1,5 atü, 600° C) nach dem Winklergenerator geleitet. Der Überhitzer II, 1. Stufe hängt zwischen den Siederrohren des 1. Kesselzuges. Die Heizfläche des Überhitzers II, 1. + 2. Stufe beträgt zusammen 737 m².

b) Die restliche Abwärme des Winklergases wird für die Erzeugung von 19 t/h Hochdruckdampf (50 atü, 420° C) nutzbar gemacht. Dies geschieht in einem Steilrohrkessel mit je einer Ober- und Untertrommel und einer Heizfläche von 1130 m². Das Kesselspeisewasser tritt mit 60° C in den Speisewasservorwärmer ein. Letzterer besteht im kalten Teil aus gußeisernen Rippenrohren (1890 m² Heizfläche) und im heißen Teil aus einem Vorverdampfer von 288 m² Heizfläche, der aus schmiedeeisernen Rohrschlangen zusammgebaut ist. Der erzeugte Dampf von 50 atü wird in dem Überhitzer I von 85 m² Heizfläche auf 420° C gebracht. Die Abhitzeverwertungsanlage wird von 60 000 Nm³/h Synthesegas durchströmt, das sich dabei von 850° C beim Eintritt in den ersten Überhitzer auf 180° C bei Austritt aus dem Speisewasservorwärmer abkühlt. Aus den Angaben über die Heizflächen kann

man ersehen, daß es sich hierbei um eine Anlage von beachtlicher Größe handelt. Diese Abhitzeverwertungsanlage wurde bei einer Magdeburger Firma in Auftrag gegeben. Die konstruktive Durchbildung des Überhitzers sowie die Auswahl und Beschaffung des Materials der Überhitzerrohre für eine Dampftemperatur von 600°C bereiten zur Zeit noch einige Schwierigkeiten, zumal das Rohrmaterial bei den auftretenden hohen Wandtemperaturen auch schwefelwasserstoffest sein muß. Für die Lieferfirma bedeutet der Bau einer derartigen Anlage völliges Neuland. Mit der Abhitzeverwertungsanlage wird also der größte Teil der Abwärme des Winklergases in Form von überhitztem Vergasungsdampf dem Vergasungsprozeß unmittelbar wieder zugeführt. Es ist zu erwarten, daß im Jahre 1959 die ersten Betriebsergebnisse dieser Großanlage vorliegen werden.

Wie schon erwähnt, besteht das zweite Problem der Verfahrensverbesserung darin, den Kohlenstoffgehalt im Flugstaub nutzbar zu machen. Um dies ausführen zu können, muß man den Flugstaub erst einmal trocken aus dem Gas gewinnen. Das ist um so wichtiger, als der Flugstaub sich auch in der nachgeschalteten Kühlapparatur sehr unangenehm bemerkbar macht. Dieser Flugstaub, ein scharfes und körniges Material von großer Härte, verursacht beispielsweise in dem Rohrsystem der Abhitzeverwertungsanlage, auf das er wie ein Sandstrahlgebläse wirkt, großen Verschleiß. Wegen dieser Abtragung an den Siede- und Überhitzerrohren wurde die Gasgeschwindigkeit beim Durchströmen dieser Anlage auf 6 m/sec begrenzt. Aber trotz dieser Vorsichtsmaßnahme bilden sich in unvermeidlichen Ecken und Winkeln des Gasweges und vor allem auch innerhalb der Rohrbündel selbst Gaswirbel, die örtlich eine weit höhere Geschwindigkeit als 6 m/sec aufweisen und die an schwer zugänglichen Stellen des Rohrsystems starke Abschleifungen verursachen. Hier kann nur eine Verminderung des Staubgehaltes je m^3 Gas Abhilfe schaffen.

Ferner hat der Flugstaub bei der ersten Berührung mit dem Kühlwasser in der Gasvorlage die unangenehme Eigenschaft, Verkrustungen zu bilden. Es ist nicht so, daß sich dieser Staub wie z. B. feiner Sand nach der Vermischung mit Wasser leicht fortspülen läßt oder daß er, wenn das Wasser-Staub-Gemisch zur Ruhe kommt, auf den Boden eines Gefäßes absinkt. Der Winklerstaub zeigt nach der Vermischung mit Wasser die Neigung, Calciumcarbonat auszuscheiden, und zwar an jeder Fläche, mit der er in Berührung kommt. Es bilden sich im Inneren der Gasvorlage oder auch an der Wandung der Rohrleitungen, durch die das Schlammwasser abgepumpt wird, schichtweise Ablagerungen nach der Art der Jahresringe im Holz. Diese Ablagerungen verringern die Querschnitte der Gasvorlage und der Rohrleitungen immer mehr, so daß schließlich die Winkleranlage zur Reinigung außer Betrieb genommen werden muß.

Wenn es gelingt, den Flugstaub vor dem Abhitzeessel aus dem Gasstrom zu entfernen, werden Störungen in der Abhitzeverwertungsanlage und Verkrustungen in der Naßreinigungsanlage vermieden und die Betriebsperioden bzw. die Reisezeiten einer Winkleranlage zwischen zwei Reparaturen erheblich verlängert werden.

Wie der Flugstaub bei einer großtechnischen Winkleranlage abgeschieden werden soll, zeigt Bild 14, das das Schema der geplanten Abhitzeverwertung und Heißgasentstaubung darstellt. Die Abscheidung des Flugstaubes soll in zwei Stufen erfolgen. Der in dem Grobstaubabscheider anfallende gröbere Staub wird dem Winklergenerator zur Nachvergasung wieder zugeführt, während der feinere Staub aus dem Feinstaubabscheider über einen Staubkühler und ein Zellenrad ausgetragen wird, um einer weiteren Verwendung zugeführt zu werden. Auf die in diesem Schema noch gezeigte Abhitzeverwertungsanlage wurde schon näher eingegangen. Über die geplante Heißgasentstaubungsanlage soll noch einiges gesagt werden. Bei der Projektierung dieser Entstaubungsanlage war es klar, daß mit der Entstaubung so großer Gasmengen bei Temperaturen von 800 bis 900°C völliges Neuland betreten werden mußte. Es war daher zunächst erforderlich, an Hand der vorhandenen umfangreichen Literatur aus den grundlegenden Arbeiten von RAMMLER, außerdem von BARTH, FEIFEL, NAGEL u. a. sich über die theoretischen Grundlagen der Gasentstaubung zu unterrichten. Sehr wertvoll waren auch die ausgezeichneten Ausführungen von LAPPEL über die Berechnung von Industrieentstaubern. BARTH veröffentlichte in einer Arbeit Angaben und Versuchsergebnisse von ausgeführten Entstaubern für Gichtgase. Hier waren zwar

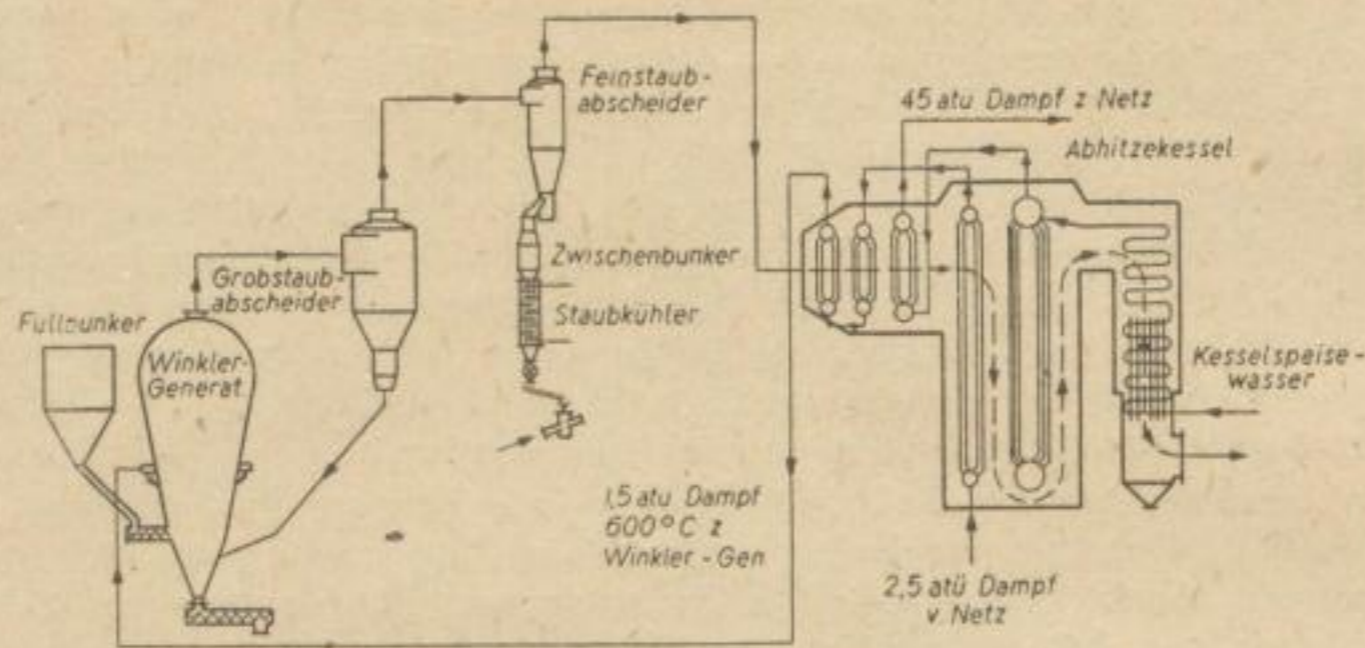
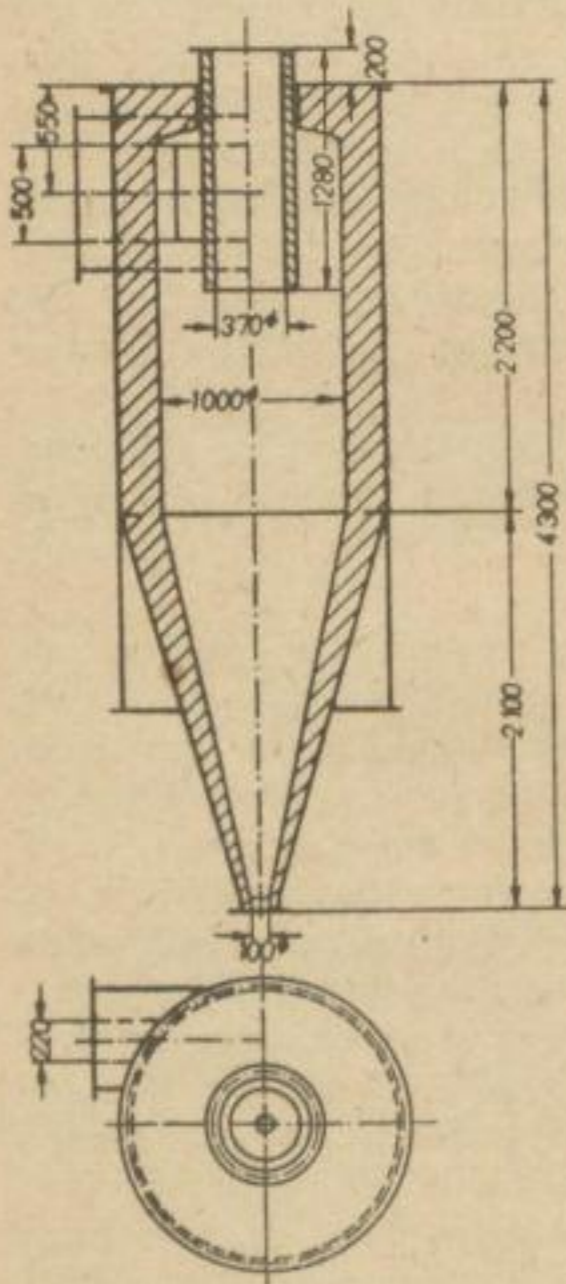


Bild 14. Geplante Abhitzeverwertung, Generator 2

die Gasmengen groß – bis zu 160 000 Betriebs- m^3/h –, aber die Temperatur der Gase betrug nur $150^\circ C$, so daß keine Parallele zu unserer Entstaubung für Gase mit einer Temperatur von 800 bis $900^\circ C$ gezogen werden konnte. Das gleiche Bild ergab sich bei längeren Verhandlungen mit einer Berliner Spezialfirma für Entstaubungsanlagen. Hier lagen umfangreiche Erfahrungen für die Berechnung und den Bau von Entstaubungsanlagen für große Abgasmengen von Kraftwerken vor. Aber auch bei diesen Anlagen handelte es sich um niedrige Gastemperaturen von 150 bis $200^\circ C$. Auf Grund eines Hinweises von RAMMLER wurde Verbindung mit einem VEB aufgenommen, der in der Nähe von Freiberg eine Anlage nach dem Wirbelschichtverfahren betreibt. In dieser Anlage werden Abgase von ca. $800^\circ C$ in einem Zyklonabscheider entstaubt. Mit diesem Betrieb wurde längere Zeit ein reger Erfahrungsaustausch gepflegt, der einige Anregungen für die Projektierung der Heißgasentstaubung brachte, obwohl die Betriebsverhältnisse dort anders lagen als in der Winkleranlage.

Bild 15
Staubzyklon für Versuchsgenerator

Diese Dinge wurden ausführlicher geschildert, um zu zeigen, daß bei der Projektierung der Heißgasentstaubung, in der etwa 260 000 Betriebs- m^3 Synthesegas/h zu entstauben sind, auf keinerlei Betriebserfahrungen von anderer Seite zurückgegriffen werden konnte und daß keine erprobten Berechnungsmethoden oder Erfahrungszahlen zur Verfügung standen.

Erst in den letzten Monaten ist ein kleiner Heißgasentstauber für $1000 Nm^3/h$ mit $900^\circ C$ Temperatur in der Versuchsanlage Leuna in Betrieb gekommen, den Bild 15 zeigt. Dieser Zyklon ist mit Schamotte material ausgemauert und hat am Gasausgang ein Tauchrohr aus Sicromal 8. Nach den bisherigen Tastversuchen wurde mit diesem Zyklon ein Abscheidungsgrad von 70 % erreicht, d. h., 70 % des in dem Gas enthaltenen Staubes wurden ausgeschieden. Nähere Ergebnisse mit und ohne Tauchrohr bleiben abzuwarten.

Die Konstruktion dieses kleinen Staubabscheiders erfolgte in Anlehnung an die von LAPPEL angegebenen Proportionen nach Bild 16. Von LAPPEL sind die hauptsächlichsten Kon-

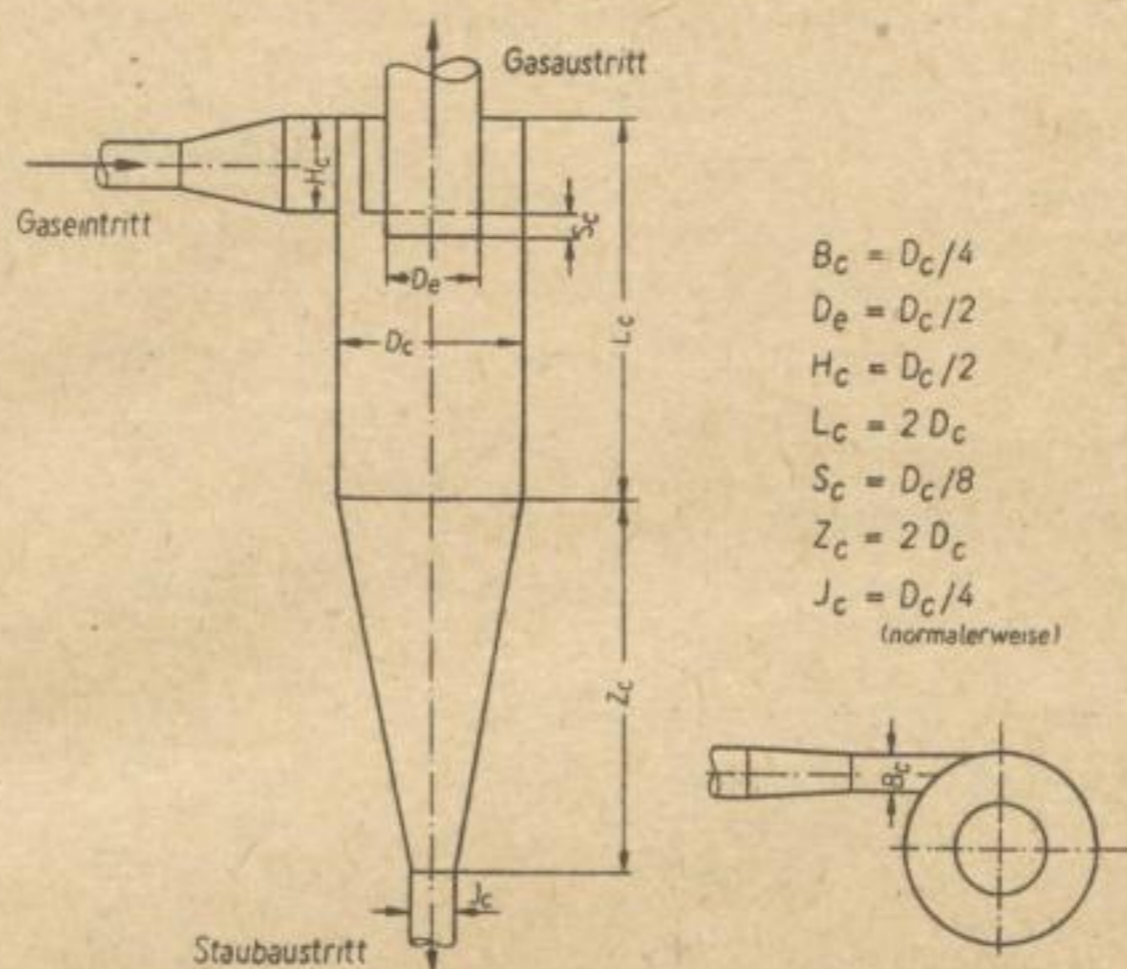


Bild 16. Proportionen eines Staubabscheiders

struktionsmaße, wie z. B. Eintrittsquerschnitt, Höhe des zylindrischen und konischen Teiles, Länge und Durchmesser des Tauchrohres, in ein bestimmtes Verhältnis gesetzt zu dem Durchmesser des zylindrischen Teiles des Staubabscheiders. Bei diesem Abscheider fallen die äußerst schlanke Form und der hohe und schmale Gaseintrittsquerschnitt auf. Das Ergebnis dieser Überlegungen, bei der Projektierung der Heißgasentstaubung für den Leuna-Winkler-generator 2 ist in Tabelle 1 dargelegt. Die erste Spalte gibt die Zahlen für den Grobstaubabscheider an, die zweite Spalte zeigt die entsprechenden Werte für den Feinstaubabscheider. Es sind 262 000 Betriebs- m^3 Gas/h mit einer Temperatur von $900^\circ C$ zu entstauben. Der Staubgehalt je Betriebs- m^3 Gas beträgt am Eingang in die Entstaubungsanlage 45,7 g. Aus der Gasanalyse errechnet sich eine Gaszähigkeit von $4,035 \times 10^{-6}$ bei $900^\circ C$. Diese Gaszähigkeit ist verhältnismäßig hoch und erschwert die Wanderung der abgeschiedenen Staubteilchen durch den im Zyklon rotierenden Gaswirbel an die Wandung des Abscheiders. Der Gaseintrittsquerschnitt hat die Form eines stehenden schmalen Rechtecks, damit der Gasstrom innerhalb des Zyklons eine geringe Breite hat, um die Ausscheidung der Staubteilchen zu erleichtern. Die Eintrittsgeschwindigkeit wurde bei dem Feinstaubabscheider mit 32,9 m/sec absichtlich hoch gewählt, um die Abscheidung des Staubes zu verbessern. Hier mußte ein Kompromiß geschlossen werden zwischen dem Gesamtentstaubungsgrad und dem Druckverlust in dem Abscheider. Denn mit der erhöhten Gasgeschwindigkeit steigt naturgemäß der Durchströmwiderstand des Zyklons und damit auch der Verschleiß an der feuerfesten Ausmauerung. Hier standen sich zwei Forderungen gegenüber: hohe Gasgeschwindigkeit – gute Abscheidung, aber großer Verschleiß am Mauerwerk und hoher Druckverlust oder aber niedrige Gasgeschwindigkeit – weniger Druckverlust, weniger Verschleiß, aber schlechter Abscheidungsgrad.

Ob der Kompromiß richtig gewählt wurde, müssen die späteren Betriebserfahrungen zeigen.

Aus der Siebanalyse des Staubes ist ersichtlich, daß dieser mit einem Anteil von nur 11,25 % unter 0,060 mm Korngröße nicht allzu fein ist, was für die Abscheidung von Vorteil ist. Ungünstig ist das geringe Schüttgewicht von nur 0,7 kg/l. Es ist zu erwarten, daß mit dem Grobstaubabscheider ein Gesamtabscheidungsgrad von 60 bis 80 % und mit dem Feinstaubabscheider ein solcher von 70 bis 80 % erreicht wird. Dieser Prozentsatz erscheint

Tabelle 1. Projektierte Heißgasentstaubung für Winkleranlage 2

Gegenstand	Dimension	Spalte 1 Grobstaub- abscheider	Spalte 2 Feinstaub- abscheider
Gasmenge trocken	Nm ³ /h	60 000	60 000
Wasserdampfgehalt des Gases	g/Nm ³	300	300
Gastemperatur vor Staubabscheider	°C	900	850
Gasmenge feucht	Betriebs-m ³	262 000 (900 ° C)	249 000 (850 ° C)
Staubgehalt im Gas vor Zyklon	g/Betriebs-m ³	45,7	9,65 – 19,50
Gasanalyse feuchtes Gas		27,2 % H ₂ O 18,2 % CO ₂ 21,9 % CO 31,1 % H ₂ 0,6 % CH ₄ 0,9 % H ₂ S 0,1 % N ₂	
Gas Zähigkeit (Viskositätskonstante)	$\frac{K_p \cdot \text{sec}}{\text{m}^2}$	4,035 · 10 ⁻⁸ (900 ° C)	
Höhe des Eintrittsquerschnittes	m	4,18	3,0
Breite des Eintrittsquerschnittes	m	1,00	0,7
Verhältnis: $\frac{\text{Höhe}}{\text{Breite}}$		4,18 : 1	4,28 : 1
Eintrittsquerschnitt am Zyklon	m ²	4,18	2,10
Gasgeschwindigkeit im Eintrittsquerschnitt	m/sec	17,4	32,9
Siebanalyse des Staubes vor Zyklon		> 1,5 mm 1,90 % 1,00–1,5 0,65 % 0,54–1,0 1,30 % 0,20–0,54 15,20 % 0,12–0,20 43,50 % 0,0888–0,12 7,70 % 0,075–0,088 12,50 % 0,060–0,075 6,00 % < 0,060 11,25 %	
Schüttgewicht des im Zyklon abzu- scheidenden Staubes	kg/l	Vor Grobstaub- abscheider 0,70	
Staubmenge im Gas vor Zyklon	kg/h	12 000	2400 – 4800
Im Zyklon abzuscheidende Staubmenge	kg/h	7200 – 9600	1680 – 3840
Erwarteter gesamter Entstaubungsgrad in %	%	60 – 80	70 – 80
Erwarteter Druckverlust im Zyklon	mm WS	50	150

niedrig, es ist aber zu bedenken, daß im vorliegenden Fall kein wertvolles Produkt in Staubform gewonnen werden soll, sondern daß nur ein Abfallprodukt aus dem Synthesegas, dem Haupterzeugnis der Winkleranlage, entfernt werden soll, um Betriebsschwierigkeiten zu vermeiden. Unter diesem Gesichtspunkt wäre eine Abscheidung von 70 bis 80 % des Staubes schon ein voller Erfolg.

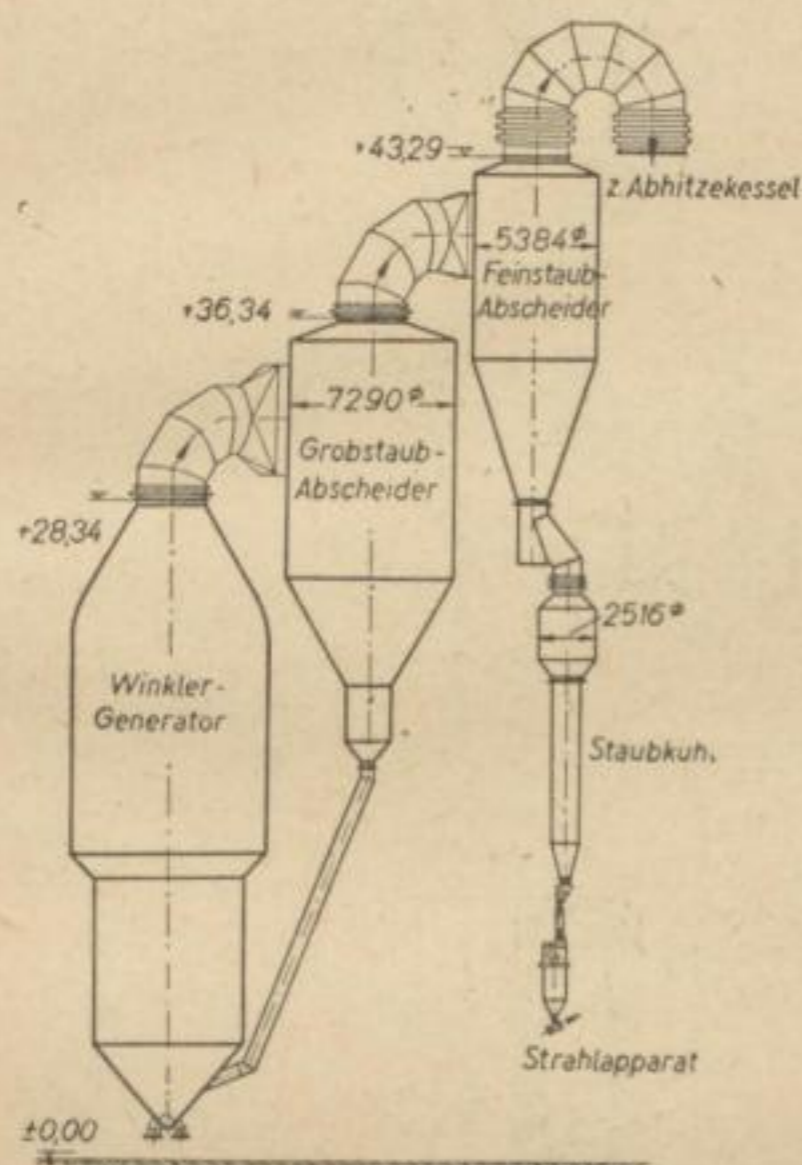


Bild 17
Winklergenerator, Heißgasentstaubung

Bild 17 zeigt die gesamte Anordnung der Entstaubungsanlage. Das im Winklergenerator erzeugte Gas durchströmt hintereinander den Grob- und Feinstaubabscheider, ehe es in die Abhitzeverwertungsanlage gelangt. Der grobe aus dem ersten Abscheider ausgeschiedene Staub wird in den Generator zurückgeführt. Hierbei ist von Wichtigkeit, daß das Rückführrohr für diesen Staub zwischen den Eindrehschnecken und den Unterdüsen, und zwar möglichst dicht über letzteren, in den Winklergenerator einmündet. Dadurch wird erreicht, daß der zurückgeführte Staub direkt in das wirbelnde Brennstoffbett gelangt und mit frischem, durch die Düsen einströmenden Sauerstoff in unmittelbare Berührung kommt. Der Grobstaub durchläuft also zwischen dem Winklergenerator und dem Grobabscheider einen Kreislauf, bis er zerkleinert, mit geringem C-Gehalt und mit feiner Körnung von dem Gasstrom in den Feinstaubabscheider weitergetragen wird. Hier wird der abgeschiedene Staub aus der Apparatur ausgetragen und einer weiteren Verwendung zugeführt.

Der Grobstaubabscheider (Bild 18) ist etwa 19 m hoch und hat einen lichten Durchmesser von 6,5 m. Der hohe und schmale Eintrittsquerschnitt ist gesondert dargestellt. Am unteren Ende des Abscheiders befindet sich ein kleiner Staubsammelraum. Dieser Raum ist für die

Güte der Abscheidung wichtig, da er mit dazu beiträgt, daß sich der abgeschiedene Staub von dem Gaswirbel löst und von diesem nicht wieder nach oben gerissen wird. Von dem Einbau eines Tauchrohres am Gasausgang wurde notgedrungen abgesehen, da seine Ausbildung bei der Größe des Gasausgangsquerschnitts (2,5 m Durchmesser) und bei der hohen Gastemperatur Schwierigkeiten bereitet hätte. Man hätte ein Tauchrohr entweder aus hochhitzebeständigem Stahl oder ein solches mit einer Wasserkühlung verwenden müssen. Beide haben konstruktive und betriebliche Nachteile. Im vorliegenden Fall soll nur eine Wulst aus feuerfesten Steinen eingebaut werden, die von dem Gasausgangsrohr nach unten in das Innere des Zyklons hineinragt und ein Abströmen des eingetretenen Gases direkt nach dem Gasausgang verhindert. Der gesamte Abscheider ist mit feuerfestem Mauerwerk ausgekleidet.

Der Feinstaubabscheider, der in Bild 19 gezeigt wird, ist nach den gleichen Gesichtspunkten entworfen wie der Grobstaubabscheider, nur hat er, entsprechend der hohen Gasgeschwindigkeit, kleinere Querschnitte und ist im ganzen schlanker gehalten. Ein besonderes Problem besteht bei dem Feinstaubabscheider in der Auswahl des Materials für die feuerfeste Ausmauerung. Wegen der hohen Gasgeschwindigkeit ist mit einem größeren Verschleiß im Mauerwerk zu rechnen. Aus diesem Grunde wurde als Ausmauerungsmaterial für den oberen Teil des Entstaubers ein Korund-Stein und für den unteren Teil ein Spezial-Schamotte-Formstein gewählt. Beide haben eine etwa doppelt so hohe Abriebfestigkeit wie normale Schamottesteine. In bezug auf Härte wäre Siliziumcarbid das geeignetste Material, da es

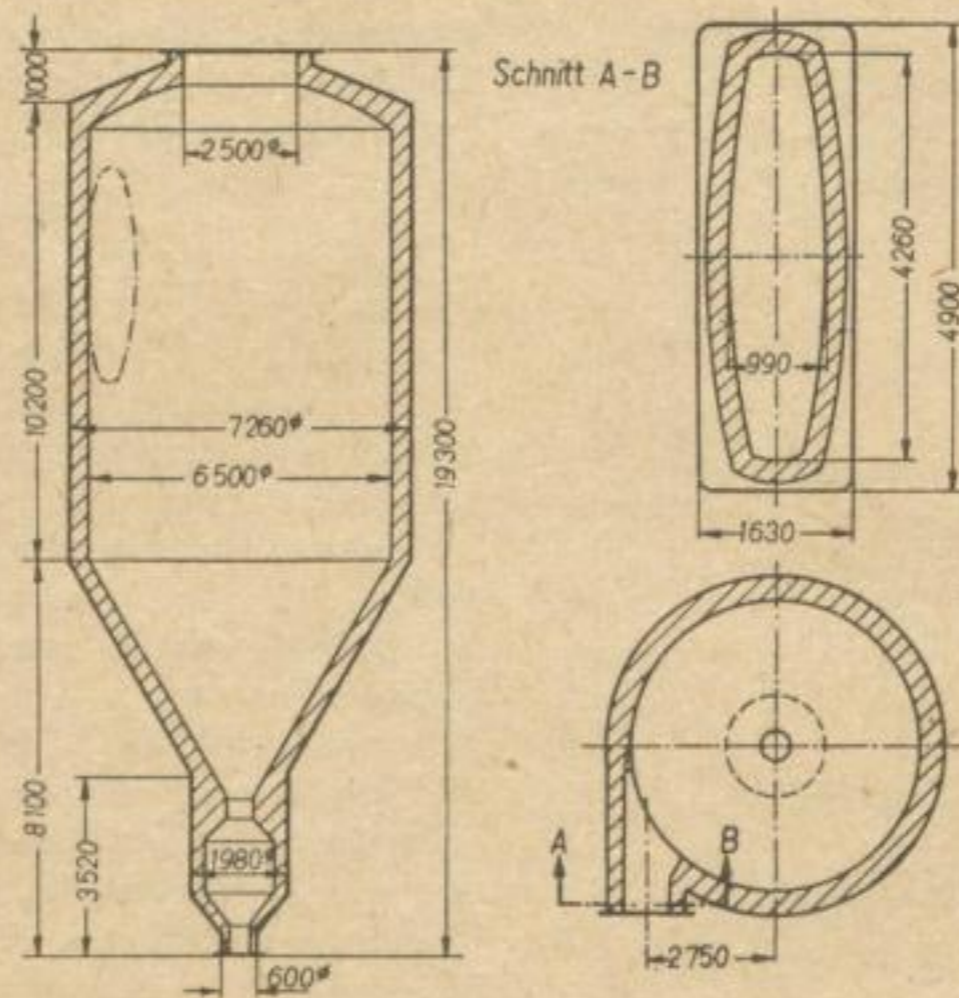


Bild 18. Grobstaubabscheider

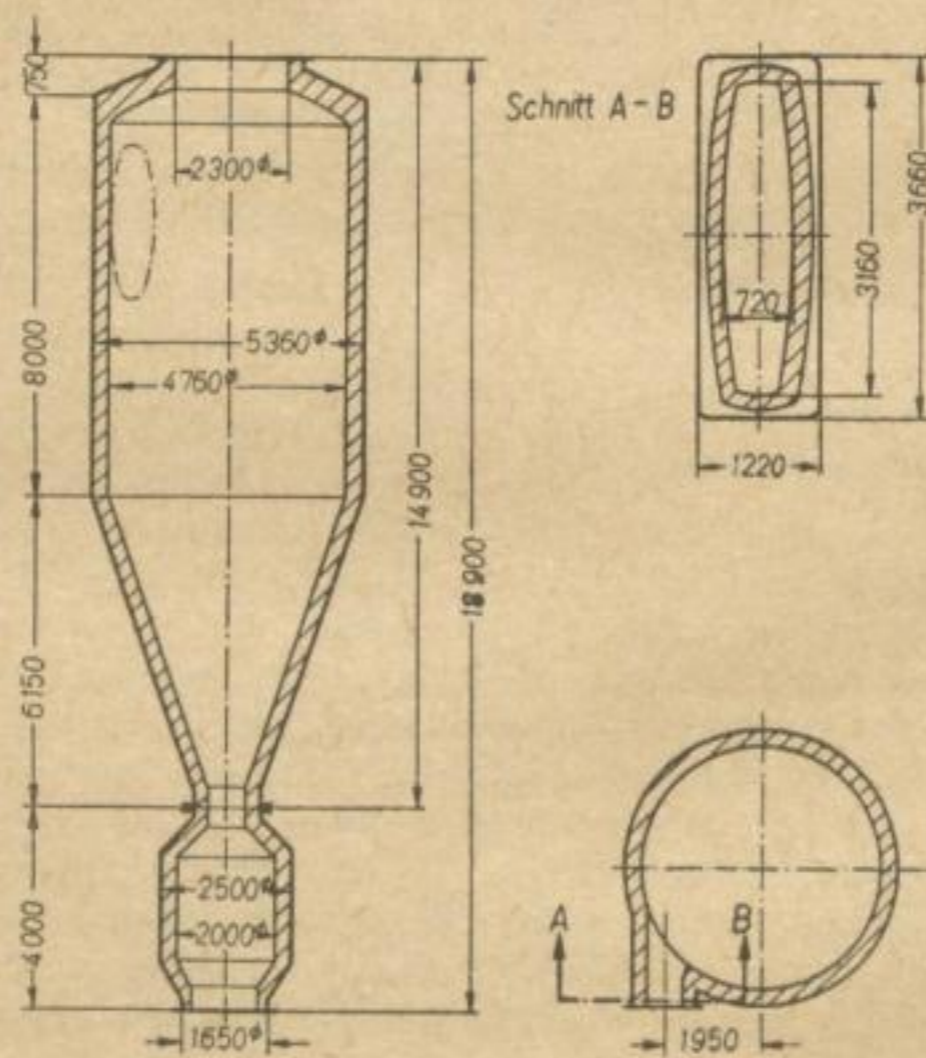


Bild 19. Feinstaubabscheider

eine etwa fünfmal so große Abriebfestigkeit hat im Vergleich zu normalen Schamottesteinen. Wegen seines hohen Preises scheidet aber Siliziumcarbid als Ausmauerungsmaterial für den vorstehenden Zweck aus.

Nachdem der Staub trocken aus dem Gasstrom gewonnen ist, handelt es sich darum, seinen Kohlenstoffgehalt von 40 bis 45 % für den Vergasungsprozeß durch Verbrennung in

einer Schmelzkammer, deren heiße Verbrennungsgase dem Winklergenerator wieder zugeführt werden, nutzbar zu machen. Dies wird z. Z. in einer Versuchsanlage, deren Schema Bild 20 zeigt, erprobt. Der in dem Zyklon aus dem Winklergas abgeschiedene Staub wird aus dem Vorratsbunker über ein Zellenrad und einen Dampfstrahlapparat dem Brenner der Schmelzkammer zugeführt. Die Verbrennung erfolgt mit Sauerstoff unter Zusatz von Dampf zur Temperaturregulierung. Lediglich zum Anheizen der Kammer werden Heizgas und Luft ver-

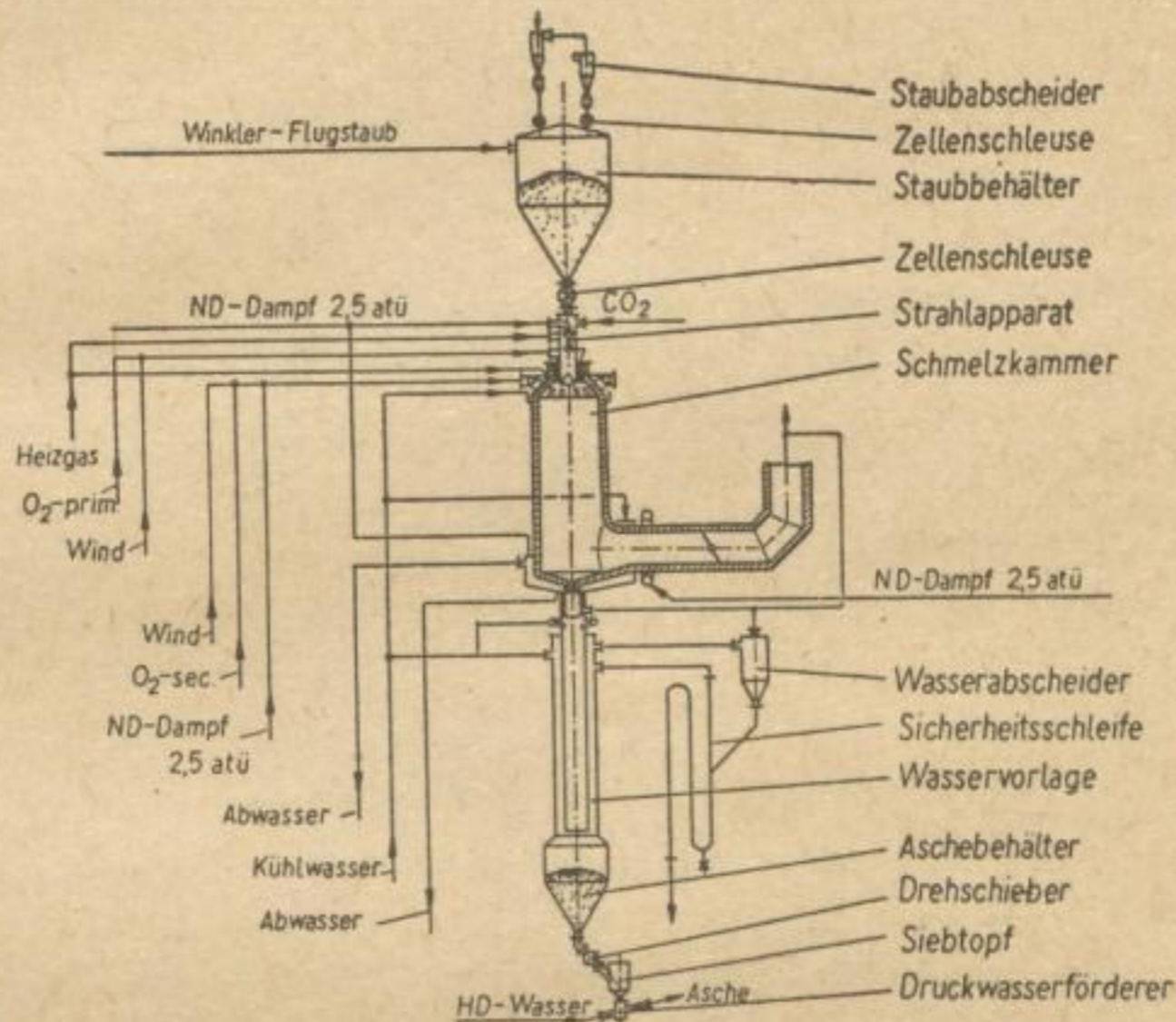


Bild 20. Schmelzkammer zur Verbrennung von Winkler-Flugstaub

wendet. Die Verbrennung mit Sauerstoff ist erforderlich, um einmal die Schmelztemperatur der Asche zu erreichen und zum anderen, um stickstofffreie Verbrennungsgase zu erhalten, die dem Winklergenerator zur Erzeugung von Synthesegas wieder zugegeben werden sollen. Im Austrittsstutzen der Schmelzkammer wird Kühldampf in die sehr heißen Verbrennungsgase, die eine Temperatur von etwa 1600°C haben, eingeblasen. Die flüssige Schlacke tropft von dem schrägen Boden der Schmelzkammer kontinuierlich in einen Granulierbehälter, der gleichzeitig als Wassertauchtopf ausgebildet ist, um einen gasdichten Abschluß der unter Überdruck stehenden Schmelzkammer gegenüber der Atmosphäre zu erreichen. Am oberen Ende des Granuliertopfes wird die aus der Kammer abfließende Schlacke mit Wasser bebraust und so in eine granuliert Form überführt. Diese granuliert Schlacke wird aus einem Vorratsbehälter, der sich am unteren Ende des Granuliertopfes befindet, durch einen Strahlapparat mit Druckwasser fortgespült. Bei günstigem Verlauf der Versuche ist mit einer Brennstoffeinsparung von etwa 10 % und mit einer geringen Erhöhung des $\text{CO} + \text{H}_2$ -Gehaltes im Synthesegas zu rechnen.

Ein weiterer Brennstoffverlust entsteht noch durch den C-Gehalt in der Asche, die durch die Austragschnecken am unteren Ende des Generatorkonus ausgetragen wird. Es soll versucht werden, den C-Gehalt dieser heißen Asche durch Einblasen von Dampf für die Gas-erzeugung nutzbar zu machen. Das Schema einer für diesen Zweck gebauten kleinen halb-technischen Versuchsanlage zeigt Bild 21. Die heiße Asche wird durch einen Dampfstrahl-

apparat in einen Nachvergaser gedrückt. Schon auf dem Wege dorthin soll eine Vergasung durch den Förderdampf erfolgen. Die restliche Vergasung wird in dem Vergasungsapparat ebenfalls mit Dampf durchgeführt. Mit dieser Apparatur wurden bisher nur Vorversuche durchgeführt. Bei günstigem Verlauf ist mit einer Brennstoffeinsparung zu rechnen.

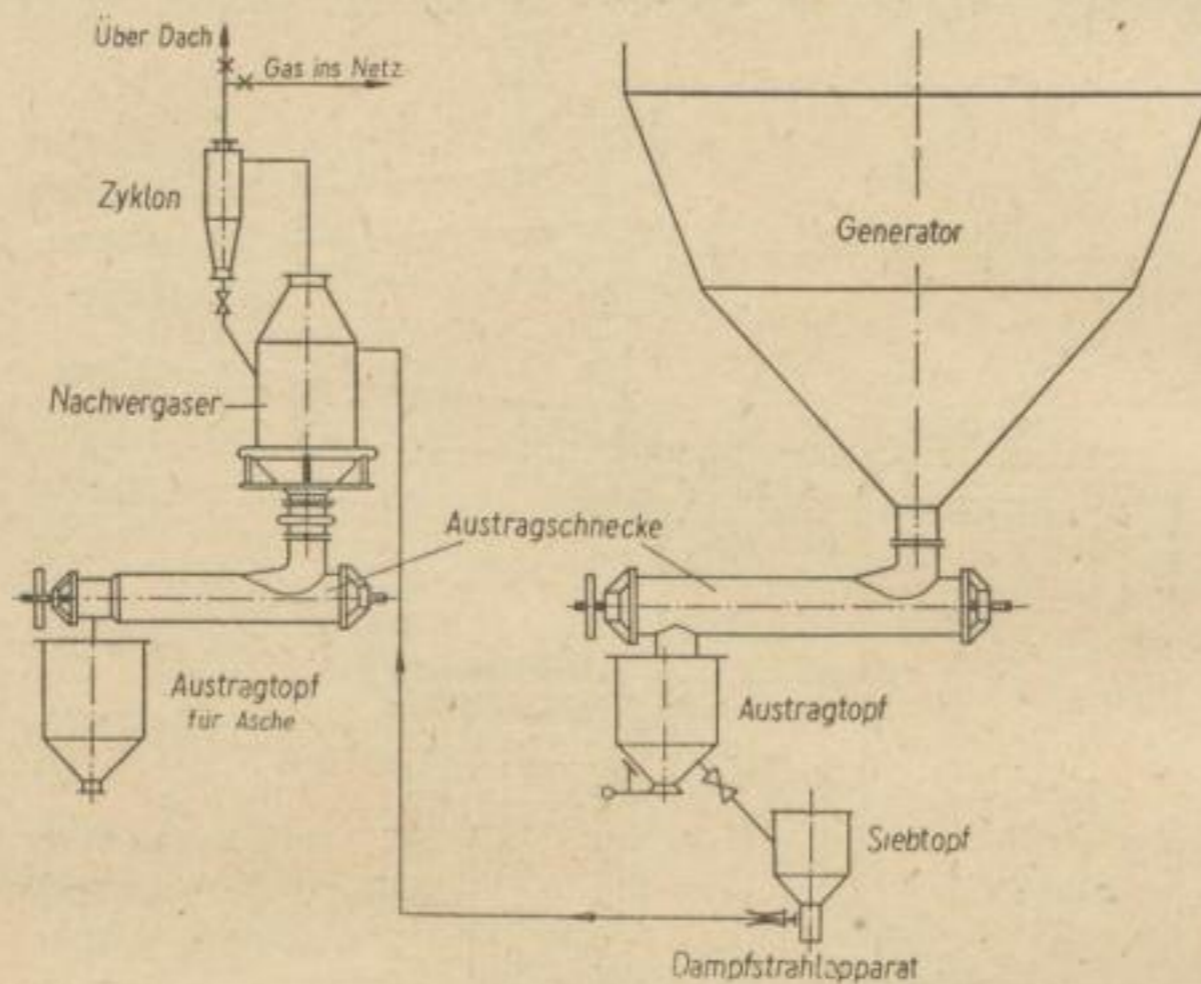


Bild 21. Schema der Nachvergaserung

In den vorstehenden Ausführungen wurde versucht, einen kurzen Überblick über die neuere Entwicklung der Vergasungstechnik nach dem Winklerv erfahren zu geben. Diese Entwicklung ist gekennzeichnet einmal durch apparative Verbesserungen zur Erhöhung der Betriebssicherung des Vergasungsapparates durch Wegfall des Rostes mit Rührer und Einblasen des Vergasungsmittels durch Düsen. Dadurch entfallen alle wassergekühlten Teile mit ihrer Störanfälligkeit und ihren hohen Reparaturkosten. Zum anderen werden neue Wege gezeigt zur Verbesserung der Verfahrenstechnik. Durch Nutzbarmachung der fühlbaren Wärme des Gases zur Überhitzung des Vergasungsdampfes auf 600°C sind erhebliche Einsparungen an Sauerstoff und Brennstoff zu erzielen. Die trockene Gewinnung des Flugstaubes ermöglicht eine Schonung der nachgeschalteten Abhitzeverwertungsanlage, eine Verringerung der Schwierigkeiten in der Naßentstaubung und eine Nutzbarmachung des Kohlenstoffgehaltes der Flugasche in einer Schmelzkammer oder auf andere Weise, woraus sich wiederum eine Brennstoffeinsparung ergibt. Es ist zu hoffen, daß in etwa zwei Jahren die ersten großtechnischen Betriebsergebnisse der neuen Verfahrenstechnik vorliegen werden. Dabei werden vor allem die Erfahrungen mit der Entstaubung größerer Gasmengen bei hohen Temperaturen sicherlich auch in anderen Industriezweigen, wie z. B. der Hüttenindustrie, großes Interesse finden.

Literatur

- [1] NAGEL, R.: Zusammenhänge zwischen Gesamtentstaubungsgrad, Teilentstaubungsgrad und Fraktionsentstaubungsgrad unter besonderer Berücksichtigung der Fliehkraftabscheider. Die Wärme 59, Nr. 44 (1936) Sonderdruck.
- [2] FEIFEL, E.: Zyklonentstaubung – Der Zyklon als Wirbelsenke. Forschung Bd. 9 (1938) S. 68–81.

- [3] FEIFEL, E.: Zyklonentstaubung, die ideale Wirbelsenke und ihre Näherung. *Forschung* Bd. 10 (1939) S. 212–219.
- [4] RAMMLER, E., und BREITLING, K.: Über die Zähigkeit von Gasen und Gasgemischen sowie ihre Abhängigkeit von der Temperatur. *Berichte des Reichskohlenrates*, Bericht E 6, S. 1–9.
- [5] JARMUSKE, M.: Entwicklung und Stand der Feifel-Wirbelsieb-Entstaubungsanlagen. *Archiv für Wärmewirtschaft und Dampfkesselwesen* Bd. 25 (1944) S. 95–99.
- [6] NAGEL, R.: Der Zyklon als Staubabscheider. *BWK* Bd. 3 (1951) S. 331–334.
- [7] SORGNIT, H.: Beitrag zur Arbeitsweise von Zyklonen bei hohen Temperaturen. *Energetechnik* 1 (1951) S. 141–144.
- [8] RAMMLER, E., und AUGUSTIN, O.: Schwebegeschwindigkeit von Kohlekörnern. *Braunkohle* 38 (1939) S. 1–10.
- [9] ROSIN, P., RAMMLER, E., und INTELMAAN, W.: Grundlagen und Grenzen der Zyklonentstaubung. *Z VDI* Bd. 76 (1932) S. 433–437.
- [10] NAGEL, R.: Zur Frage der Güte von Fliehkraftentstaubern. *Archiv für Wärmewirtschaft* Bd. 17 (1936) S. 203–206.
- [11] WELLMANN, F.: Die Strömungsvorgänge in Zyklonen. Die wissenschaftlichen Grundlagen der van Tongeren-Entstauber. *Feuerungstechnik* 26 (1938) S. 137–145.
- [12] NAGEL, R.: Die Abscheide- und Sichtwirkung des Wirblers. *Techn. Mitteilungen, Essen*, Bd. 84 (1941) S. 189–196.
- [13] Kolloquium über Zyklonabscheider des Fachausschusses für Staubtechnik. *VDI, Chemie-Ing.-Techn.* 25 (1953) Nr. 5.
- [14] SAUERMANN, W.: Gasreinigung durch Sackfilter und Zyklo. *Erzbergbau und Metallhüttenwesen* 5 (1952) S. 185–191.
- [15] DOBREFF, J.: Zyklonentstauber. *Energetechnik* 4 (1954) S. 433–437.
- [16] DITTRICH, L.: Mechanische Industrieentstauber. *Chemie-Ing.-Techn.* 25 (1953) S. 185–191.
- [17] BARTH, W.: Vorreinigung von Gichtgasen in Wirblern. *Stahl und Eisen* 55 (1935) S. 1129–1134.
- [18] TERLINDEN, A. J.: Untersuchungen an Zyklonabscheidern. *Tonindustrie-Zeitung* 77 (1953) S. 49–53.
- [19] WOLF, R.: Korntrennung in ebenen spiralförmigen Luftströmungen. *Zement – Kalk – Gips* 3 (1950) S. 141–147.
- [20] HAHN, W.: Mechanische Rauchgasfilter. *Mitteilungen der VGB* (1954) Heft 32.
- [21] LAPPEL, C. E.: Berechnung von Industrieentstaubern. *Chemical engineer handbook*, 3. Auflage (1950) S. 1024 ff.
- [22] LAPPEL, C. E.: Mechanische Industrie-Entstauber. *Chem. Engng.* 58 (1951) S. 144/51.
- [23] VDI-Tagungsheft Nr. 3: Probleme des Zyklonabscheiders. Herausgeber: W. BARTH i. A. d. Fachausschusses für Staubtechnik im VDI, 44 Seiten, 51 Abb. Verlag des VDI Düsseldorf.

Diskussion

Dr. PAETZOLD, Leuna:

Ich danke Herrn von Portatius für seinen inhaltsreichen Vortrag. Wir haben erfahren, daß das Wirbelschichtverfahren eine bedeutende Vergangenheit hat und daß es viel Arbeit gekostet hat, dieses Verfahren auf den heutigen Stand zu bringen. Wir haben aber auch

gehört, daß das Wirbelschichtverfahren zweifellos noch nicht am Ende seiner Entwicklung steht, sondern daß noch allerhand Möglichkeiten zu seiner weiteren Vervollkommnung bestehen, die teilweise in der Literatur bereits erwähnt sind, beispielsweise das Verfahren mit der Schmelzentaschung und das Wirbelschichtverfahren unter Druck.

Dipl.-Ing. GÖHLER, Freiberg/Sa.:

Mich interessiert, welche Erfahrungen Sie mit Ihrem Sicromal-Überhitzer gemacht haben. Weiter möchte ich die Frage stellen, ob schon über die Nachvergasung des Rückstandes mit Dampf Versuchsergebnisse vorliegen. Ich kann mir nicht vorstellen, daß sich auf diese Weise sehr viel erreichen läßt, es sei denn, man führt Sauerstoff oder Luft zu.

Dr. PAETZOLD, Leuna:

Der Sicromal-Überhitzer, nach dem Sie fragten, ist uns allerdings einige Male entzweiggangen. Aber das lag daran, daß er zu hohe Temperaturen erhalten hat. Bei der letzten Betriebsperiode traten keine Störungen auf. Wenn man mit der Dampftemperatur nicht über 630°C hinausgeht, hält das Material.

Die Wassergaserzeugung aus der Winklerasche verspricht keinen allzugroßen Effekt, denn in ihr, also in der Austragasche, die aus dem Unterteil des Generators ausgebracht wird, sind nur ungefähr 10 bis 20 % Kohlenstoff enthalten, aber es ist insofern doch rationell, dies zu tun, als die Wärme, die dazu notwendig ist, uns geradezu geschenkt wird. Die Asche kommt mit 800 bis 850°C aus dem Generator heraus, und der Dampf kostet auch nicht allzuviel. Wenn man also auch nur wenig Wassergas erzeugt, lohnt sich das Verfahren doch. Wir haben bei Vorversuchen Wassergas erhalten, das natürlich nur wenig $\text{CO} + \text{H}_2$ enthält, da es bei niedriger Temperatur erzeugt ist. Ob das Verfahren im Großbetrieb lohnend ist, werden spätere Versuche ergeben. Sauerstoff oder Luft soll dabei nicht zugesetzt werden.

Dipl.-Ing. SCHIEFERDECKER, Böhlen:

Herr von Portatius erwähnte die hohen Druckverluste der Zyklone, d. h. bei den Heißzyklonen, insbesondere bei den hohen Geschwindigkeiten, mit denen die Gase notwendigerweise eintreten müssen.

Es wird in diesem Zusammenhang interessieren, daß wir in Böhlen jetzt einen Vorschlag aufgegriffen haben, der sich in den letzten Jahren in der Bundesrepublik schon durchgesetzt hat. Herr Prof. Barth, Karlsruhe, beschreibt ihn. Dieser Vorschlag ist auch schon bei Prandtl angedeutet: Einbau von Leitschaufelgittern in das Tauchrohr, um die sehr hohe Drallkomponente aus der Strömung herauszunehmen, anschließend Einbau eines möglichst gut ausgeführten Nabendiffusors.

Wir wollen das auch in einen Heißzyklon einbauen, und zwar mit keramischen Schaufeln. Es wird bei Barth – allerdings für eine Temperatur von 150°C – ein Hochofengaswirbler für $80\,000\text{ m}^3/\text{h}$ Gasdurchsatz beschrieben. Die Größenverhältnisse entsprachen etwa den von Ihnen angegebenen; 4 m war der obere Durchmesser und 9 m die Höhe. Für diesen Zyklon mit den beschriebenen Maßnahmen wird ein Druckverlust von 30 mm WS angegeben. Das ist natürlich äußerst wenig.

Dipl.-Ing. v. PORTATIUS, Leuna:

Uns ist diese Literaturstelle von Prof. Barth über den Einbau von Drallflächen in den Ausgang eines Zyklons zur Umwandlung von Strömungsenergie in Druck, also zur teilweisen Druckrückgewinnung, sehr gut bekannt. Wir haben uns auch überlegt, ob wir in dieser Hinsicht bei der geplanten Heißgasentstaubungsanlage noch etwas unternehmen können, aber die Materialfrage ist bei den vorliegenden hohen Temperaturen sehr schwierig zu lösen. Wenn schon der Einbau eines Tauchrohres Schwierigkeiten bereitet, so erst recht der Einbau von Drallkörpern aus Schamottmaterial, z. B. in Form von Schamottgittern. Dieses würde viel Platz erfordern, und die Abmessungen des Tauchrohres würden noch wesentlich größer werden.

Bergakademie
-Bücherei-
Freiberg i. Sa.

Wir können aber einen gewissen Druckverlust in den Staubabscheidern in Kauf nehmen und sind nicht darauf angewiesen, uns um 10 mm WS mehr oder weniger Druckverlust Gedanken zu machen. Ein gewisses Druckgefälle in der Winkleranlage steht zur Verfügung, weil ja die ganze Apparatur unter Druck steht und das Gas vom „Winkler“ her durch die nachfolgende Apparatur gedrückt wird. Es ist zu hoffen, daß wir mit 100 bis 200 mm WS Druckverlust für die beiden Staubabscheider auskommen werden; das müssen wir allerdings erst abwarten.

Keinesfalls dürfen wir neue betriebliche Schwierigkeiten in die Anlage hereinbringen, wir müssen erst grundsätzlich Betriebserfahrungen auch in bezug auf den Druckverlust sammeln. Das ist der Grund, weshalb wir die Anregung von Prof. Barth noch nicht berücksichtigt haben.

Dr. PAETZOLD, Leuna:

Es ist sicher sehr interessant, die Erfahrungen, die in Böhlen mit dieser neuen Zyklonanordnung gesammelt werden, mit den unsrigen zu vergleichen. Ich würde vorschlagen, daß die Herren aus Böhlen und Leuna in den Erfahrungsaustausch treten, sobald Betriebserfahrungen vorliegen.

Gleichgewichte und Bilanzen der Brennstoffvergasung Theorie und Anwendung

Von HORST GRÜNERT, Leuna

In zahlreichen Arbeiten der Draweschen Schule sind die Wege beschrieben worden, die zur Vorausberechnung von Vergasungsvorgängen beschriftet werden können [1]. Der Praktiker macht von diesen Möglichkeiten meist noch keinen umfassenden Gebrauch. Dafür können folgende Gründe genannt werden:

1. Oftmals sind ihm die Arbeiten unbekannt oder die Lösungsmethoden ungewohnt.
2. Die dem Praktiker geläufige Tatsache, daß die Vergasungsgleichgewichte im allgemeinen nicht erreicht werden, wird dort hinsichtlich der Boudouard- und Wassergasgleichgewichte bestritten.
3. Die rechnerische Arbeit ist erheblich und kann bei mangelnder Übung zu Fehlschlägen führen.

1. SCHILDERUNG DES BEKANNTEN RECHENVERFAHRENS

Um einen Vergasungsvorgang berechnen zu können, müssen Größen bekannt sein, die die Aufstellung folgender Bilanzen ermöglichen:

1. Kohlenstoffbilanz
 2. Wasserstoffbilanz
 3. Sauerstoffbilanz
 4. Stickstoffbilanz
 5. Schwefelbilanz
 6. Daltonsches Gesetz (Aufsummierung der Gasbestandteile)
 7. Wärmebilanz
 8. Boudouard-Gleichgewicht
 9. het. Wassergas-Gleichgewicht
 10. Methan-Gleichgewicht
- } bzw. daraus
abgeleitete
Beziehungen

Nimmt man vereinfachend an, daß der Gasschwefel nur als Schwefelwasserstoff vorliegt, so gibt das ein System von zehn Gleichungen. Dabei ist berücksichtigt, daß unter den Bedingungen der Vergasung keine Stickstoffverbindungen oder höheren Kohlenwasserstoffe entstehen.

Die Gleichungen werden über den eigentlichen Vergasungsvorgang aufgestellt. Entgasungsvorgänge werden nicht betrachtet.

Unbekannte bzw. zu errechnende Größen sind:

v_{CO_2}	Vol. Anteil CO_2	im Vergasungsgas (Nm^3/Nm^3)
v_{CO}	Vol. Anteil CO	im Vergasungsgas (Nm^3/Nm^3)
v_{H_2}	Vol. Anteil H_2	im Vergasungsgas (Nm^3/Nm^3)
$v_{\text{H}_2\text{O}}$	Vol. Anteil H_2O	im Vergasungsgas (Nm^3/Nm^3)
v_{CH_4}	Vol. Anteil CH_4	im Vergasungsgas (Nm^3/Nm^3)
$v_{\text{H}_2\text{S}}$	Vol. Anteil H_2S	im Vergasungsgas (Nm^3/Nm^3)
v_{N_2}	Vol. Anteil N_2	im Vergasungsgas (Nm^3/Nm^3)

M	Vergasungsmittel-Verbrauch/Nm ³ Vergasungsgas	(Nm ³ /Nm ³)
B	Brennstoffverbrauch/Nm ³ Vergasungsgas	(kg Nm ³)
t	Endtemperatur der Vergasung	(°C)
	und daraus abgeleitet für Wärmebilanz erforderlich:	
H _{uG}	Heizwert des Vergasungsgases (kcal/Nm ³) = f (v _{CO} , v _{H₂} , v _{CH₄} , v _{H₂S})	
I _G	Fühlbare Wärme des Vergasungsgases bei Vergasungsendtemperatur (kcal/Nm ³) = f (v _{CO₂} , v _{CO} , v _{H₂} , v _{H₂O} , v _{CH₄} , v _{H₂S} , v _{N₂} , t)	

Der Brennstoff ist bei Gegenstromvergasung mit den Analysen des entgasten Zustandes einzusetzen. Aus praktischen Gründen werden die in den Abfällen (Asche, Flugstaub) enthaltenen Mengen vergasbaren Materials durch die Brennstoffanalyse korrigiert. Die Gleichungen werden zweckmäßig auf 1 Nm³ Vergasungsgas bezogen.

Vom Brennstoff müssen folgende Parameter bekannt sein:

C _B	Vergaster Kohlenstoff	(Nm ³ C/kg Brennstoff)
H _B	Vergaster Wasserstoff	(Nm ³ H ₂ /kg Brennstoff)
O _B	Vergaster Sauerstoff	(Nm ³ O ₂ /kg Brennstoff)
N _B	Vergaster Stickstoff	(Nm ³ N ₂ /kg Brennstoff)
S _B	Vergaster Schwefel	(Nm ³ S/kg Brennstoff)

Für Wärmebilanz erforderlich:

A _B	Asche und sonstiges nicht vergastes Material	(kg/kg Brennstoff)
H _{uB}	Unterer Heizwert des in die Vergasung eingehenden Brennstoffs	(kcal/kg Brennstoff)
I _B	Fühlbare Wärme des in die Vergasung eingehenden Brennstoffs	(kcal/kg Brennstoff)
	[bei Gegenstrom] I _B = f (t)	
H _{uA}	Unterer Heizwert der Asche und des nicht vergasten Materials	(kcal/kg Asche usw.)
I _A	Fühlbare Wärme der Asche und des nicht vergasten Materials	(kcal/kg Asche usw.)
	[bei Gleichstrom] I _A = f (t)	

Vom Vergasungsmittel braucht man folgende Werte:

C _M	= Nm ³ C/Nm ³ Vergasungsmittel	(In Form von CO ₂ , CO, CH ₄ usw.)
H _M	= Nm ³ H ₂ /Nm ³ Vergasungsmittel	(In Form von H ₂ , H ₂ O, CH ₄ , H ₂ S usw.)
O _M	= Nm ³ O ₂ /Nm ³ Vergasungsmittel	(In Form von O ₂ , CO ₂ , H ₂ O, CO usw.)
N _M	= Nm ³ N ₂ /Nm ³ Vergasungsmittel	(In Form von N ₂)
S _M	= Nm ³ S/Nm ³ Vergasungsmittel	(In Form von H ₂ S, SO ₂ usw.)

Für Wärmebilanz erforderlich:

H _{uM}	Heizwert des Vergasungsmittels	(kcal/Nm ³)
I _M	Fühlbare Wärme des Vergasungsmittels	(kcal/Nm ³)

Aber auch vom erzeugten Gas müssen einige Größen bekannt sein:

p = Vergasungsdruck (ata)

$$\beta = \frac{v_{CO_2}}{v_{CO}}$$

$$\mathfrak{B} = \frac{v_{H_2O}}{v_{CO} \cdot v_{H_2}}$$

$$\mathfrak{M} = \frac{v_{CH_4}}{v_{H_2}}$$

Für Wärmebilanz erforderlich:

$$V = \text{Wärmeverluste bei der Vergasung (kcal/Nm}^3 \text{ Gas)}$$

Im Idealfall ist:

$$\mathfrak{B} = K_{pB}' \cdot p, \text{ wobei } K_{pB}' = f_1(t) \quad \begin{array}{l} \text{(Gleichgewichtskonstante} \\ \text{Boudouard-Gleichgewicht)} \end{array} \quad (1)$$

$$\mathfrak{W} = K_{pW}' \cdot p, \text{ wobei } K_{pW}' = f_2(t) \quad \begin{array}{l} \text{(Gleichgewichtskonstante} \\ \text{het. Wassergas-Gleichgewicht)} \end{array} \quad (2)$$

$$\mathfrak{M} = K_M \cdot p, \text{ wobei } K_M = f_3(t) \quad \begin{array}{l} \text{(Gleichgewichtskonstante} \\ \text{Methangleichgewicht)} \end{array} \quad (3)$$

Für die hier als \mathfrak{B} ¹ und \mathfrak{W} gekennzeichneten Größen setzen TRAUSTEL und GUMZ das Produkt der Gleichgewichtskonstanten bei Vergasungsendtemperatur und des Gesamtdrucks ein. Lediglich für \mathfrak{M} nehmen die genannten Autoren eine Korrektur vor, die vom Brennstoff abhängig ist.

Mit den hier angeführten Parametern erhält man folgendes Gleichungssystem, das zur Auflösung ausreichend ist:

$$\text{C-Bilanz } B \cdot C_B + M \cdot C_M - v_{CO_2} - v_{CO} - v_{CH_4} - v_{H_2S} = 0 \quad (4)$$

$$\text{H-Bilanz } B \cdot H_B + M \cdot H_M - v_{H_2} - v_{H_2O} - 2v_{CH_4} - v_{H_2S} = 0 \quad (5)$$

$$\text{O-Bilanz } B \cdot O_B + M \cdot O_M - v_{CO_2} - \frac{1}{2}v_{CO} - \frac{1}{2}v_{H_2O} = 0 \quad (6)$$

$$\text{N-Bilanz } B \cdot N_B + M \cdot N_M - v_{N_2} = 0 \quad (7)$$

$$\text{S-Bilanz } B \cdot S_B + M \cdot S_M - v_{H_2S} = 0 \quad (8)$$

$$\text{Daltonsches Gesetz } v_{CO_2} + v_{CO} + v_{H_2} + v_{H_2O} + v_{CH_4} + v_{H_2S} - v_{N_2} = 1 \quad (9)$$

$$\text{Wärmebilanz } B \cdot (H_{uB} + I_{B(t)}) - A_B B \cdot (H_{uA} + I_{A(t)}) + M \cdot (H_{uM} + I_M) - H_{uG}(v_{CO}, v_{H_2}, v_{CH_4}, v_{H_2S}) - I_G(v_{CO_2}, v_{CO}, v_{H_2}, v_{H_2O}, v_{CH_4}, v_{H_2S}, v_{N_2}, t) - V = 0 \quad (10)$$

$$\text{Boudouard-Gleichgewicht } v_{CO}^2 \cdot \mathfrak{B}(t, p) = v_{CO_2} \quad (11)$$

$$\text{het. Wassergas-Gleichgewicht } v_{CO} \cdot v_{H_2} \cdot \mathfrak{W}(t, p) = v_{H_2O} \quad (12)$$

$$\text{Methan-Gleichgewicht } v_{H_2}^2 \cdot \mathfrak{M}(t, p) = v_{CH_4} \quad (13)$$

Besonders unangenehm an diesem System ist die Tatsache, daß die Vergasungstemperatur t als nichtlineare Funktion in den Gleichungen (11) bis (13) und außerdem in der Gleichung (10) enthalten ist. Der erste notwendige Schritt ist also der, daß ein Wert für t versuchsweise gegeben wird; da p bekannt ist, sind die Gleichungen (11) bis (13) gewöhnliche Gleichungen zweiten Grades. Die Gleichung (10) wird zurückgestellt und dient zur Prüfung des vorgegebenen Wertes für t .

Für die Auflösung des Restsystems gibt es eine Reihe von Möglichkeiten, die alle mehr oder weniger große Rechenarbeit erfordern und die in dem genannten Buch [1] beschrieben sind. Dieses Restsystem kann z. B. in Anlehnung an das DERINGER-TRAUSTEL-Verfahren durch Vorgeben eines geschätzten Wertes für eine geeignete Unbekannte (z. B. $v_{H_2} = a_1$) unter Außerachtlassung einer weiteren Gleichung, z. B. der Gleichung (11), gelöst werden. Durch diese Substitution wird der Rest des Systems „pseudolinear“.

$$\text{Mit } a_1 \text{ wird aus (13) } v_{CH_4} = b_1 = a_1^2 \mathfrak{M}$$

$$\text{und aus (12) } v_{H_2O} = a_1 \mathfrak{W} v_{CO}$$

Die Gleichungen (4) bis (9) ergeben zusammengefaßt:

$$B C_B + M C_M - v_{CO_2} - v_{CO} = b_1 \quad (14)$$

$$B(H_B - S_B) + M(H_M - S_M) - a_1 \mathfrak{W} v_{CO} = a_1 + 2 b_1 \quad (15)$$

$$B O_B + M O_M - v_{CO_2} - 0,5 v_{CO} (1 + a_1 \mathfrak{W}) = 0 \quad (16)$$

$$B(N_B + S_B) + M(N_M + S_M) + v_{CO} (1 + a_1 \mathfrak{W}) = 1 - a_1 - b_1 \quad (17)$$

¹ Die deutsche Schreibweise von \mathfrak{B} , \mathfrak{W} und \mathfrak{M} bedeutet nicht, daß diese Größen Matrizen sind.

Diese Gleichungen werden am besten mit Zahlenwerten nach v_{CO_2} und v_{CO} aufgelöst. Mit Gleichung (11) wird a_1 geprüft und so lange verbessert, bis mit $v_{H_2} = a_n$ die Gleichung (11) erfüllt ist. Anschließend wird Gleichung (10) geprüft. Ist Gleichung (10) nicht erfüllt, muß mit einem verbesserten Schätzwert für $t = t_m$ der Rechenvorgang so lange wiederholt werden, bis genügende Übereinstimmung erzielt ist.

Bis zur Endlösung muß also sozusagen „in zwei Dimensionen“ interpoliert werden; rechnet man für jeden Interpolationsvorgang nur drei Rechengänge, so sind bis zur Lösung des ganzen Systems $3 \times 2 + 1 = 7$ Rechengänge durchzuführen. Ob man nun die Interpolation graphisch, nach der *regula falsi* oder nach NEWTON mit Hilfe der Differentialquotienten durchgeführt hat, ist nicht von grundsätzlicher Bedeutung.

2. GRUNDLAGEN DER RECHENVERFAHREN

2.1 Stoff- und Wärmebilanzen

Das Berechnungsergebnis muß richtig sein, wenn die oben angegebenen Kenngrößen genau bekannt sind. Die Zusammensetzung des Vergasungsmittels ist wohl meist mit hinreichender Genauigkeit feststellbar. Schwieriger ist schon die Zusammensetzung des Vergasungsbrennstoffes zu ermitteln. Bei Gegenstromverfahren muß man von der Brennstoffzusammensetzung Schwelgas und Schwelwasser absetzen und rechnerisch dem Vergasungsgas zuschlagen. Dabei sollte berücksichtigt werden, daß das Schwelgas, das im Generatorprozeß entsteht (Spülgasschwelung!), nicht übereinstimmt mit dem aus der Fischerschwelung gewonnenen Gas. Ebenso muß der Gehalt der Asche an C, H, O, N und S in der Brennstoffanalyse Berücksichtigung finden.

Von erheblichem Einfluß auf das Ergebnis der Vorausberechnung ist, daß der Heizwert des Brennstoffs und die Wärmeverluste richtig eingesetzt werden. Die kalorischen Größen der Gleichung (10) bestimmen das Ergebnis in weitem Umfang.

2.2 Gleichgewichtsbeziehungen

Besondere Unsicherheit herrscht über die Größen \mathfrak{B} , \mathfrak{W} und \mathfrak{M} . Im Idealfall, bei eingestelltem Gleichgewicht, wären die Gleichungen (1) bis (3) erfüllt.

GUMZ und TRAUSTEL nehmen an, daß diese Gleichungen für \mathfrak{B} und \mathfrak{W} gelten und daß

$$\mathfrak{M} = K_{pM} \cdot p \cdot x_m, \quad (18)$$

wobei der Vollkommenheitsbeiwert x_m je nach Brennstoff sich zwischen 0,1 und 0,6 bewegt. Da die Werte für K_{pM} im allgemeinen klein sind, hat \mathfrak{M} meist keinen erheblichen Einfluß auf die Rechnung (Ausnahme: Druckvergasung!). Die Richtigkeit der Gleichungen (1) und (2) glaubt TRAUSTEL für die Vergasung von Steinkohlenkoks an einem Beispiel – Vergasung von Koks mit feuchter Luft – beweisen zu können. Der Beweis ist wohl nicht schlüssig, weil in diesem Fall abweichende Werte von \mathfrak{B} und \mathfrak{W} sich wesentlich nur äußern

1. in der bei Gegenstromverfahren problematischen Vergasungsendtemperatur als einem Glied der Gleichung (10), das notfalls bequem durch Verändern der Größe V ad hoc korrigiert werden kann, und
2. im Wassergehalt des Vergasungsgases, dessen Bestimmung bekanntlich auch schwierig ist.

Die anderen unbekanntenen Gasbestandteile, also die, deren Größe leicht nachgeprüft werden kann, sind aber in wesentlich geringerem Maße abhängig von \mathfrak{B} und \mathfrak{W} als die Größen t und v_{H_2O} .

2.21 Prüfung und Einstellung des Boudouard- und des heterogenen Wassergasgleichgewichtes am technischen Gaserzeuger

In unserem Werk sind in den letzten 20 Jahren eine Fülle von Vergasungsversuchen mit Sauerstoff und Dampf durchgeführt wurden. Eine größere Anzahl von ihnen wurde auch

hinsichtlich des Wasserstoffes bilanziert. Es liegen Werte vor für v_{H_2O} , die erheblich größer sind als bei der Vergasung mit feuchter Luft und die eine Prüfung der Gleichungen (1) und (2) zulassen. Die Prüfung geschah auf folgende Weise:

Aus der Gasanalyse – es handelt sich stets um die Vergasung von entgasten Brennstoffen – werden unter Berücksichtigung des unzersetzten Dampfes und, falls notwendig, des Gesamtdruckes die Quotienten

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} = \frac{\mathfrak{B}}{p} \quad \text{und} \quad \frac{p_{H_2O}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}} = \frac{\mathfrak{B}}{p}$$

gebildet.

Diese Quotienten sollen als „Reaktionsquotienten“ bezeichnet werden und stellen die Werte dar, die an Stelle der Gleichgewichtskonstanten einzusetzen sind.

Die gefundenen Werte werden im logarithmischen Maßstab gegeneinander aufgetragen und, soweit begründete Annahmen über die Gastemperatur gemacht werden können, mit dieser Temperatur gekennzeichnet.

Würden sich die Gasgleichgewichte der Systeme C_{fest} , CO_2 , CO , H_2 , H_2O eingestellt haben, so müßten diese Punkte (annähernd) auf einer Geraden, der „Gleichgewichtslinie“, liegen und mit den „Gleichgewichtstemperaturen“ gekennzeichnet sein (Bild 1).

Bild 2 zeigt die Deutung von Vergasungsergebnissen im Schachtgenerator mit stückigem Braunkohlenschwelkoks und abgeschweltsen Briketts als Brennstoff [2]. Die ausgefüllten Kreise (Dreiecke, Quadrate) stellen die Gasanalysen dar, die etwa 1,5 m über dem Rost, etwa 1 m unter der Brennstoffoberfläche, gezogen worden sind. Sie liegen praktisch auf der Gleichgewichtsgeraden. Die Gleichgewichtszusammensetzung hinsichtlich der Wassergas- und Boudouardgleichgewichte ist eingetreten. Die Gastemperaturen wurden nur in einem Falle gemessen. Sie liegen um gut 50 Grad höher als der Gleichgewichtstemperatur entspricht. Die in Klammern gesetzten Zahlen sind aus Wärmebilanzen abgeschätzt und entsprechend unsicher. Der spürbare Gehalt an Schwelgas verändert die Analyse am Generatorausgang dahingehend, daß die Abweichung vom Gleichgewicht größer wird.

Wesentlich größer ist die Abweichung vom Gleichgewicht bei Steinkohlenschwelkoks und Steinkohlenhochtemperaturkoks (Bild 3). Leider liegt hier überhaupt keine Messung der Vergasungsendtemperatur vor. Es ist aber aus Wärmebilanzen abzuschätzen, daß die Gastemperaturen beim Auslaufen der Vergasung 150 bis 200 Grad über den Gleichgewichtstemperaturen der Boudouardreaktion liegen. Die Wasserdampfzersetzung ist, wie aus dem Bild ersichtlich, schlechter als die CO_2 -Zersetzung. Zwischen den Gasen aus Hochtemperaturkoks und denen aus Schwelkoks sind in dieser Darstellung keine Unterschiede festzustellen.

Bild 4 zeigt die Verhältnisse im Winklergenerator. Auch hier hinkt die Wasserdampfzersetzung nach. Die Abweichung vom Boudouard-Gleichgewicht ist stark abhängig vom Brennstoff und beträgt bei Einsatz von Braunkohlenschwelkoks, unabhängig davon, ob Luftgas oder Gas aus reinem Sauerstoff erzeugt worden ist, 200 bis über 350 Grad mit dem Schwerpunkt bei etwa 250 bis 300 Grad.

Ein mit Steinkohlenkoksgas im Winklergenerator durchgeführter Vergasungsversuch zeigt, daß dieser Brennstoff hier völlig ungeeignet ist. In das Bild sind auch einige aus der Literatur errechnete Werte eingetragen, die im KOPPERS-TOTZEK-Vergaser [3] und im Schlackenbadgenerator [4] gewonnen worden sind. Beim ersteren sind die Verhältnisse wie erwartet: Infolge des Fehlens eines Brennstoffbettes treten noch größere Abweichungen vom Gasgleichgewicht als beim Winklergenerator ein. Dagegen ist beim Schlackenbadgenerator die Abweichung vom Gleichgewicht in derselben Größenordnung wie beim Winklergenerator. Wegen der hohen Temperaturlage der Gleichgewichte ist die Dampfzersetzung und damit die Wärmebilanz außerordentlich günstig. Bemerkenswert ist, daß die Dampfzersetzung nach den veröffentlichten Werten teilweise besser sein soll als die CO_2 -Zersetzung. Das ist bisher in keinem Fall beobachtet worden.

Bild 5 zeigt die Vergasung einer reaktionsfähigen Kohle im kleinen Winklergenerator. Die Abweichungen vom Gleichgewicht sind wesentlich geringer und liegen hinsichtlich des Boudouard-Gleichgewichtes bei 100 bis 150 Grad.

Bild 6 stellt den Versuch dar, den ablaufenden Vergasungsvorgang in dem hier angewendeten Diagramm darzustellen. Man sieht, wie sich die Gaszusammensetzung beim Durchlaufen der Reaktionszone des Abstichgenerators mehr und mehr dem Gleichgewicht nähert, ohne es zu erreichen. Dagegen entfernt sich das nach dem alten Blase-Gasverfahren aus Steinkohlenkoks hergestellte Wassergas immer mehr von der Gleichgewichtszusammensetzung. Hier liegen grundsätzlich andere Verhältnisse insofern vor, als nicht das Gas, sondern der Brennstoff Wärmeträger ist.

Aus den Bildern 2 bis 5 ist ein Diagramm (Bild 7) abgeleitet worden, in das die wahrscheinlichsten Werte für die Reaktionsquotienten $\frac{\mathfrak{B}}{p}$ und $\frac{\mathfrak{W}}{p}$ in Abhängigkeit von der Vergasungsendtemperatur für verschiedene Brennstoffe und für einige Arten der Gegenstrom- und Gleichstromvergasung eingetragen sind. Mit diesen Werten kann man eine ganze Anzahl Vergasungsverfahren berechnen oder doch abschätzen. Für das Methangleichgewicht können nach Vorschlag von GUMZ und TRAUSTEL Werte, die 10 bis 60 % der Gleichgewichtskonstanten oder auch mehr betragen, eingesetzt werden, falls nicht aus anderen Gründen noch höhere Werte anzuwenden sind. Die Unsicherheit über die Temperaturfunktion der Reaktionsquotienten ist begründet in der stark schwankenden Reaktionsfähigkeit der Brennstoffe. Ob die Größen $\frac{\mathfrak{B}}{p}$ und $\frac{\mathfrak{W}}{p}$ auch von den Partialdrücken des Systems und damit auch von der Auswahl des Vergasungsmittels abhängig sind, kann nicht entschieden werden. Wenn es der Fall sein sollte, ist dieser Einfluß, solange p nicht allzu weit von 1 abweicht, geringer als der der Reaktionsfähigkeit. Problematisch bleibt die Anwendungsmöglichkeit von Reaktionsquotienten bei sehr hohen Temperaturen (siehe Staubvergasung), da hier wohl physikalische Vorgänge allein bestimmend sein dürften. Eine kürzlich erschienene Arbeit von WICKE und Mitarbeitern [5] legt das überzeugend dar.

Es soll aber hier noch einmal erwähnt werden, daß die Reaktionsquotienten das Vergasungsergebnis nicht allzu stark beeinflussen. Aus diesem Grunde ist es, wenn deren Werte auch nur einigermaßen bekannt sind, durchaus lehrreich, Vergasungsergebnisse vorzuberechnen.

3. VEREINFACHTES RECHENVERFAHREN MIT ANWENDUNGSBEISPIEL

3.1 Rechenverfahren

Für die Berechnung von Vergasungsvorgängen hat sich eine Abwandlung der bekannten Rechenmethode bewährt, die auf folgendem Gedanken beruht:

Um einen Vergasungsprozeß erschöpfend darzustellen, ist es nötig, den Brennstoff rechnerisch mit Vergasungsmitteln, die verschiedenen Wasserdampfgehalt besitzen, umzusetzen.

Man sucht also den durch die Linie v in Bild 8 gekennzeichneten Zusammenhang zwischen Vergasungsmittelzusammensetzung a, b, \dots, n und Vergasungsendtemperatur t_1, t_2, \dots, t_n sowie die dazugehörigen Gaszusammensetzungen und Verbrauchszahlen zu errechnen. Legt man z. B. die Vergasungsmittelzusammensetzung a fest, so müssen die Temperaturkoordinaten t_1, t_2, \dots, t_x variiert werden, um z. B. den Punkt T_{ax} der Linie v zu finden (linker Bildteil).

Zur Ausrechnung des Systems sind für jede Temperatur Interpolationsmethoden anzuwenden, da das Gleichungssystem höher als zweiten Grades ist. Da die Temperatur t_1 mit der Vergasungsmittelzusammensetzung a meist nicht erreicht werden wird, muß die Rechnung nochmals mit verschiedenen Temperaturen wiederholt werden.

Um die Linie v festzulegen, ist es einfacher (rechter Bildteil), wenn die Temperaturen t_1, t_2, \dots, t_n , z. B. t_3 , festgehalten werden und die Zusammensetzung des Vergasungsmittels

variabel gestaltet wird. Die Praxis erreicht das durch Veränderung des Dampfzusatzes. Man trennt am zweckmäßigsten das Vergasungsmittel in seine trockenen Bestandteile C_{Mtr} , H_{Mtr} , O_{Mtr} , N_{Mtr} , S_{Mtr} , die bekannt sind, wobei die unbekannte Menge mit M_{tr} ($Nm^3/Nm^3 Gas$) bezeichnet wird, und in die Dampfmenge H ($Nm^3/Nm^3 Gas$). An Stelle von I_M und H_{uM} treten I_{Mtr} , H_{uMtr} sowie der Wärmeinhalt des Vergasungsdampfes I_H ($kcal/Nm^3 Vergasungsdampf$) in der Wärmebilanz auf.

Das auf diese Weise leicht abgeänderte Gleichungssystem hat die Form:

$$\text{C-Bilanz } B \cdot C_B + M_{tr} \cdot C_{Mtr} - v_{CO_2} - v_{CO} - v_{CH_4} = 0 \quad (19) \sim (4)$$

$$\text{H-Bilanz } B \cdot H_B + M_{tr} \cdot H_{Mtr} + H - v_{H_2} - v_{H_2O} - 2v_{CH_4} - v_{H_2S} = 0 \quad (20) \sim (5)$$

$$\text{O-Bilanz } B \cdot O_B + M_{tr} \cdot O_{Mtr} + \frac{1}{2}H - v_{CO_2} - \frac{1}{2}v_{CO} - \frac{1}{2}v_{H_2O} = 0 \quad (21) \sim (6)$$

$$\text{N-Bilanz } B \cdot N_B + M_{tr} \cdot N_{Mtr} - v_{N_2} = 0 \quad (22) \sim (7)$$

$$\text{S-Bilanz } B \cdot S_B + \langle M_{tr} \cdot S_{Mtr} \rangle - v_{H_2S} = 0 \quad (23) \sim (8)$$

$$\text{Dalton'sches Gesetz } v_{CO_2} + v_{CO} + v_{H_2} + v_{H_2O} + v_{CH_4} + v_{H_2S} + \frac{1}{2}v_{N_2} = 1 \quad (24) \sim (9)$$

$$\text{Wärme-Bilanz } B(H_{uB} + I_{B(t)}) - A_B B(H_{uA} + I_{A(t)}) + M_{tr}(H_{uMtr} + I_{Mtr}) + HI_H - H_{uG}(v_{CO}, v_{H_2}, v_{CH_4}, v_{H_2S}) - I_G(v_{CO_2}, v_{CO}, v_{H_2}, v_{H_2O}, v_{CH_4}, v_{H_2S}, v_{N_2}, t) - V = 0 \quad (25) \sim (10)$$

$$\text{Boudouard-Gleichgewicht } v_{CO}^2 \cdot \mathfrak{B}(t, p) = v_{CO_2} \quad (26) \sim (11)$$

$$\text{het. Wassergas-Gleichgewicht } v_{CO} \cdot v_{H_2} \cdot \mathfrak{W}(t, p) = v_{H_2O} \quad (27) \sim (12)$$

$$\text{Methan-Gleichgewicht } v_{H_2}^2 \cdot \mathfrak{M}(t, p) = v_{CH_4} \quad (28) \sim (13)$$

Zur Lösung werden Schätzwerte für $v_{H_2} = a_1, a_2, \dots, a_n$ vorgegeben.

Dann besteht für v_{CO} die Gleichung 2. Grades

$$v_{CO}^2 \alpha \mathfrak{B} + v_{CO}(\beta + \gamma a \mathfrak{W}) = \delta + \varepsilon a + \zeta a^2 \mathfrak{M} \quad (29)$$

$$\text{wobei } \alpha = C_B(H'_{Mtr} - 2N'_{Mtr}) - H'_B(C_{Mtr} + N'_{Mtr}) + N'_B(2C_{Mtr} + H'_{Mtr})$$

$$\beta = C_B(H'_{Mtr} - N'_{Mtr}) - H'_B(C_{Mtr} + N'_{Mtr}) + N'_B(C_{Mtr} + H'_{Mtr})$$

$$\gamma = \delta = C_B H'_{Mtr} - H'_B C_{Mtr}$$

$$\varepsilon = -C_B(H'_{Mtr} + N'_{Mtr}) + (H'_B + N'_B)C_{Mtr}$$

$$\zeta = -C_B(H'_{Mtr} + 2N'_{Mtr}) + H'_B(C_{Mtr} + N'_{Mtr}) + N'_B(2C_{Mtr} - H'_{Mtr})$$

$$\text{Darin sind } H'_B = H_B - S_B - 2O_B \quad H'_{Mtr} = H_{Mtr} - S_{Mtr} - 2O_{Mtr}$$

$$N'_B = N_B + S_B \quad N'_{Mtr} = N_{Mtr} + S_{Mtr}$$

v_{CO_2} folgt aus Gl. (26), v_{H_2O} aus Gl. (27), v_{CH_4} aus Gl. (28). Im Falle $C_{Mtr} = S_{Mtr} = 0$ folgt B aus (19), v_{H_2S} aus (23), v_{N_2} aus (24), M_{tr} aus (22), H aus (20) und - zur Kontrolle - aus (21). Falls $C_{Mtr} \neq 0 \neq S_{Mtr}$, müssen zur Errechnung von B , M_{tr} , H , v_{H_2S} und v_{N_2} die Gleichungen

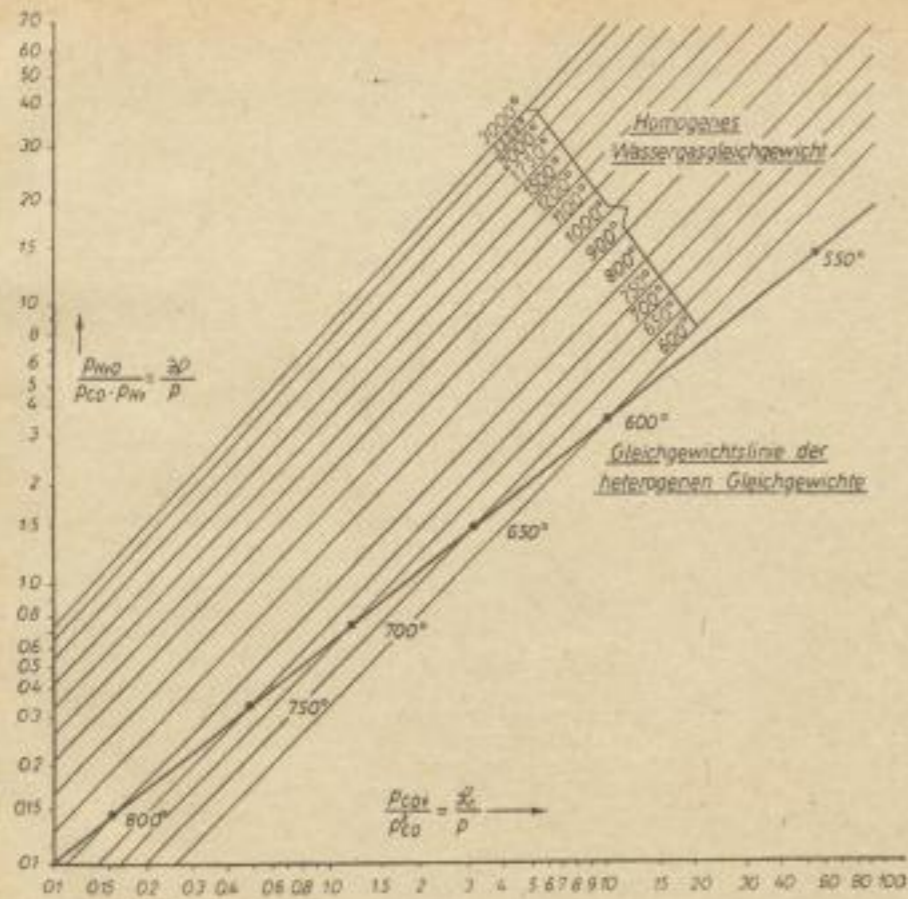


Bild 1. Darstellung der Reaktionsquotienten mit Gleichgewichtstemperaturen

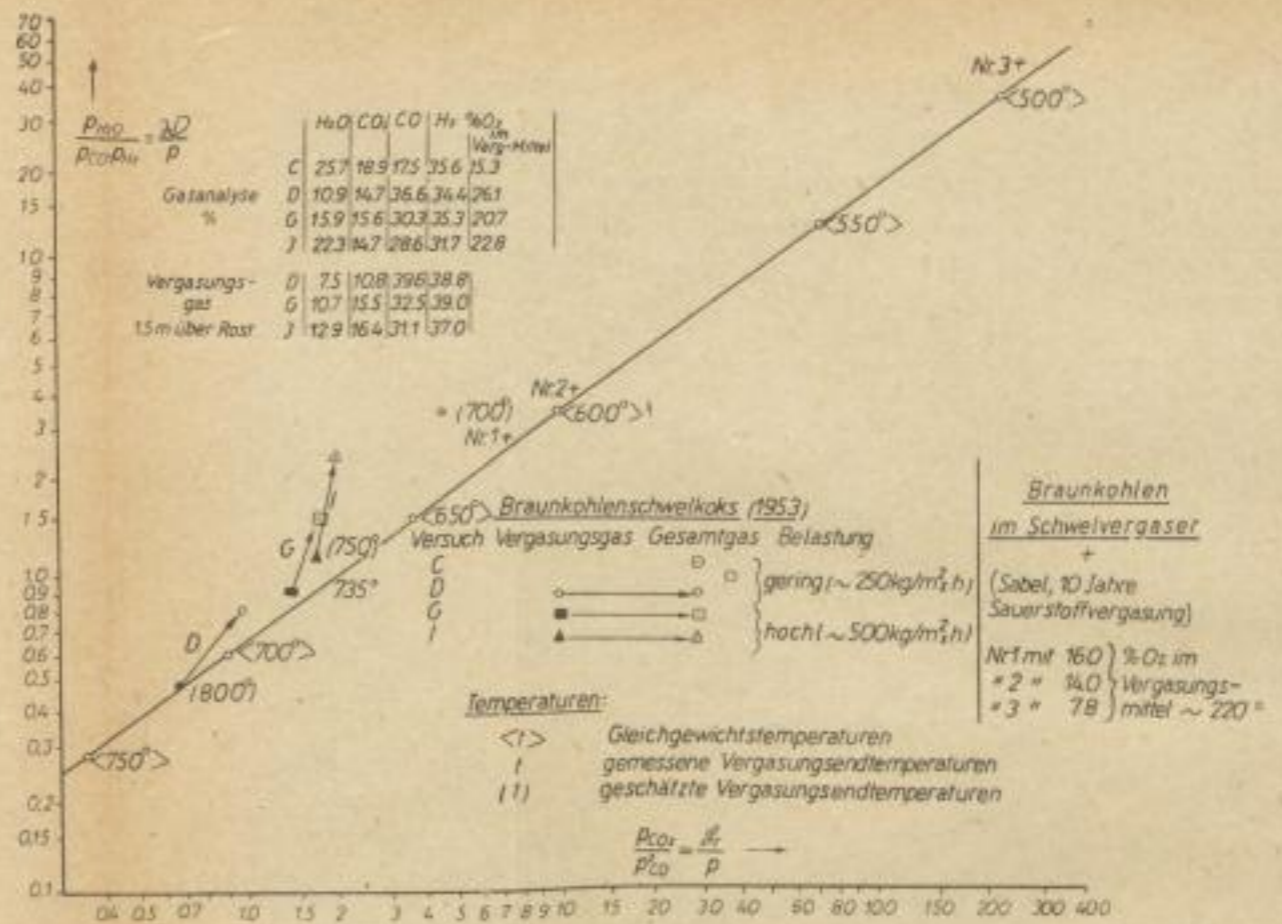


Bild 2. Gleichgewichtseinstellung bei Vergasung von Braunkohlenschwefelkoks mit O₂ und Dampf im Schachtgenerator

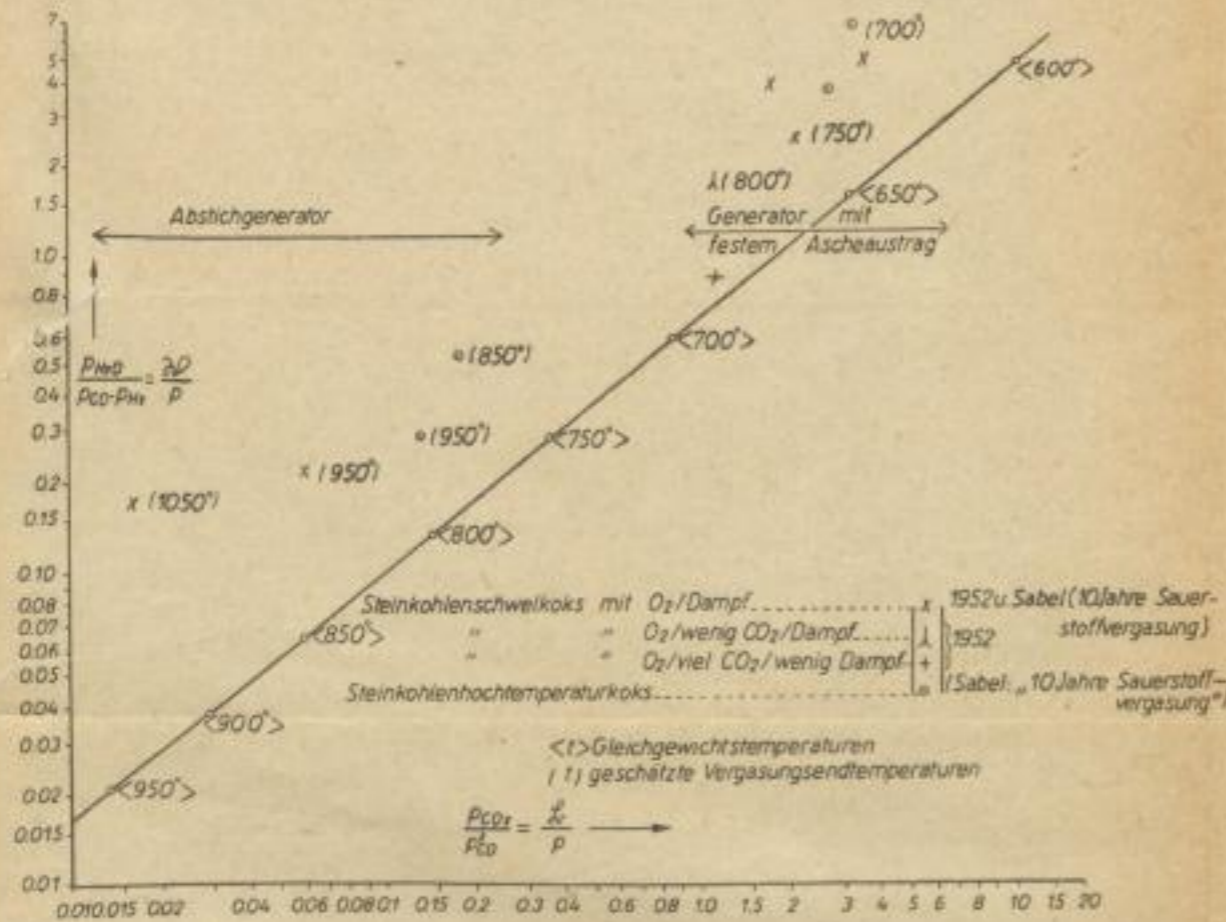


Bild 3. Gleichgewichtseinstellung bei Vergasung von Steinkohlenschwefelkoks und Steinkohlentemperaturkoks mit O₂ und Dampf (und CO₂)

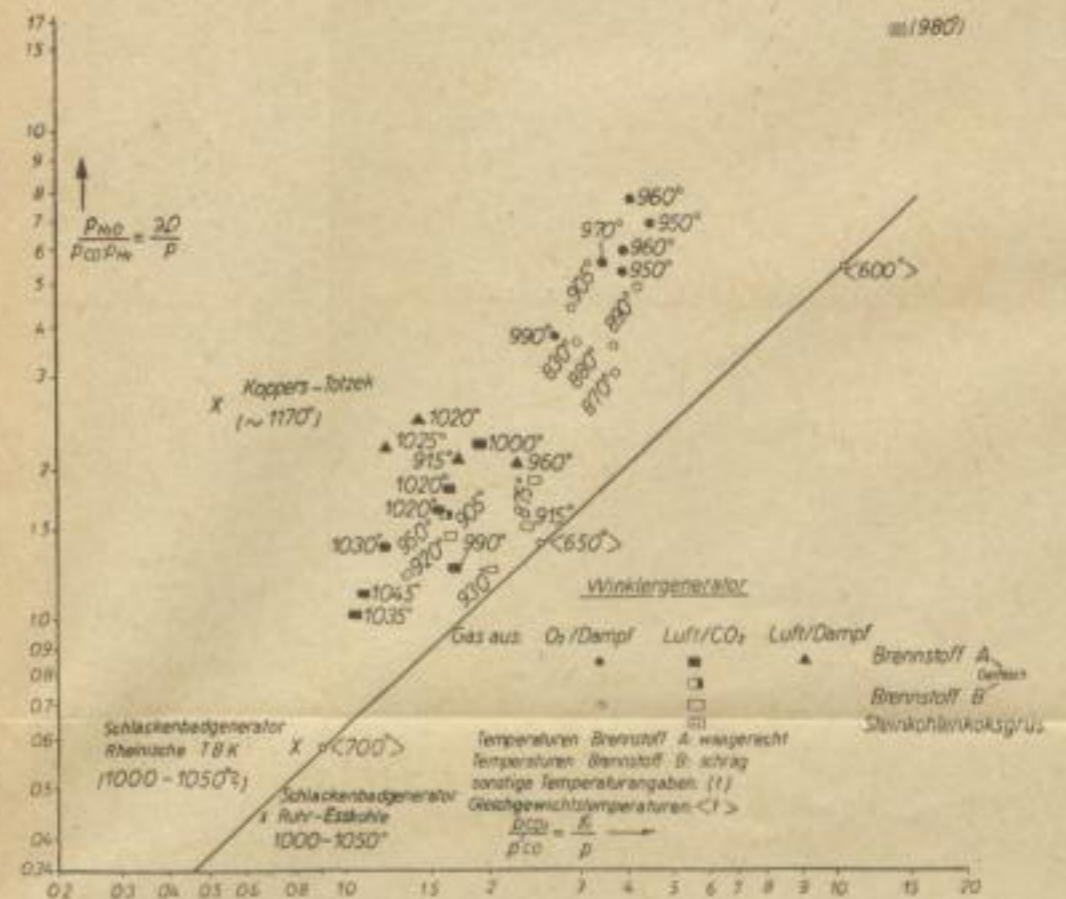


Bild 4. Gleichgewichtseinstellung bei der Vergasung von Braunkohlenschwefelkoks im Winklergenerator und bei Staubvergasung

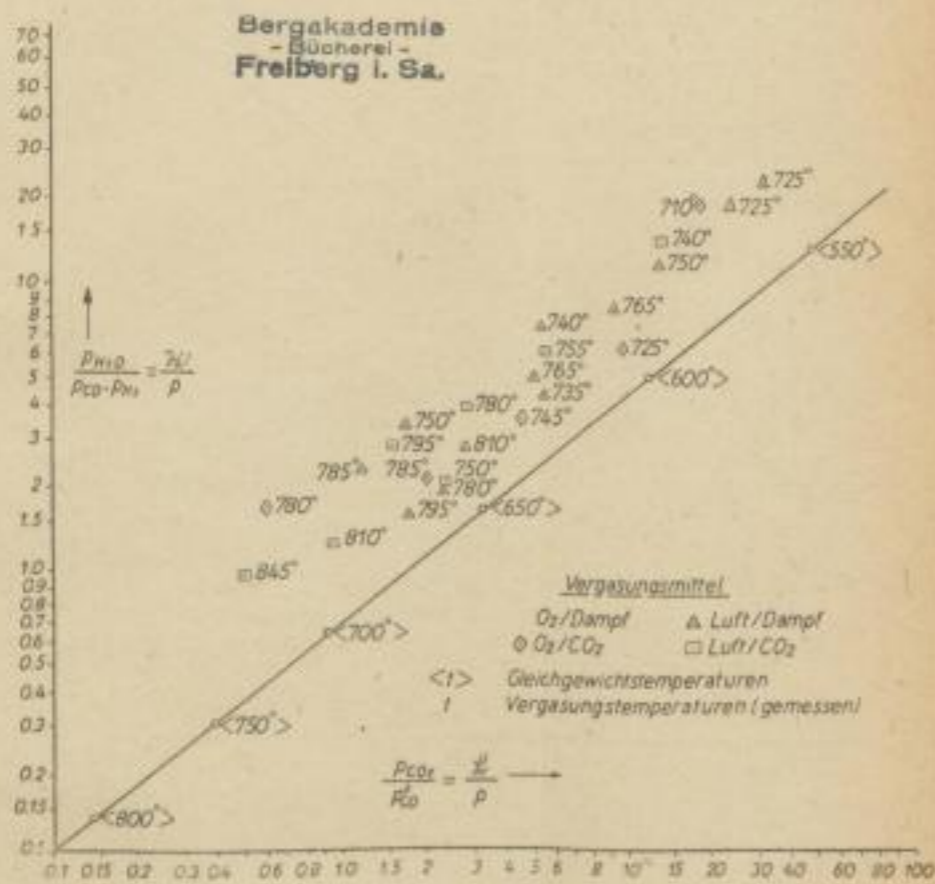


Bild 5

Gleichgewichtseinstellung bei der Vergasung von Trockenbraunkohle im kleinen Winklergenerator

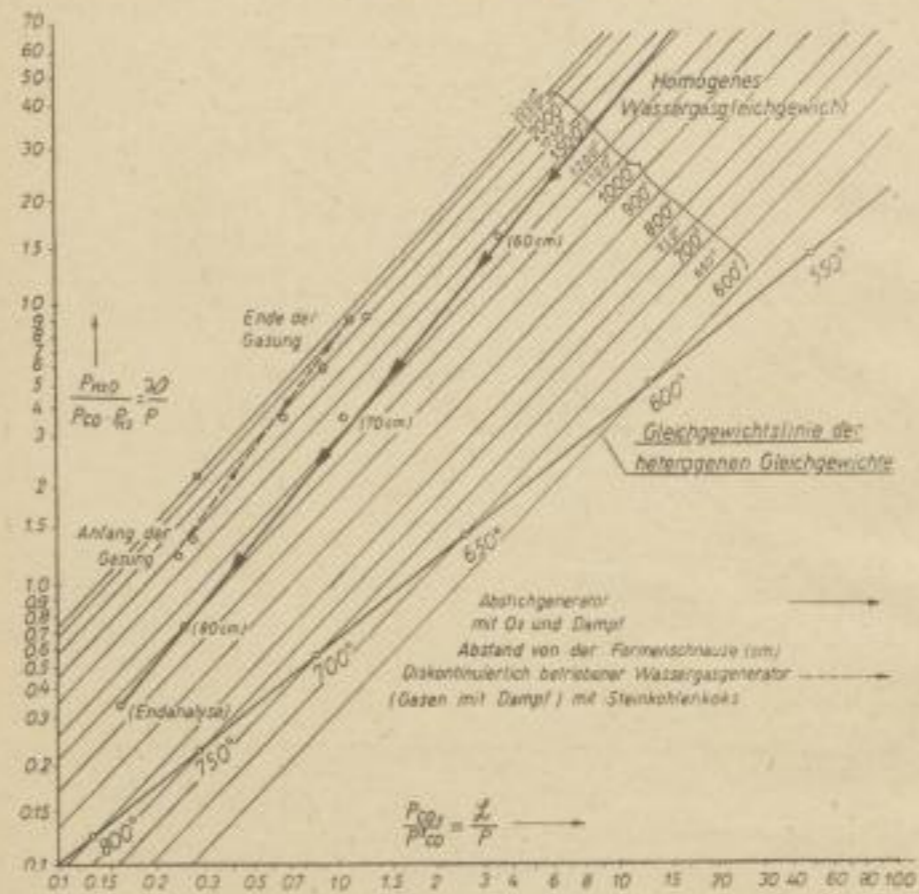


Bild 6. Verlauf der Vergasung

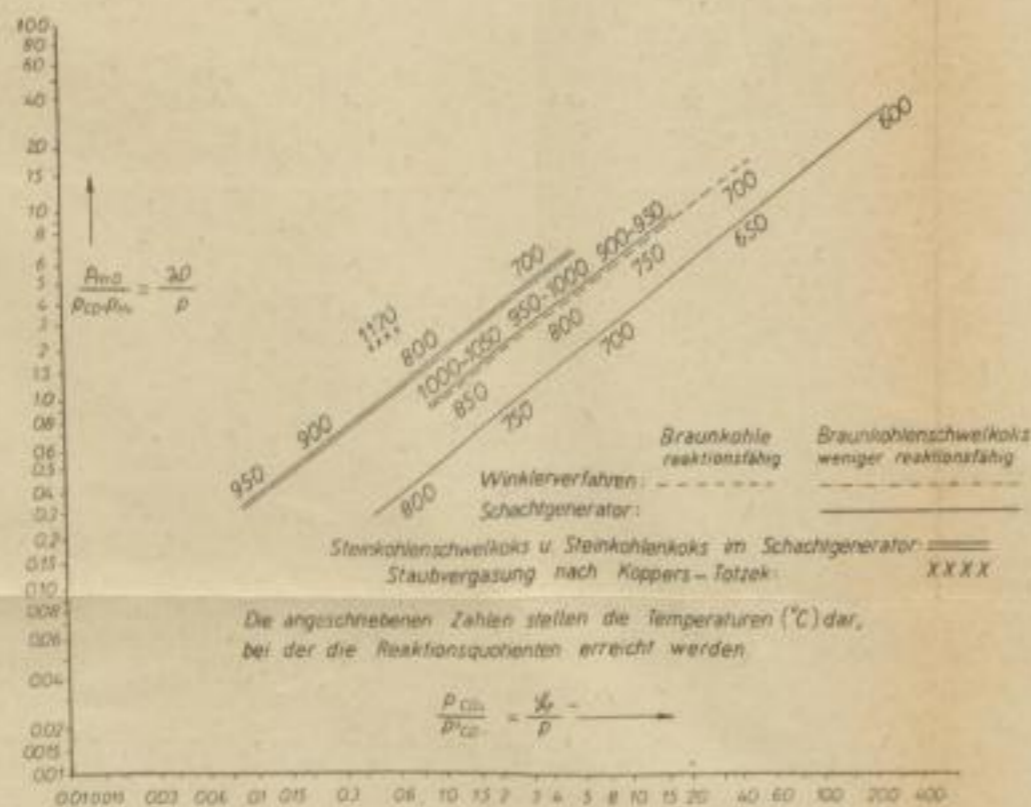
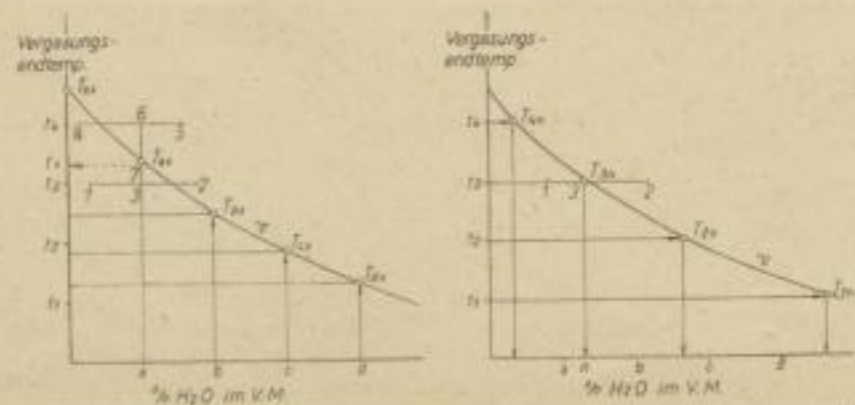


Bild 7. Zahlenwerte der Reaktionsquotienten



Leistungsweg zur Berechnung von Vergasungsprozessen:
 Festlegung von ν durch die Punkte $T_{1a}, T_{2a}, T_{3a}, T_{4a}, T_{5a}$
 Zur Berechnung von T_{6a} ist notwendig:
 1.2 Berechnung bei Temperatur T_3
 3 Interpolation bei - T_3
 4.3 Berechnung bei - T_4
 6 Interpolation bei - T_4
 7 Interpolation zwischen 3 und 6 liefert T_6

Verfälschter Lösungsweg zur Berechnung von Vergasungs-
 prozessen:
 Festlegung von ν durch die Punkte $T_{1a}, T_{2a}, T_{3a}, T_4$
 Zur Berechnung von T_{2a} ist z.B. nötig:
 1.2 Berechnung bei Temperatur T_2
 3 Interpolation bei Temperatur T_2 liefert n

Bild 8. Schema der Berechnung von Vergasungsprozessen

(22), (23) und (24) addiert und mit Gleichung (19) kombiniert werden; dadurch ergibt sich die Lösung für B , M_{tr} , $v_{\text{H}_2\text{S}}$, v_{N_2} . Aus den Gleichungen (20) und (21) folgt H .

Durch Einsetzen der den verschiedenen $a_1, a_2 \dots a_n$ entsprechenden Werte in Gleichung (25) erhält man die Übersicht über die bei der gewählten Vergasungsendtemperatur vorliegenden Wärmebilanzen. Sie geben Auskunft, für welches a_n die Gleichung (25) erfüllt ist.

Die aufgeführte Rechenweise besitzt den Vorteil, daß Variationen in der Wärmebilanz, z. B. Wahl verschieden hoher Dampfüberhitzung, Brennstoffvorwärmung oder Änderungen im Wassergehalt des Brennstoffes bei Gleichstromverfahren, Änderungen der Reaktorgröße und damit der Abstrahlungsverluste, in ihrer Auswirkung auf das Vergasungsergebnis ohne wesentliche rechnerische Arbeit sofort abgeschätzt werden können. Ist nur ein einziger Vergasungsvorgang zu errechnen, so ist das alte und das neue Rechenverfahren praktisch gleichwertig.

3.2 Anwendung

Das Rechenverfahren soll an folgendem Fall erläutert werden: Es ist zu errechnen, welche Analysen und Verbrauchszahlen bei der Vergasung von Salzkohle mit Luft (50°C) in einem großen Winklergenerator erreicht werden. Gegeben sind außer der Brennstoffzusammensetzung die Reaktionsquotienten aus Versuchen an einem kleinen Generator (siehe Bild 7), ferner die Wärmeverluste in der großen Einheit aus den Bilanzen, die bei der Vergasung anderer Brennstoffe aufgestellt werden. Über die Zusammensetzung der Asche werden verschiedene Annahmen getroffen. Es sollen variiert werden

- der Dampfzusatz (150°C) zur Vergasungsluft (bei absolut trockenem Brennstoff),
- der Wassergehalt des Brennstoffs (bei trockener Luft als Vergasungsmittel).

Die fühlbare Wärme des Brennstoffs wird zu Null angenommen. Brennstoff- und Aschezusammensetzung bilden die ersten beiden Spalten der Tabelle 1.

Tabelle 1

Spalte	1 Brennstoff (trocken)	2 Asche	3 Asche, bezogen auf Brennstoff	4 vergast, bezogen auf Brennstoff
C	0,617	0,460	0,115	0,502
H	0,048	0,006	0,0015	0,0465
O	0,227	0,210	0,0525	0,1745
N	0,005	0,004	0,001	0,004
S	0,050	0,108	0,025	0,025
Metalle + Cl	0,053	0,212	0,053	0
ges.	1,000	1,000	0,248	0,752
H_u (kcal/kg)	5690	4240	1050	4640

Dabei wird die Asche geteilt in Metallionen und Chlor, Sauerstoff und Schwefel, um die Unsicherheiten über den Verbleib von Schwefel und Sauerstoff auszuschalten.

In der Spalte 3 wird dann die Aschezusammensetzung bezogen auf die Brennstoffmenge = 1, Spalte 4 enthält die vergasteten Brennstoffanteile. Mit diesen Werten ergeben sich die Kenngrößen des Brennstoffs zu

$$C_B = \frac{0,502 \cdot 22,4}{12} = 0,947$$

$$H_B = \frac{0,0465 \cdot 22,4}{2,016} = 0,517$$

$$O_B = \frac{0,1745 \cdot 22,4}{32} = 0,122$$

$$N_B = \frac{0,004 \cdot 22,4}{28} = 0,003$$

$$S_B = \frac{0,025 \cdot 22,4}{32} = 0,018$$

$$H_{uB} = 5690 \quad I_B = 0$$

$$A_B = 0,248 \quad H_{uA} = 4240 \quad I_A = 0,47 \cdot I_C + 0,53 \cdot I_{\text{Schlacke}}$$

wobei I_C und I_{Schlacke} aus Tabellen entnommen werden können.

Die Rechnung soll für die Temperaturen 700°, 730°, 760°, 800° und 850° C durchgeführt werden.

$$\text{Es ist } I_A(700) = 190$$

$$I_A(730) = 200$$

$$I_A(760) = 210$$

$$I_A(800) = 223$$

$$I_A(850) = 240$$

Für das Vergasungsmittel wird eingesetzt:

$$C_{\text{Mtr}} = H_{\text{Mtr}} = S_{\text{Mtr}} = 0$$

$$O_{\text{Mtr}} = 0,210$$

$$N_{\text{Mtr}} = 0,790$$

$$H_{uM} = 0$$

$$I_M = 15,6 \text{ (50°)}$$

$$I_{Ha} = 55,6 \text{ (für Dampf 150°; Fall a)}$$

$$I_{Hb} = -477,5 \text{ (für Brennstoffwasser; Fall b)}$$

Der Vergasungsdruck ist $p = 1$.

Es werden eingesetzt für:	Ⓐ	Ⓑ	Ⓒ
700°	30	30	0,6
730°	14	10,5	0,55
760°	7	6	0,5
800°	3	3	0,4
850°	1	1,4	0,35

wobei Ⓐ und Ⓑ aus Bild 7 entnommen sind. Für die Wahl von Ⓒ werden geschätzte Werte eingesetzt, die etwa den bei der Vergasung im kleinen Generator erhaltenen Werten entsprechen. Ⓒ ist größer als die Gleichgewichtskonstante K_{pM} , d. h., es hat noch keine Methanbildung eingesetzt; das Methan stammt aus der Entgasung der Kohle.

Die Wärmeverluste werden angenommen zu

$$13,8 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ bei } 700^\circ$$

$$14,5 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ bei } 730^\circ$$

$$15,2 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ bei } 760^\circ$$

$$16,2 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ bei } 800^\circ$$

$$17,5 \text{ kcal/Nm}^3 \text{ bei } 850^\circ$$

Es ergeben sich folgende Werte:

$$H'_B = 0,255$$

$$N'_B = 0,021$$

$$C_B = 0,937$$

$$H'_{\text{Mtr}} = -0,420$$

$$N'_{\text{Mtr}} = 0,790$$

$$C'_{\text{Mtr}} = 0$$

$$\alpha = -2,084$$

$$\beta = -1,344$$

$$\text{und } \gamma = \delta = -0,3935$$

$$\epsilon = -0,3467$$

$$\zeta = -0,871$$

womit die Bestimmungsgleichung für v_{CO} folgende Form annimmt:

$$\mathfrak{B} v_{\text{CO}}^2 + v_{\text{CO}} (0,6449 + 0,1888 a \mathfrak{W}) = 0,1888 + 0,1663 a + 0,421 a^2 \mathfrak{M}$$

Das Rechenbeispiel soll für 800°C weiter ausgeführt werden.

Für 800° ($\mathfrak{B} = 3$, $\mathfrak{W} = 3$, $\mathfrak{M} = 0,4$) wird $v_{\text{CO}}^2 + v_{\text{CO}} (0,2150 + 0,1888 a) = 0,06294 + 0,0554 a + 0,056 a^2$

Setzt man nun $a_1 = 0,150$

$$v_{\text{CO}}^2 + v_{\text{CO}} \cdot 0,2433 = 0,0725$$

$$v_{\text{CO}} = -0,1217 + \sqrt{0,1217^2 + 0,0725}$$

$$v_{\text{CO}} = 0,174$$

$$v_{\text{CO}_2} = 0,174^2 \cdot 3 = 0,091$$

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = 0,174 \cdot 0,150 \cdot 3 = 0,078$$

$$v_{\text{CH}_4} = 0,150^2 \cdot 0,4 = 0,009$$

$$B_1 = (v_{\text{CO}_2} + v_{\text{CO}} + v_{\text{CH}_4}) : C_B = 0,292$$

$$v_{\text{H}_2\text{S}} = B_1 S_B = 0,292 \cdot 0,018 = 0,005$$

$$v_{\text{N}_2} = 1 - (v_{\text{CO}} + v_{\text{CO}_2} + v_{\text{H}_2} + v_{\text{H}_2\text{O}} + v_{\text{CH}_4} + v_{\text{H}_2\text{S}}) = 0,495$$

$$M_{1\text{tr}} = (v_{\text{N}_2} - B_1 N_B) : N_{\text{Mtr}} = 0,623$$

$$H_1 = (v_{\text{H}_2} + 2v_{\text{CH}_4} + v_{\text{H}_2\text{S}} + v_{\text{H}_2\text{O}}) - B_1 N_B = 0,251 - 0,151 = 0,100$$

$$= 2v_{\text{CO}_2} + v_{\text{CO}} + v_{\text{H}_2\text{O}} - 2B_1 O_B - 2M_{1\text{tr}} O_{\text{Mtr}} = 0,434 - 0,071 - 0,262 = 0,101$$

und $a_2 = 0,170$,

so wird

$$v_{\text{CO}}^2 + v_{\text{CO}} \cdot 0,2471 = 0,0740$$

$$v_{\text{CO}} = -0,1236 + \sqrt{0,1236^2 + 0,0740}$$

$$v_{\text{CO}} = 0,175$$

$$v_{\text{CO}_2} = 0,175^2 \cdot 3 = 0,092$$

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = 0,175 \cdot 0,170 \cdot 3 = 0,089$$

$$v_{\text{CH}_4} = 0,170^2 \cdot 0,4 = 0,012$$

$$B_2 = (v_{\text{CO}_2} + v_{\text{CO}} + v_{\text{CH}_4}) : C_B = 0,298$$

$$v_{\text{H}_2\text{S}} = B_2 S_B = 0,298 \cdot 0,018 = 0,005$$

$$v_{\text{N}_2} = 1 - (v_{\text{CO}} + v_{\text{CO}_2} + v_{\text{H}_2} + v_{\text{H}_2\text{O}} + v_{\text{CH}_4} + v_{\text{H}_2\text{S}}) = 0,457$$

$$M_{2\text{tr}} = (v_{\text{N}_2} - B_2 N_B) : N_{\text{Mtr}} = 0,577$$

$$H_2 = (v_{\text{H}_2} + 2v_{\text{CH}_4} + v_{\text{H}_2\text{S}} + v_{\text{H}_2\text{O}}) - B_2 N_B = 0,288 - 0,154 = 0,134$$

$$= 2v_{\text{CO}_2} + v_{\text{CO}} + v_{\text{H}_2\text{O}} - 2B_2 O_B - 2M_{2\text{tr}} O_{\text{Mtr}} = 0,448 - 0,072 - 0,242 = 0,134$$

Die Wärmebilanz lautet für Fall a (trockener Brennstoff mit feuchter Luft vergast)

	Index 1		Index 2
$B \cdot H_{\text{uB}}$	$0,292 \cdot 5690 = 1661$		$0,298 \cdot 5690 = 1696$
$M \cdot I_{\text{M}}$	$0,623 \cdot 15,6 = 10$		$0,577 \cdot 15,6 = 9$
$H \cdot I_{\text{H}}$	$0,100 \cdot 55,6 = 6$		$0,134 \cdot 55,6 = 7$
	<u>1677</u>		<u>1712</u>
I_{G}	282		283
H_{uG}	1016		1096
$B \cdot A_{\text{B}} \cdot I_{\text{A}}$	$0,292 \cdot 0,248 \cdot 223 = 16$	$0,298 \cdot 0,248 \cdot 223 = 17$	
$B \cdot A_{\text{B}} \cdot H_{\text{uA}}$	$0,292 \cdot 0,248 \cdot 4240 = 307$	$0,298 \cdot 0,248 \cdot 4240 = 313$	
V	<u>16</u>		<u>16</u>
	1637		1725
Wärmeeingang			
-Wärmeausgang = Δ	+ 40		- 13

Die gesuchte Gaszusammensetzung ergibt sich dann, wenn $\Delta = 0$. Sie wird durch Interpolieren gefunden.

Δ	+ 40 Index 1	= 0 ohne Index	- 13 Index 2
v_{H_2}	0,150	0,165	0,170
v_{CO}	0,174	0,175	0,175
v_{CO_2}	0,091	0,092	0,092
v_{H_2O}	0,078	0,086	0,089
v_{CH_4}	0,009	0,011	0,012
v_{H_2S}	0,005	0,005	0,005
v_{N_2}	0,493	0,466	0,457
		1,000	
B	0,292	0,296	0,298
M	0,625	0,589	0,577
H	0,100	0,125	0,134

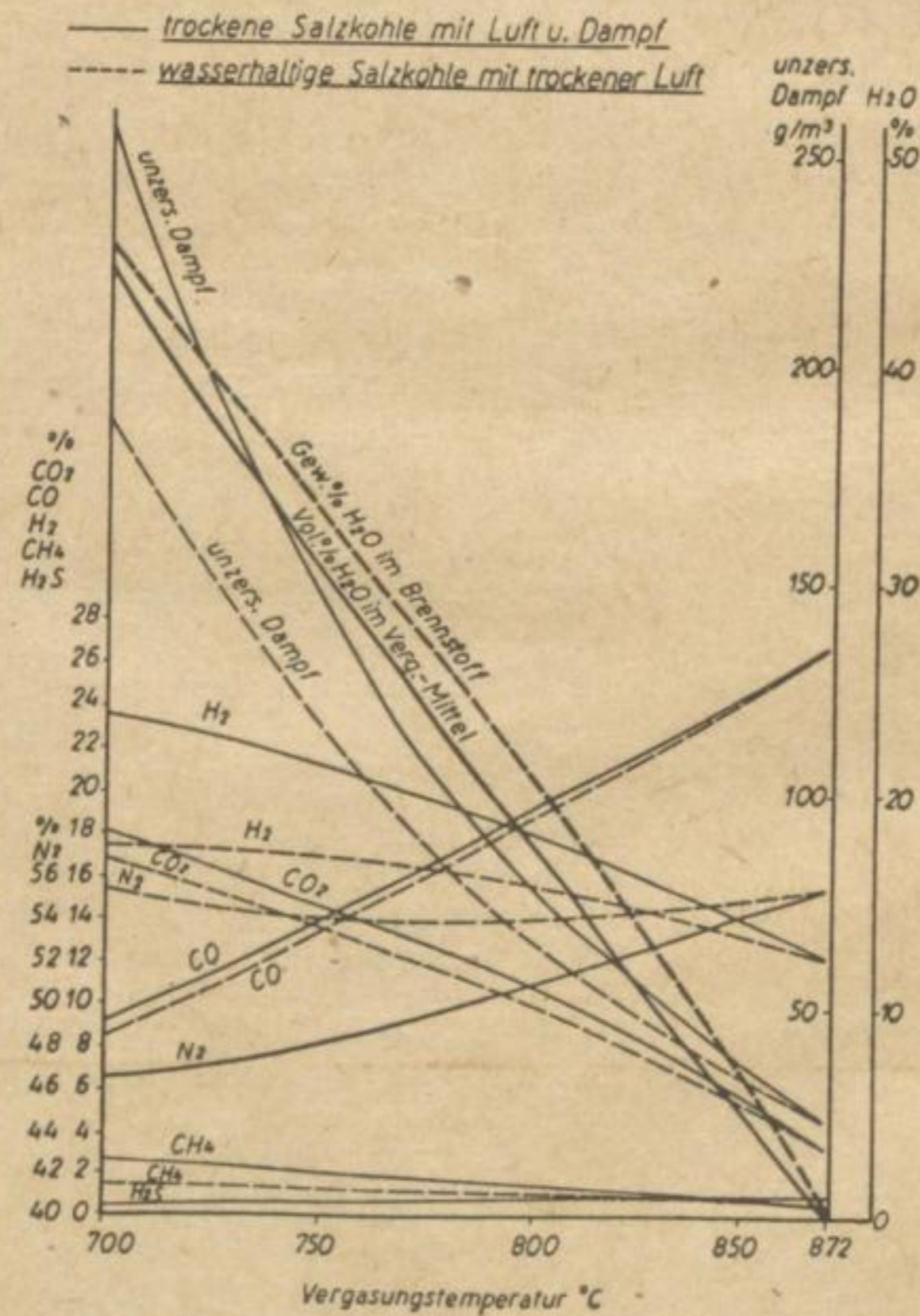


Bild 9. Vergasung von Salzkohle mit Luft im Winklergenerator
Berechnete Gaszusammensetzung (trock.)

Bergakademie
-Bücherei-
Freiberg i. Sa.

Die Bilder 9 und 10 zeigen das Ergebnis der vollständigen Durchrechnung. Sie sind wie folgt zu betrachten:

Geht man von der Vergasungstemperatur aus, so findet man über der starken Leitlinie den dazugehörigen Wassergehalt der Vergasungsluft (Fall a) beziehungsweise des Brennstoffs (Fall b). So beträgt im oben durchgerechneten Fall bei 800 ° C Vergasungstemperatur der Dampfgehalt im Vergasungsmittel 17,5 Vol % (Fall a); bei Einsatz feuchten Brennstoffs und trockener Luft enthält dieser, wenn die Vergasungstemperatur 800 ° C erreichen soll, 20,5 Gewichts-% Wasser (Fall b). Die (wasserfreie) Gasanalyse und der Wassergehalt im Gas können unmittelbar aus Bild 9, die Wirkungsgrade und Verbräuche aus Bild 10 abgelesen werden.

Man kann durch Interpolieren zwischen den ausgezogenen und den gestrichelten Linien die Ergebnisse der Vergasung von wasserhaltiger Kohle mit feuchter Luft leicht abschätzen. Sucht man z. B. die Vergasungstemperatur für den Fall, daß eine Kohle mit 7 Gewichts-% Wasser vergast werden soll mit Luft, die 13 Vol % Dampf enthält, so findet man bei 20 % H₂O, daß die Leitlinien bei 790 ° C bzw. 802 ° C geschnitten werden; die gesuchte Vergasungstemperatur kann durch Interpolieren zu 794 ° ermittelt werden. Der Wasserstoffgehalt z. B. beträgt bei 794 ° C für Fall a 18,4 und für Fall b 16,0 %; der gesuchte Wasserstoffgehalt liegt zwischen beiden Werten, die Differenz im Verhältnis 7 : 13 teilend, also bei 17,6 %.

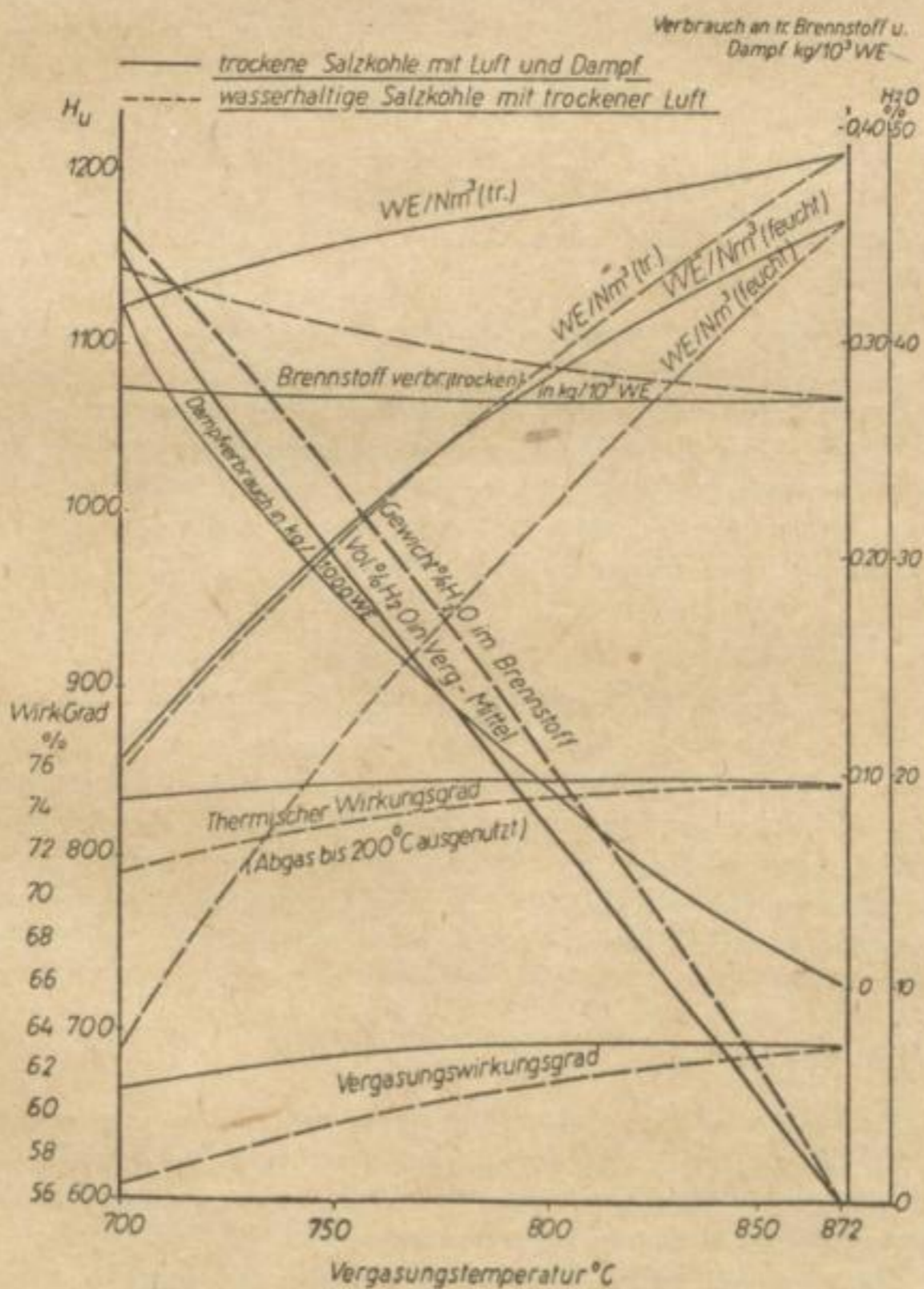


Bild 10. Vergasung von Salzkohle mit Luft im Winklergenerator
Berechnete Wirkungsgrade, Verbräuche und Gasheizwerte

Bis zu welchen Temperaturen die Vergasung technisch durchführbar ist, hängt vom Ascheschmelzverhalten und der Flüchtigkeit der Aschebestandteile ab, die auf andere Weise abgeschätzt werden müssen. Im vorgegebenen Falle dürfte die Grenze des technisch Durchführbaren bei etwa 800 ° C bis höchstens 850 ° C liegen.

Literatur

- [1] Zusammenfassung in GUMZ, W.: Vergasung fester Brennstoffe. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952.
- [2] SABEL, F.: Zehn Jahre Sauerstoffvergasung in Leuna. Werksbericht 1942; siehe Bios Final Report 199, 333 (1945), und Grünert, H.: Nicht veröffentlichte eigene Versuchsergebnisse.
- [3] TOTZEK, F.: Entwicklung der Kohlenstaubvergasung nach Koppers-Totzek und ihre Bewährung im Großbetrieb. Brennstoff-Chemie 34 (1953) S. 361–367.
- [4] RUMMEL, R.: Der Schlackenbadgenerator. Chem. Ing. Techn. 28 (1956) S. 25–30..
- [5] WICKE, E., HEDDEN, K., und ROSSBERG, M.: Beiträge der reaktionskinetischen Forschung zur Technik der Vergasung und Verbrennung. BWK 8 (1956) S. 264–269.

Diskussion

Dr. PAETZOLD, Leuna:

Ich danke Herrn Dr. Grünert für seinen Vortrag, der teilweise nicht ganz leicht verständlich war. Für uns Praktiker war er aber insofern interessant, als er uns einen Weg gezeigt hat, der uns an diese Dinge auf einem erleichterten Weg herantreten läßt. Sicher ist es für den Mann in der Praxis nicht einfach, sich mit diesen theoretischen Problemen zu befassen, vor allem auch deswegen, weil wir ja alle wenig Zeit haben. Ich hoffe aber doch, daß der Vortrag von Herrn Dr. Grünert uns allen eine Anregung gegeben hat, sich etwas mehr mit diesen theoretischen Fragen zu beschäftigen.

Dipl.-Ing. GÖHLER, Freiberg:

Ich möchte zur Frage der Gleichgewichtseinstellung darauf hinweisen, daß in einer demnächst erscheinenden Arbeit von Prof. Dr.-Ing. Rammler und mir die Ergebnisse von Berechnungen über den Einfluß des Dampfzusatzes und des Wärmeverlustes auf den Heizwert bei der Vergasung im Drehrostgenerator dargestellt werden. Dabei haben wir festgestellt, daß die Übereinstimmung zwischen Versuchsergebnissen und Rechnungsergebnissen sehr befriedigend war, daß zumindestens die Abweichungen durch unsicher erfaßte Wärmeverluste wesentlich größer waren als die Abweichungen durch unvollständige Einstellung des Gleichgewichts.

Prof. Dr.-Ing. ELSNER, Dresden:

Ich hatte Gelegenheit, mich vor Jahren in der Sowjetunion mit ähnlichen Problemen längere Zeit zu beschäftigen, und zwar bestand unsere Aufgabe damals darin, die Gleichgewichtszusammensetzung der Rauchgase bei der Verbrennung von Alkoholwassergemischen über einen größeren Temperaturbereich zu ermitteln. Auch hierbei ergaben sich Gleichungssysteme, die auf Grund ihres hohen Grades mathematisch nicht in geschlossener Form, sondern nur numerisch, z. B. durch ein Iterationsverfahren, lösbar sind. Durch Aussortieren derjenigen Variablen, die verhältnismäßig unempfindlich in die Rechnung eingehen, wie

z. B. die Molsumme, gelang es uns, Gleichungen von achtem und höherem Grad schließlich auf quadratische Gleichungen von nur zwei Variablen zurückzuführen, die zum Schluß ohne große Schwierigkeiten bequem lösbar waren.

Wenn ich den Herrn Vortragenden richtig verstanden habe, so ist er offenbar ganz ähnlich bei der Auflösung der von ihm behandelten Gleichungssysteme vorgegangen. Doch angenehm sind derartige Berechnungen von Reaktionsgleichgewichten bei weitem nicht. Man muß erstens genügend Zeit und zweitens die nötige Zahl von Rechnern haben.

In diesem Zusammenhang möchte ich daher auf zwei graphische Methoden hinweisen, die insbesondere für die Darstellung der Vergasungsvorgänge entwickelt worden sind. Ich denke hierbei erstens an das von Mollier stammende Generatorgas-Diagramm (s. hierzu Bosnjakovic: Technische Thermodynamik, 1. Teil) und zweitens an das von Bosnjakovic entwickelte i, ξ -Diagramm, über das er in einem Kurzvortrag auf der letzten VDI-Wärmetagung in Braunschweig berichtete (s. hierzu BWK 1955 S. 565 oder ZVDI 1956 Nr. 6 S. 216).

Dieses Diagramm, das eine enge Verwandtschaft mit dem bekannten Mollier (i, x)-Diagramm für feuchte Luft hat, erlaubt es, nicht nur Gleichgewichte, sondern auch metastabile und nicht im Gleichgewicht befindliche Zustände im Gasgenerator zu verfolgen. Es ist außerordentlich anschaulich aufgebaut und erspart dem Ingenieur die zeitraubenden und umständlichen Berechnungen. Auf diese Arbeit möchte ich besonders hingewiesen haben. Sie soll demnächst im Rahmen einer vom Springer-Verlag herausgegebenen Monografie von Bosnjakovic über Vergasungsprobleme erscheinen.

Dr. GRÜNERT, Leuna:

Ich danke Herrn Prof. Elsner für die gegebenen Hinweise. Es handelt sich hier um ein System, das viele Variable besitzt. Ich glaube nicht, daß es möglich ist, dieses System in einem oder wenigen Diagrammen darzustellen, weil vier oder fünf Variable mit erheblichem Einfluß zu berücksichtigen sind.

Andererseits ist die rechnerische Arbeit für die Errechnung eines solchen Falles nicht erheblich.

Die Unterlagen zur Zeichnung der beiden letzten Figuren wurden von einem Mitarbeiter lediglich mit Hilfe einer Bürorechenmaschine auf fünf Stellen genau in vier bis fünf Tagen hergestellt.

Heutiger Stand der nassen Gasentschwefelung¹

Von OTTO BANKOWSKI, Leuna

1. PRINZIPIELLE FRAGEN BEI DER ANWENDUNG VON NASSENTSCHWEFELUNGS-VERFAHREN

Vor Anwendung eines Naßentschwefelungs-Verfahrens muß man prüfen, ob ein solches für den gegebenen Fall den Vorzug vor einer Trockenreinigung verdient und ob, wenn dies der Fall ist, eine selektive Entfernung des Schwefelwasserstoffs zweckmäßig und möglich ist.

1.1 Grenze zwischen Naß- und Trockenentschwefelungs-Verfahren

Eine allgemeingültige Grenze zwischen den beiden Verfahrensgruppen kann nicht gegeben werden, da sie nicht nur von den betrachteten Verfahren selbst, sondern auch von den örtlichen Bedingungen des einzelnen Betriebes abhängt, wie z. B. den Platzverhältnissen, den Preisen für Energien und Löhne, den Frisch- und Abwasserverhältnissen, der Größe und dem Charakter des Werkes usw. Wegen dieser örtlich bedingten Verhältnisse können auch die in der Literatur gemachten Angaben über absolute Entschwefelungskosten nicht zu Vergleichszwecken herangezogen werden. Immerhin läßt sich jedoch für den Charakter der Grenze zwischen der zweckmäßigen Anwendung eines Naß- bzw. Trocken-Verfahrens eine Kurve angeben, deren Gestalt von allgemeiner Gültigkeit ist. Aus der Zusammenstellung von BAYERLEIN [1] über 23 Entschwefelungsanlagen im Ruhrgebiet läßt sich für die Kombination Ammoniakwäsche - Trockenreinigung - Schwefelwasserstoffverarbeitung auf Schwefelsäure die wirtschaftliche Grenze zwischen dieser Kombination und Trockenreinigung allein ableiten (Bild 1, vollausgezogener Kurvenzug). Man ersieht daraus, daß sich eine Naßwäsche bei steigendem Gasdurchsatz auch schon bei verhältnismäßig niedrigen Schwefelwasserstoff-

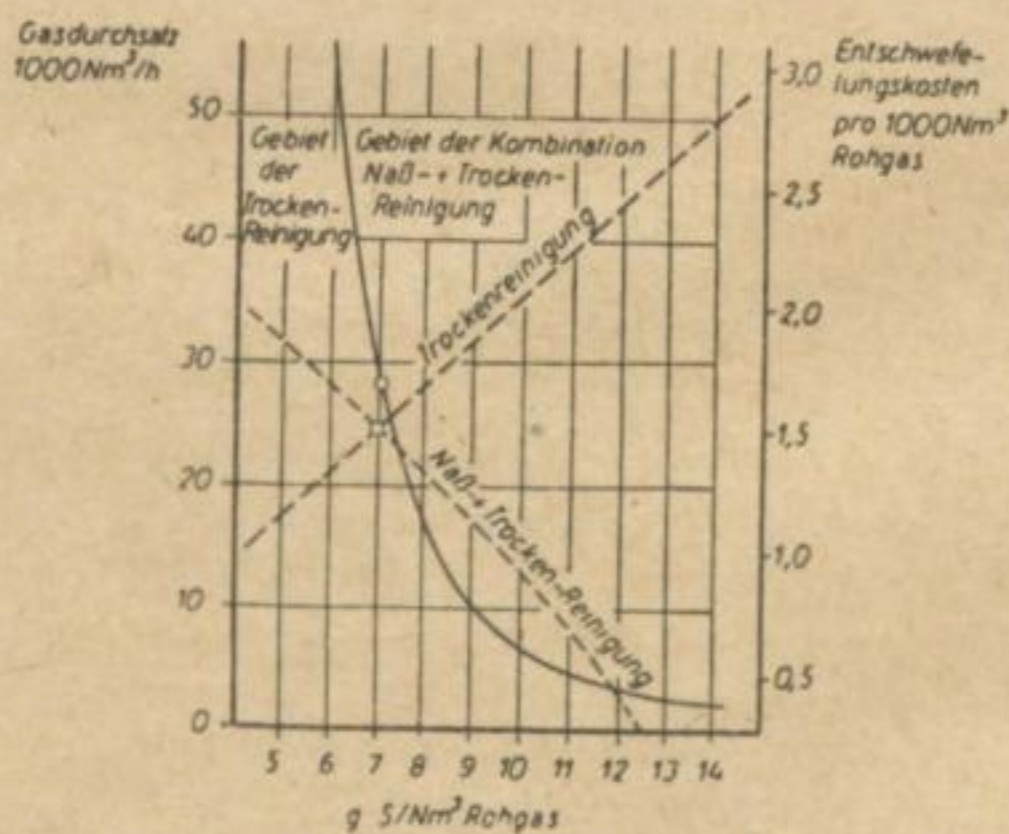


Bild 1
Wirtschaftliche Grenze zwischen Naß- und Trockenentschwefelung

¹⁾ Auszug aus einem Vortrag, der beim Kolloquium „Gaserzeugung“ der Brennstofftechnischen Gesellschaft am 8. 11. 56 in Leipzig gehalten wurde.

gehalten im Rohgas lohnt, während bei kleinen Gasdurchsätzen auch bei hohen Schwefelwasserstoffgehalten eine Trockenreinigung vorzuziehen ist. Eine Untersuchung für andere Naß-Verfahren zeigte, daß der prinzipielle Charakter der Kurve (Bild 1) stets zutrifft. Die Kurve verschiebt sich lediglich etwas nach rechts oder links. Steht das zu entschwefelnde Gas unter Druck zur Verfügung, so verschiebt sich die Kurve sehr stark nach links und unten, d. h., daß unter Druck nahezu immer ein Naßentschwefelungs-Verfahren vorzuziehen ist.

In Bild 1 wurden für einen Fall (28 000 Nm³ Gasdurchsatz/h mit 7 g S/Nm³) die Kostenlinien eingetragen (gestrichelte Kurven, rechte Ordinate). Die Zahlen auf der rechten Ordinate sind dabei nur als Kostenfaktor und nicht als absolute Kosten aufzufassen. Man ersieht den großen Unterschied zwischen den beiden Entschwefelungsarten oberhalb und unterhalb des Grenzpunktes, bei dem beide Kombinationen gleichwertig sind. Wichtig ist, daß die Kurve Naß- und Trockenreinigung zwischen 13 und 14 g S/Nm³ die O-Linie treffen würde, d. h., daß die Gasentschwefelung erst oberhalb dieses Schwefelgehaltes einen Gewinn abwirft. SANDS und SCHMIDT [2] geben diesen Schnittpunkt mit der O-Linie für die Kombination Triäthanolamin-Trockenreinigung-Schwefelsäuregewinnung bei 15 bis 16 g S/m³ an, bei Verarbeitung des Schwefelwasserstoffs auf Schwefel fällt ein Gewinn erst über 20 bis 21 g an. Für die Kombination Sulfosolvan-Verfahren, Trockenentschwefelung mit F-Kohle, Schwefelwasserstoffverarbeitung auf Schwefel haben wir als Grenzwert 18 bis 19 g errechnet.

Hat man sich zum Bau einer Naßentschwefelungsanlage prinzipiell entschlossen, so ist für die Wahl des Entschwefelungs-Verfahrens außerordentlich wichtig, welcher Entschwefelungsgrad verlangt werden muß. Bei dieser Betrachtung muß berücksichtigt werden, daß nur drei Entschwefelungsgrade wirtschaftlich sinnvoll sind, nämlich:

- Entschwefelung auf Ferngasreinheit ohne Nachschaltung einer Trockenreinigung. Diese Möglichkeit ist leider nur in Einzelfällen zu erreichen.
- Entschwefelung auf 70 bis 80 mg S/Nm³ mit Nachschaltung einer einstufigen Trockenreinigung. Diese Möglichkeit ist meistens nur beim Arbeiten unter Druck sinnvoll.
- Entschwefelung auf 2 bis 3 g S/Nm³ und Nachschaltung einer vollen Trockenreinigung.

1.2 Selektive H₂S-Auswaschung

Die meisten technischen Gase enthalten neben H₂S auch noch einen oft im Verhältnis zu H₂S sehr hohen Anteil an CO₂. Alle Naßentschwefelungs-Verfahren arbeiten in der Absorptionsstufe mit alkalisch reagierenden Lösungen. Es besteht daher stets die Möglichkeit, daß von der Absorptionslösung neben H₂S auch CO₂ aufgenommen wird. Diese CO₂-Aufnahme muß bei sehr vielen Verfahren in der Regenerationsstufe unter Aufwand von Energie rückgängig gemacht werden. Um Energie zu sparen, ist es daher wünschenswert, den Schwefelwasserstoff unter möglichst geringer gleichzeitiger CO₂-Auswaschung aus dem Gas zu entfernen, d. h. also, H₂S selektiv auszuwaschen. Bei Ferngasen besteht oftmals der Wunsch, zwecks Erhöhung des Heizwertes auch das CO₂ aus dem Gas zu entfernen. Von Sonderfällen abgesehen, ist auch dann eine selektive Entschwefelung vorzuziehen. Ferngas steht immer unter Druck. In diesem Falle ist die CO₂-Entfernung mit Wasser oder heißer Pottaschelösung allen anderen Verfahren wirtschaftlich überlegen. Diese beiden CO₂-Wäschen arbeiten jedoch nur mit H₂S-freiem Gas befriedigend. Die selektive Auswaschung des H₂S läßt sich am leichtesten dadurch erreichen, daß man für die Gasentschwefelung eine Reaktion wählt, die für H₂S spezifisch ist. Dies trifft für die sogenannten Oxydations-Verfahren zu, die jedoch nur beschränkt anwendbar sind.

Mit der Frage der Selektivität bei den sogenannten Heißregenerations-Verfahren hat man sich viel beschäftigt [3 bis 10]. Hauptursache der Selektivität ist die Tatsache, daß sich der H₂S unmittelbar unter Zerfall in Ionen in wäßrigen Medien lösen kann, während CO₂ erst unter Aufnahme von Wasser H₂CO₃ bilden muß. Diese Hydratisierungsreaktion des CO₂ verläuft ziemlich langsam. Hält man kurze Berührungszeiten zwischen Gas und Flüssigkeit und

kurze Verweilzeiten des Gases im Wascher ein, so kann man prinzipiell mit jeder Waschflüssigkeit eine gewisse Selektivität erreichen. Sie wird niemals vollständig sein, da einerseits der Verweilzeit des Gases im Wascher mit Rücksicht auf das Mitreißen der Waschflüssigkeit untere Grenzen gesetzt sind und da andererseits nach EUCKEN CO_2 mit Hydroxylionen unmittelbar zu HCO_3^- -Ionen reagieren kann. Dieser letztgenannten Reaktion kann man dadurch begegnen, daß man die Hydroxyl-Ionen-Konzentration in der Waschlösung möglichst klein hält. Leider kann man in dieser Richtung nicht sehr weit gehen, da jedes Heißregenerations-Verfahren in der Waschstufe eine gewisse Mindestalkalität verlangt. Aus wirtschaftlichen Gründen muß oftmals die Alkalität sogar ziemlich hoch gewählt werden, da mit der Alkalität die Beladbarkeit der Lösung steigt und dadurch der notwendige Lösungsmittelkreislauf und der Regenerationsaufwand sich verkleinern. Der Auswaschvorgang für H_2S kann dadurch unterstützt werden, daß die Oberfläche der Waschflüssigkeit während des Waschvorgangs mehrmals neu ausgebildet wird.

Die vorstehend skizzierte sogenannte „selektive Kurzwäsche“ kann hinsichtlich der Selektivität noch durch Wahl bestimmter chemischer Verbindungen unterstützt werden. Eine Erklärung für die Beeinflussung der Selektivität auf Grund der chemischen Zusammensetzung konnte bisher nicht gegeben werden. So sind z. B. KOH und NaOH hinsichtlich ihrer Selektivität gleich, während sich Na_2CO_3 und K_2CO_3 verschieden verhalten. Triäthanolamin ist selektiver als die Mono- bzw. Di-Verbindung. Die Salze der Dialkylaminoessigsäure haben hervorragende Selektivität, während die Monoalkylverbindung keine Selektivität besitzt.

2. WELCHE NASSENTSCHWEFELUNGS-VERFAHREN STEHEN ZUR VERFÜGUNG?

Man unterscheidet zwischen den Verbund-, den Oxydations- und den Heißregenerations-Verfahren. Die Verbund-Verfahren sind auf NH_3 -haltige Gase beschränkt und verfolgen das Ziel, NH_3 und H_2S des Gases als Ammonsulfat (und eventuell als Schwefel) in einem Arbeitsgang zu gewinnen. Die Oxydations-Verfahren lösen den H_2S aus dem Gas unter Sulfidbildung heraus und oxydieren das gebildete Sulfid durch Belüften zu elementarem S, der als Schaum isoliert wird. Die Heißregenerations-Verfahren führen eine Flüssigkeit im Kreislauf, die die Fähigkeit hat, bei Normaltemperatur Schwefelwasserstoff zu absorbieren und beim Erhitzen wieder abzugeben. Der im Gas enthaltene Schwefelwasserstoff wird also bei diesen Verfahren in mehr oder minder konzentrierter Form gewonnen und muß auf Schwefel oder Schwefelsäure verarbeitet werden.

3. DRUCKLOSE ANWENDUNG DER NASS-VERFAHREN

3.1 Verbund-Verfahren

Der Grundgedanke der Verbund-Verfahren ist bestechend schön, und es ist viel auf diesem Gebiet gearbeitet worden. Sie sind jedoch sämtlich als gescheitert zu betrachten, weil die auftretenden Korrosionsschwierigkeiten mit wirtschaftlichen Mitteln nicht überwunden werden konnten.

3.2 Oxydations-Verfahren

Für die Oxydation des Sulfids zu Schwefel ist ein Sauerstoffüberträger notwendig. Das Prinzip aller Oxydations-Verfahren ist dasselbe, sie unterscheiden sich nur durch die Art des Sauerstoffüberträgers.

3.21 Wäsche mit Schwermetallsulfiden

Der Nickel-Prozeß, das alte und neue Verfahren der Gesellschaft für Kohletechnik und das Koppers-Ferrox-Verfahren sind als gescheitert zu betrachten. Die Anlagen wurden auf das Thylox-Verfahren umgestellt [11].

Das Ferrox-Verfahren wurde in England weiterentwickelt und ist unter dem Namen Manchester-Verfahren in mehreren Anlagen in Betrieb. Das Gas geht hintereinander durch sechs Hordenwascher, die parallel mit einer Aufschlammung von 1 bis 3 g Fe_2O_3 /l in Ammon-

oder Natriumkarbonatlösung beaufschlagt werden. Da jeder Wascher eine 90%ige Entschwefelung ergibt, erhält man ein außerordentlich reines Gas. Die aus den Waschern ablaufende Flüssigkeit geht über einen Abruhrbehälter (zur Vervollständigung der Fe_2S_3 -Bildung) auf einen 6 m hohen Oxydeur [12] [13]. Das Ergebnis der Anlage Liverpool [14] ist trotz Entschwefelung des Gases auf unter 1 mg S/m^3 als unbefriedigend zu bezeichnen: Sodaverbrauch $0,466 \text{ t/t}$ ausgewaschenen S (davon 50 % für Thiosulfatbildung, 19 % für Rhodanidbildung, 31 % für Verluste) [15], Eisensulfatverbrauch $0,223 \text{ t}$, Stromverbrauch 1720 kWh/t ausgewaschenen S. Der anfallende S ist nur 79%ig und muß deshalb ausgebrauchter Masse zugesetzt werden. Schon nach halbjährigem Betrieb traten die ersten Korrosionsschäden auf.

3.22 Wäsche mit Ferrocyaniden

Das Fischer-Verfahren, nach dem Standort der einzigen errichteten Anlage auch Hamburger-Verfahren genannt, lieferte zwar gute Gasreinigung und reinen Schwefel, war jedoch wegen der hohen Stromkosten für die anodische Oxydation des Sulfids trotz der Gutschrift für den als Nebenprodukt anfallenden Elektrolytwasserstoff zu teuer [16].

Das SMO-Verfahren gibt in der einzigen Anlage in Terte völlige Entschwefelung. Die wissenschaftlichen Grundlagen des Verfahrens wurden von PIETERS und VAN KREVELEN [17] in vorbildlicher Weise klargelegt. Danach verläuft die Thiosulfatbildung beim Oxydationsprozeß über das Zwischenprodukt Polysulfid, dessen Bildung also möglichst vermieden werden muß. Die Polysulfidbildung kann durch viel Katalysator, kurze Verweilzeit und niedrigen p_H -Wert vermieden werden. Diese Bedingungen sind jedoch mit der geforderten guten Entschwefelung nicht in Einklang zu bringen. Die Schwefelausbeute beträgt daher nur 30 bis 60 %. Ein Teilstrom der Lösung muß dauernd aufgearbeitet werden. Der anfallende Schwefel muß erst durch eine Aufarbeitung verkaufsfähig gemacht werden. Diese Erfahrungen mögen als Grund dafür angesehen werden, daß die Anlage in Terte trotz ausgezeichneter Gasreinigung die einzige ihrer Art geblieben ist.

Die Ergebnisse des in England unter dem Namen „Auto“ oder „Autopur“ betriebenen Prozesses bestätigen die wissenschaftlichen Untersuchungen von VAN KREVELEN völlig. Man arbeitet beim Autopur-Verfahren mit einer höheren Katalysatorkonzentration als beim SMO-Verfahren. Man erzielt dadurch wesentlich höhere Schwefelausbeuten (85 %), benötigt aber wesentlich mehr Eisensulfat und Oxydationsluft und hat den doppelten Ammoniakverlust. Der gewonnene Schwefel ist so unrein, daß er nur zum Preis des Masseschwefels absetzbar ist. Der Autopur-Prozeß ist teurer als eine entsprechende Trockenreinigung [18] [19] und teurer als das SMO-Verfahren [16].

3.23 Wäsche mit wasserlöslichen Katalysatoren

Das bekannteste und am weitesten verbreitete Verfahren ist das Thylox-Verfahren, das als Sauerstoffüberträger Ammonium- oder Natrium-Sulfoarseniat verwendet. Das Verfahren hat viele Jahre gute Dienste geleistet, hat jedoch aber auch Schwächen. Diese beruhen vor allem auf der Giftigkeit der verwendeten Lösung und auf der Notwendigkeit, bei leicht erhöhter Temperatur zu arbeiten. Für schärfere Anforderungen muß außerdem eine Trockenreinigung nachgeschaltet werden.

Alle diese Nachteile wurden durch das von der Firma Koppers entwickelte moderne Perox-Verfahren überwunden. Es hat so viele Vorteile, daß bereits eine Reihe bestehender Thylox-Anlagen auf das Perox-Verfahren umgestellt wurden. Dies ist leicht möglich, da die Schaltung des Verfahrens praktisch mit der einer Thylox-Anlage identisch ist und nur der neu entwickelte Katalysator eingesetzt zu werden braucht. Die Zusammensetzung des Katalysators ist nicht genau bekannt. Er wird in konzentrierter Lösung von der Firma Koppers geliefert und besteht aus zyklischen Oxyverbindungen oder deren Chlorderivaten oder deren Umsetzungsprodukten mit Kaliumpersulfat [20] [21].

Beim Perox-Verfahren wird das Rohgas durch eine Teer- und Wasservorwäsche von Naphthalin befreit und auf einen konstanten NH_3 -Gehalt von 3 g/Nm^3 gebracht. Die Ent-

schwefelung des Gases erfolgt in einem Hordenwascher bei Normaltemperatur so vollständig, daß keine Trockenreinigung nachgeschaltet werden muß. Die Geschwindigkeit des Gases im Wascher beträgt 0,145 m/sec, die Verweilzeit 138 sec; der Wascher wird mit 21 m³ Lösung/m² und h beaufschlagt [20]. Die gesättigte Lösung geht zum Oxydeur, den sie mit rund 50 mm/sec bei einer Verweilzeit von 9,5 Minuten durchstreicht. Am Fuße des Oxydeurs werden in die Flüssigkeitssäule 1,5 m³ Luft/m³ Lösung eingeblasen [20]. Der im Kopf des Oxydeurs sich sammelnde Schwefelschaum fließt in ein Homogenisierungsgefäß und wird dann abfiltriert. Er wird in diesem Zustand in einen Schwefelbrenner eingesetzt und auf Schwefelsäure genügender Reinheit für die Ammonsulfatfabrikation verarbeitet oder durch Umschmelzen und evtl. weitere Reinigung als Reinschwefel gewonnen. Die Schwefelausbeute beträgt 75 % [20]; von dem im Gas enthaltenen Ammoniak gehen 1,7 [20] bis 1,9 g/m³ [22] verloren. Die im Gas enthaltene Blausäure wird zu etwa 95 % beim Entschwefelungsvorgang mit entfernt. Der Katalysatorverbrauch liegt zwischen 0,88 und 1,4 kg je t ausgewaschenen S [20] [22].

3.3 Heißregenerations-Verfahren

Alle Heißregenerations-Verfahren haben prinzipiell die gleiche Schaltung. Die verwendete Waschflüssigkeit wird bei Normaltemperatur in einem Wascher mit dem zu reinigenden Gas im Gegenstrom in Berührung gebracht und beladet sich dabei mit H₂S und mehr oder weniger CO₂. Die beladene Lösung geht durch einen Wärmeaustauscher in eine Ausgaskolonne, wo die Lösung durch Erhitzen von den aufgenommenen sauren Gasen befreit wird. Die ausgegaste Lösung kehrt über den Wärmeaustauscher und einen Kühler auf den Wascher zurück. Die ausgetriebenen sauren Gase werden indirekt auf Normaltemperatur abgekühlt und der Weiterverarbeitung zugeführt. Die einzelnen Heißregenerations-Verfahren unterscheiden sich nur durch die verwendeten Chemikalien: Salze mehrbasischer, nicht flüchtiger Säuren, wasserlösliche, Sulfide bildende Basen und Salze schwacher Säuren.

3.31 Wäsche mit Salzen mehrbasischer Säuren

Während sich das Borat-Verfahren nicht durchsetzen konnte, sind einige Anlagen mit Trikaliumphosphatlösung errichtet worden. Das Phosphat-Verfahren arbeitet nicht genügend selektiv und hat einen hohen Dampfverbrauch. Sein Vorteil, daß Kaliumphosphat keinen Dampfdruck hat und daher tensionsmäßig nicht verlorenght, konnte die Nachteile nicht wettmachen. Die meisten Anlagen wurden vor allem wegen des hohen Dampfbedarfs auf andere Verfahren umgestellt.

3.32 Wäsche mit Sulfide bildenden Basen

Die wichtigsten Basen sind Ammoniak und Äthanolamine. Bei jeder Ammoniakwäsche tritt gleichzeitig eine gewisse Entschwefelung ein. Auf diese Art der Entschwefelung einzugehen, würde zu weit führen. Es soll hier nur diejenige Art der Gasentschwefelung mit Ammoniak besprochen werden, bei der verdünntes Ammoniakwasser als Kreislaufflüssigkeit verwendet und der H₂S selektiv ausgewaschen wird.

Es gibt eine große Zahl selektiver Entschwefelungs-Verfahren mit Ammoniakwasser, die sich voneinander durch Bauart und Betriebsweise der Wascher, Bauart und Betriebsweise der Entsäurer und die Art des Kreislaufes unterscheiden. Der Wascher kann frei von Einbauten sein; die Flüssigkeit wird durch Düsen eingespritzt (Regenwascher). Andere Verfahren verwenden Kittelböden, Glockenböden oder eine Kombination von Glockenböden und Streckmetall. Die Waschtemperatur soll möglichst unter 20° liegen, aber 1 bis 2° wärmer als die Gastemperatur sein, um Schwierigkeiten durch Naphthalinabscheidung zu vermeiden.

Der Entsäurer arbeitet theoretisch am besten unter Druck, jedoch stößt diese Arbeitsweise auf Materialschwierigkeiten. Man arbeitet deshalb im allgemeinen drucklos mit Ammoniakrückwaschung am Kopf der Kolonne. Je nach der Art des Betriebes erfolgt die Rückwaschung mit einem kleinen Teil der nicht vorerwärmten KreislaufLösung oder mit Permutitwasser. Wärmeaustauscher und Entsäurer haben mit Korrosion zu kämpfen. Gußeisen wird oftmals durch Graphitierung zerstört. Aluminium, 99,5%ig, oder Aluminium mit 2 % Magnesium hält stand. Entsäurer aus Steinzeug mit Al-Heizschlangen haben sich gleichfalls bewährt.

Aus der großen Zahl der Ammoniak-Verfahren, auch AS-Wäschen genannt, soll nur das Collin-Verfahren herausgegriffen werden [6] [10] [18] [23]. Der Ammoniakgehalt der Kreislaufflüssigkeit wird so gewählt, daß der NH_3 -Partialdruck der Lösung mit dem NH_3 -Partialdruck des Gases übereinstimmt. Das Gas verändert daher seinen Ammoniakgehalt beim Durchgang durch die selektive Entschwefelung nicht. Die Wäsche ist als sechsstufige Regenwäsche ausgebildet. Die Entschwefelung erfolgt zu etwa 80 %; es muß im Gas so viel Schwefelwasserstoff bleiben, daß die nachgeschaltete Trockenreinigung genügend aufgesättigt werden kann (in Übereinstimmung mit dem unter 1.1 c Gesagten). Die gesättigte Lösung geht über Koksfilter und Absetztank zum größten Teil über Wärmeaustauscher in den Entsäurerumpf; ein kleiner Teilstrom geht kalt als Ammoniakrückwaschung auf den Entsäurerkopf. Man benötigt etwa 1 m^3 Kreislaufflüssigkeit für je 1000 Nm^3 gereinigten Gases. Die Gasgeschwindigkeit im Wascher beträgt 0,6 bis 0,8 m/sec. Das im Entsäurer abgetriebene Gas ist nahezu frei von Ammoniak und geht nach entsprechender Kühlung zur Schwefelsäurefabrik. Man erhält einen sehr hochprozentigen Schwefelwasserstoff. Beim Betrieb der Anlage hat sich herausgestellt, daß es besser ist, eine konstante Fahrweise einzuhalten und bei Konzentrations- und Mengenschwankungen im Rohgas nicht nachzuregulieren.

Sehr starke Verbreitung namentlich in den USA und in der UdSSR hat die Gaswäsche mit Äthanolaminen gefunden. Man unterscheidet das Girbotol-Verfahren, das mit wäßrigen Lösungen von Äthanolaminen arbeitet, und das Glyokymin-Verfahren, das mit einem Gemisch von Äthanolamin, Diäthylenglykol und etwas Wasser arbeitet. Die Schaltung beider Verfahren ist gleich, nur wird beim Glyokymin-Verfahren mit der Gasentschwefelung zugleich eine Gastrocknung erreicht. Zum Einsatz sind nachstehende Verbindungen gekommen: Methyldiäthanolamin (MDEA), Triäthanolamin (TEA), Monoäthanolamin (MEA) und Diäthanolamin (DEA), die hinsichtlich ihrer allerdings geringen Selektivität in der genannten Reihenfolge abnehmen. Leider erwies sich MDEA als nicht genügend kochfest, TEA als zu gering beladbar und MEA als zu empfindlich gegenüber COS und CS_2 . Deshalb wird heute nahezu ausschließlich nur noch DEA verwendet. Die Konzentration liegt in den USA zwischen 10 und 30 %, in England bei 50 %. Das zu entschwefelnde Gas muß frei sein von Teernebeln, Cyanverbindungen und Sauerstoff. Ursprünglich wurde die Girbotol- bzw. Glyokymin-Wäsche nur auf Crack- bzw. Raffineriegase, also CO_2 -freie oder CO_2 -arme Gase, angewendet. Die Wäschen haben für diese Gase einwandfrei gearbeitet. Schwierigkeiten (Korrosion) sind nur dann aufgetreten, wenn mit den Gasen Spuren von Ameisensäure oder Essigsäure in die Entschwefelungsanlage eingeschleppt wurden [24]. Durch Vorwäsche der Gase mit Wasser können diese Störungen vermieden werden [25]. Gelegentliches Schäumen der KreislaufLösung kann mit Octylphenoxäthanol [26] oder mit Oleyl- oder Stearylalkohol [27] bekämpft werden. Beim Regenerieren ist ein völliger Abtrieb des Schwefelwasserstoffs nicht möglich. Für höhere Ansprüche muß daher eine Trockenreinigung nachgeschaltet werden.

In jüngerer Zeit ist das Äthanolamin-Verfahren auch auf CO_2 -haltige Gase angewendet worden. Dabei ergaben sich Schwierigkeiten hinsichtlich der mangelnden Selektivität und der Regeneration der Waschflüssigkeit. Die Frage der mangelnden Selektivität kann teilweise durch mehrstufige Wäschen mit Lösungen verschiedener Konzentration (in der Gasrichtung gesehen, erst höher, dann niedriger) überwunden werden, jedoch bedeutet eine solche Fahrweise erhöhten Dampfverbrauch. Schwerwiegender sind die Schwierigkeiten bei der Regeneration. Kohlensäure läßt sich schwerer auskochen als Schwefelwasserstoff. Man muß sich daher entweder mit geringerer Beladbarkeit der Lösung zufrieden geben und entsprechend mehr Kreislauf und damit mehr Energie anwenden, oder man muß mit der Regenerationstemperatur in der Ausgasekolonne höher gehen. Zwecks Einsparung von Anlagekapital ging man in vielen Fällen den zweiten Weg. Dabei ergaben sich schwere Störungen durch Reaktion zwischen dem Äthanolamin und der Kohlensäure, deren Natur POLDERMANN [24] aufklären konnte. Aus DEA und CO_2 entsteht oberhalb 110° zunächst 3-(2-Oxäthyl-)oxazolidon-2; aus zwei solchen Molen entsteht dann unter CO_2 -Austritt das N,N'-Dioxäthyl-Piperazin, das H_2S nur mehr an einen seiner beiden Stickstoffe binden kann. Es werden also 50 % des Äthanolaminstickstoffes blockiert, wodurch die Absorptionsfähigkeit der Lösung absinkt. Neben dieser Reaktion bilden sich auch noch lineare Polycarbamide unbekannter

Zusammensetzung, die höher als das Piperazinderivat sieden und H_2S überhaupt nicht mehr absorbieren können. Ihre Bildung verursacht ein allmähliches Zunehmen der Viskosität der Kreislauflösung. MEA reagiert mit Kohlensäure über Oxazolidon-2 zu 1-(2-Oxäthyl-)imidazolidon-2, das im Gleichgewicht steht mit N-(2-Oxäthyl-)Äthylendiamin. Das Imidazolidon vermag keinen H_2S zu absorbieren, das Äthylendiaminderivat ist infolge seiner stärkeren Basizität nur sehr schwer von der absorbierten Kohlensäure zu befreien. Außer diesen organischen Verunreinigungen bilden sich auch noch Thiosulfat, Rhodanid und unter Umständen Ferrocyanid, die gleichfalls die Absorptionskraft der Lösung vermindern. In Betrieb wird deshalb zweckmäßigerweise ein Teilstrom von etwa 1 % der Kreislauflösung abgezogen, mit Alkali versetzt und dann das noch brauchbare Äthanolamin abdestilliert. Eine weitere Schwierigkeit tritt dadurch auf, daß Äthanolamin bei Gegenwart von CO_2 in der Wärme Eisen angreifen kann [28]. MEA bildet z. B. weiße, in Gegenwart von Basen stabile Kristalle $Fe(OCH_2CH_2NH_2)_3 \cdot 3H_2O$, Fp. 102° , die bei Verdünnen mit Wasser mit dunkelroten Kristallen $Fe(OH)_2(OCH_2CH_2NH_2) \cdot \frac{1}{2}H_2O$ im Gleichgewicht stehen. Der Angriff des Eisens tritt nicht in allen Anlagen auf. Außer der Reaktionstemperatur müssen noch andere Einflüsse für die Eisenkorrosion verantwortlich sein, die noch nicht geklärt werden konnten. V_2A [29] und die Aluminiumlegierungen Al2S und Al3S können ohne Störung verwendet werden [30].

Wir haben versucht, Synthesewassergas, erzeugt in einem Winklergenerator aus Braunkohlenschwelkoks bei kontinuierlicher Vergasung mit Wasserdampf und reinem Sauerstoff, mit 25%iger TEA-Lösung in einem fünfbödigen Glockenwascher selektiv zu entschwefeln. Das Rohgas enthielt 9 bis 12 g S/m^3 und 24 bis 25 % CO_2 . Bei einem Lösungsumlauf von $3 m^3/1000 m^3$ Gas konnte ausreichende Entschwefelung auf 1,5 bis 2 g S/m^3 erreicht werden. Das erhaltene Austreibergas enthielt jedoch nur 14 bis 17 % H_2S . Die Selektivität der Kreislauflösung war also völlig unzureichend. Korrosionserscheinungen an der eisernen Apparatur wurden während der Laufzeit des Versuchs (vier Monate) nicht beobachtet. Der Verlust an TEA durch Eigentension des Amins betrug 18,7 g/1000 m^3 Rohgas.

3.33 Wäsche mit Salzen schwacher Säuren

Das Natriumphenolat-Verfahren arbeitet im allgemeinen mit einem Verhältnis $NaOH : C_6H_5OH = 1 : 1,25$ und einer Absolutkonzentration von 12 Gew.% $NaOH$ bzw. 35,3 Gew.% Phenol. Die Lauge läßt sich hoch beladen, verbraucht aber sehr viel Dampf bei der Regeneration. Das Verfahren arbeitet nur wenig selektiv. Im Wascher tritt durch die Absorption der sauren Gase Phenolabscheidung und dadurch Phasentrennung ein, die durch ständiges Vermischen überwunden werden muß. Durch Eigentension geht beim Kreislauf-Prozeß Phenol in einem Ausmaß von etwa 1,11 kg/t ausgewaschenen S verloren [31]. Wegen der genannten Schwierigkeiten wurden die meisten der errichteten Anlagen auf andere Verfahren umgestellt.

Große Bedeutung namentlich in Europa hat die Wäsche mit aminocarbonsauren Salzen erlangt. Von den vielen untersuchten Substanzen hat sich nur eine als hervorragend selektiv erwiesen, nämlich das Kaliumsalz der Dimethylaminoessigsäure. Das Verfahren wurde in den Leuna-Werken unmittelbar vor dem 2. Weltkrieg zur technischen Reife gebracht. Seit Ablauf des Patentschutzes wird das Verfahren bzw. die zum Einsatz gelangende Waschlösung unter verschiedenen Namen angeboten: Sulfosolvan S (Leuna-Werke), Alkazid DIK (BASF), Sulfursid SEL (Ursania, Herne), Sulfazil D (S.A. Les Fours Lecocq in Gemeinschaft mit Henry Balfour). Neben dieser selektiven Lauge wurde noch eine nicht selektive Waschflüssigkeit hoher Beladungsfähigkeit zur gleichzeitigen Auswaschung von H_2S und CO_2 entwickelt, die unter dem Namen Sulfosolvan B (Leuna-Werke) oder Alkazid M (BASF) in den Handel gebracht wird.

Auch für das Sulfosolvan-Verfahren und seine Schwestern sind Teernebel, Cyanverbindungen, Sauerstoff und polymerisierbare Verbindungen im Rohgas unerwünscht. Das Verfahren hat, den europäischen Verhältnissen entsprechend, vor allem zur Entschwefelung von Synthesegasen und Abgasen der Braunkohlen- bzw. Teerhydrierung weitgehende Ver-

breitung gefunden und sich bewährt. Es wurde gerade im Hinblick auf diese stark CO_2 -haltigen Gase entwickelt. Die kalten Teile der Apparatur können aus Eisen hergestellt werden, während die Austreibekolonne und die Wärmeaustauscher aus Al 99,5 % oder V_2A anzufertigen sind. Der Mantel der Ausgasekolonne kann natürlich auch aus Eisen hergestellt und durch geeignete Ausmauerung gegen die heiße Lauge geschützt werden.

Beim Regenerations-Prozeß tritt eine geringfügige Zersetzung der aktiven Substanz ein. Sie besteht in Abspaltung einer Methylgruppe. Die entstehende Monomethylaminoessigsäure setzt die Selektivität der Waschlösung herab. Diese Reaktion tritt jedoch sehr langsam ein, so daß die Lauge eine Lebensdauer von eineinhalb bis zweieinhalb Jahren erreicht.

Das Verfahren wurde auf verschiedene Gasarten angewendet. Zur Illustration der Selektivität wurden Jahresmittelwerte aus einigen großtechnischen Anlagen in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Jahresmittelwerte aus einigen Sulfosolvananlagen

Gasart	$\% \text{CO}_2$ im Rohgas	g S/Nm ³		Ent- schwefe- lungsgrad $\%$	Austreiber- gas $\% \text{H}_2\text{S}$ (Rest CO_2)	Weitere Behandlung der Gase
		Rohgas	Reingas			
Wassergas Winkler- generator	24,3	11,6	2,8	76,3	42	Trockenentschwefe- lung mit F-Kohle
Rückgas, Hydrierung Sumpfhase	3,0	26,0	2,0	92,3	87	Heizgas für Betrieb
Braunkohlen- schwelgas	17,0	33,7	4,5	87,0	63	Heizgas für Betrieb
Winkler- Abwasser- Begasung	89,0	72,3	6,4	92,0	51	über Dach
Kohle- hydrierung, Reichgas	23,0	162,3	8,0	95,7	85	Entfernung von CO_2 und Rest- H_2S mit Sulfosolvan B

Nachdem Pottaschewäschen unter Druck schon längere Zeit zufriedenstellend arbeiteten, ist man während des 2. Weltkrieges auch zu drucklosen Wäschen übergegangen. Eine Karbonatwäsche stellt insofern einen Sonderfall dar, als hier die austreibende Säure Kohlensäure ist. Sie geht daher beim Regenerations-Prozeß zum Teil aus dem Kreislauf verloren und muß durch Aufnahme von CO_2 aus dem Rohgas ersetzt werden. Im Gegensatz zu anderen Verfahren ist man daher bei der Karbonatwäsche an extremer Selektivität nicht interessiert. Infolge dieser Verhältnisse ist es aber auch nicht möglich, eine weitgehende Entschwefelung zu erreichen. Diesem Nachteil steht gegenüber, daß die gesamte Apparatur aus Eisen gebaut werden kann, daß für die Regeneration wegen der Anwendung von Vakuum niedriggespannter Dampf genügt und daß die Kreislaufflüssigkeit billig ist. Ein Teil dieser Vorzüge wird allerdings dadurch aufgehoben, daß die Kreislaufflüssigkeit verhältnismäßig wenig beladbar ist und man daher sehr große Mengen an Flüssigkeit umpumpen und im Vakuum regenerieren muß. In einer großtechnischen Entschwefelungsanlage für Braunkohlen-schwelgas (17 % CO_2 , 33 g S/Nm³) wird ein Reingas mit 8,6 g S/Nm³ erreicht. Will man die Entschwefelung weitertreiben, so steigt der Dampfbedarf sehr stark an. Bei einer Steigerung der Reinigung auf 5 g S/Nm³ benötigt man 115, bei einer Reinigung auf 3,3 g S/Nm³ 173 % des normalen Regenerationsdampfes, bezogen auf 1 t ausgewaschenen S.

4. ENTSCWEFELUNG UNTER DRUCK

Unter Druck arbeiten die Entschwefelungs-Verfahren im allgemeinen wesentlich besser, weil infolge der Erhöhung des Partialdruckes für H_2S eine weitgehende Reinigung möglich ist. Unter Druck können auch rein physikalische Verfahren Verwendung finden, während bei druckloser Entschwefelung stets die zunächst physikalisch stattfindende Lösung durch eine chemische Reaktion vervollständigt werden muß. Die bei chemischen Verfahren sich abspielenden Reaktionen sind natürlich unter Druck die gleichen wie bei druckloser Wäsche.

4.1 Chemische Verfahren

Die Oxydations-Verfahren wurden bisher unter Druck noch nicht erprobt. Es ist zu erwarten, daß sie unter Druck versagen, weil der höhere CO_2 -Partialdruck wahrscheinlich die H_2S -Aufnahme im Wascher unvollständig gestalten würde.

AS-Wäschen unter Druck wurden bisher noch nicht gebaut. Allerdings ist die Gesellschaft für Kohletechnik dabei, ein Kreislaufdruck-Verfahren zu erproben [32].

Die Äthanolamin-Verfahren werden nahezu ausschließlich unter Druck verwendet und haben sich für CO_2 -freie Gase bewährt. Für CO_2 -reiche Gase waren sie zu wenig selektiv. Aus etwa 50 Versuchssubstanzen wurde in den USA als selektives Amin das Methyl-diäthanolamin ausgewählt. Die Substanz wurde im Bureau of Mines im Vergleich zu Dimethylglykokollkalium erprobt [33] [34]. Dabei ist allerdings in Unkenntnis der europäischen Erfahrungen die Konzentration des Dimethylglykokollkaliums (GKK) zu niedrig gewählt worden. Eine Auswahl der Ergebnisse ist nach Umrechnung auf deutsche Maße in Tabelle 2 zusammengestellt (Zeile 1 bis 9) und durch eigene Versuche ergänzt (Zeile 10 bis 12) worden.

Da die untersuchten Gaszusammensetzungen leider nicht gleich gewählt wurden bzw. nicht gleich gewählt werden konnten, ist ein Urteil aus Tabelle 2 nicht ganz leicht abzuleiten. Bei näherer Überprüfung ergibt sich jedoch eine eindeutige Überlegenheit des Dimethylglykokollkaliums (GKK) bei der richtigen Konzentration von 38 %.

Druckpottaschewäschen haben sich für Kokereigas hervorragend bewährt. Die Entschwefelung gelingt bis auf 40 bis 70 mg S/m^3 , so daß man nur eine einstufige Trockenreinigung nachzuschalten braucht. Durch gute Vorreinigung des Gases hält eine Apparaturfüllung so lange, daß sie nach Erschöpfung verworfen werden kann. Die früher übliche ziemlich komplizierte Aufarbeitung der aufgebrauchten Pottaschelösung kann entfallen. Für Gase, die ein Vielfaches der im Kokereigas enthaltenen Kohlensäuremenge aufweisen, dürfte die Anwendung einer Druckpottaschewäsche problematisch, wenn nicht gar unmöglich sein. Für ein Lurgi-Druckgas (23 atü) mit 32 % CO_2 und 2 % H_2S ist das Verfahren nach Versuchen der Firma Koppers nicht geeignet. Der hohe Kohlensäuregehalt führt zu Bikarbonat-ausscheidungen.

4.2 Physikalische Verfahren

Es ist naheliegend, die für die CO_2 -Entfernung bewährte Druckwasserwäsche auch für die Auswaschung von H_2S zu verwenden. Dabei ergaben sich jedoch zahlreiche Schwierigkeiten. Beim Entspannen des Wassers bleibt eine relativ große Schwefelwasserstoffmenge im Wasser gelöst und wird erst im Belüftungsturm entfernt. Dadurch wird nicht nur die Atmosphäre erheblich belastet, sondern es bilden sich auch im Kreislaufwasser Schwefel und Schwefelsauerstoffverbindungen. Der Schwefel setzt sich im Belüftungsturm und in den nachgeschalteten Rohrleitungen ab und gibt zu lästigen Verstopfungen Anlaß. Die Schwefelsauerstoffverbindungen führen zu Korrosion, so daß die ganze Apparatur gummiert werden muß. Eine selektive Entfernung des H_2S ist mittels Druckwasserwäsche nicht möglich.

In den letzten Jahren ist bekanntlich das Rectisol-Verfahren entwickelt und eine Großanlage in Sasolburg errichtet worden. Dieses Verfahren gestattet eine ausgezeichnete Gasreinigung. Über die Wirtschaftlichkeit liegen noch keine Veröffentlichungen vor. Das Rectisol-Verfahren entfernt den gesamten H_2S und den größten Teil des CO_2 aus dem Gas und liefert diese beiden Gase gemischt, entsprechend der ursprünglichen Zusammensetzung des Rohgases. Bei den meisten technischen Gasen ist der H_2S -Gehalt dieses Gemisches so niedrig,

Bergakademie
- Bücherei -
Freiberg i. Sa.

Tabelle 2. Druckwaschversuche mit MDEA und GKK in wässriger Lösung

Waschlösung			Rohgas		Druck im Wascher atü	Reingas mg S/Nm ³	Austreiber- gas % H ₂ S (Rest CO ₂)	Nutzbare Beladung Vol. Gas / Vol. Lösung	
Substanz	Konzentration %	m ³ Lösung/ 1000 Nm ³ Gas	% CO ₂	g S/Nm ³				H ₂ S	H ₂ S + CO ₂
MDEA	32	6,3	25,4	72,3	ca. 3	15	38,2	7,94	20,8
"	35	7,9	4,1	6,1	" 3	26	15,0	0,53	3,5
"	35	8,3	23,9	11,9	" 3	48	7,1	0,99	13,9
"	30	7,2	7,5	46,3	14	44	36,6	4,45	12,2
"	11	5,8	11,1	33,2	52	11	19,1	3,96	20,8
"	13	3,0	14,1	36,2	52	483	29,7	8,32	28,0
GKK	29	1,7	10,3	8,0	21	570	12,5	3,0	24,0
"	29	2,5	14,2	8,0	21	570	9,5	2,2	23,2
"	29	3,4	18,2	8,0	21	570	7,0	1,7	24,3
"	38	3,45	33,9	30,1	23	50	24,0	6,0	25,0
"	38	2,75	33,9	30,1	23	100	27,0	7,5	27,8
"	38	2,30	33,9	30,1	23	200	28,0	9,0	32,2

Heutiger Stand der nassen Gaseschwefelung

daß es für eine Weiterverarbeitung nicht geeignet ist. In Sasolburg wird das Gemisch über Dach gegeben. In Europa müßte es durch eine selektive Wäsche von Schwefelwasserstoff befreit werden, wozu nur eine GKK-Wäsche geeignet ist.

5. WAHL EINES VERFAHRENS

Im Rahmen einer kurzen Übersicht ist es nicht möglich, sämtliche Entschwefelungs-Verfahren zu besprechen. Es konnte deshalb nur auf die wichtigsten Verfahren kurz eingegangen werden. Aber auch diese Auswahl läßt erkennen, welche Vielfalt von Methoden zur Verfügung steht. Ein für alle Zwecke geeignetes Entschwefelungs-Verfahren konnte bisher nicht gefunden werden. Die Entwicklung läuft vielmehr darauf hinaus, für bestimmte Gasarten besonders geeignete Verfahren zu entwickeln.

Wenn man für ein neues Projekt ein Entschwefelungs-Verfahren auszuwählen hat, sind viele Faktoren zu berücksichtigen. Nach dem heutigen Stand der Technik kann man jedoch schon eine bestimmte prinzipielle Auswahl treffen. Ein derartiger Vorschlag ist in Tabelle 3 gemacht.

Die Vorschläge in Tabelle 3 sind natürlich nur als allgemeine Hinweise zu werten. Besonders gelagerte örtliche Verhältnisse können eine andere Entscheidung rechtfertigen. Diese örtlichen Verhältnisse müssen unter allen Umständen dort zu Rate gezogen werden, wo in der Tabelle für eine bestimmte Gasart mehr als ein Verfahren genannt ist.

6. SCHWEFELWASSERSTOFFVERWERTUNG

Der aus den Gasen ausgewaschene Schwefelwasserstoff muß irgendwie nutzbar gemacht werden. Fällt er bei den gewählten Reinigungs-Verfahren als Schwefelwasserstoff an, kann man zwischen Verarbeitung auf Schwefel oder Schwefelsäure wählen. In Kokereien wird man sich fast ausschließlich für Schwefelsäure entscheiden, die für die Bindung des im Gas enthaltenen Ammoniaks benötigt wird. Der Wunsch nach Schwefelsäure ist in Kokereien so dringend, daß in vielen Fällen sogar der nach dem Perox-Verfahren gewonnene elementare Schwefel zur Schwefelsäurefabrikation herangezogen wird. Man erspart dadurch auch die Nachreinigung des Schwefels. Besteht kein Eigenbedarf an Schwefelsäure, so muß nach Markt-, Transportlage und Stapelmöglichkeiten entschieden werden, ob Schwefel oder Schwefelsäure erzeugt werden soll.

6.1 Verarbeitung auf Schwefel

Der Schwefelwasserstoff wird heute ausschließlich nach dem in Leuna entwickelten sogenannten verbesserten Clausofen-Verfahren [35] [36] hergestellt. Hinsichtlich der Art der Reaktionskühlung und der Schwefelabscheidung sind in den darauffolgenden Jahren namentlich in den USA eine Reihe von Varianten entwickelt worden, deren prinzipielle Schaltung in Bild 2 (s. S. 52) zusammengestellt wurde. Der nach diesem Verfahren gewonnene Schwefel hat eine Reinheit von mehr als 99,95 %.

6.2 Schwefelsäureherstellung

Für die Verarbeitung des Schwefelwasserstoffs auf Schwefelsäure hat sich das Verfahren der sogenannten Naßkatalyse allgemein durchgesetzt. Der Schwefelwasserstoff wird unter einem Kessel zu SO_2 verbrannt, das SO_2 an einem Vanadiumkontakt oxydiert und das gebildete SO_3 und die entstehenden Schwefelsäurenebel in einem mit Schwefelsäure berieselten Kondensationsturm niedergeschlagen. Solch eine moderne Anlage wurde z. B. kürzlich im Gaswerk Berlin-Mariendorf [37] errichtet. Da sowohl von der Verbrennungsluft als auch vom Rohschwefelwasserstoff Feuchtigkeit in die Katalyse eingebracht wird, kann man nur eine Konzentration von 93 % H_2SO_4 erreichen. In den meisten Fällen wird mit Rücksicht auf die Ammonsulfatfabrikation eine niedrigere Säurekonzentration angestrebt.

6.3 Sulfidoxydation

Bei der Gasentschwefelung mit Ammoniak kann man den Entsäurer so betreiben, daß eine konzentrierte Ammonsulfidlösung gewonnen wird. Diese Ammonsulfidlösung kann nach

Tabelle 3. Geeignete Entschwefelungs-Verfahren für bestimmte Gasarten

Gasart	drucklos	unter Druck
Steinkohlenkokereigas	AS-Wäschen mit nachgeschalteter voller Trockenreinigung Perox-Verfahren ohne Trockenreinigung	Pottaschewäsche mit nachgeschalteter einstufiger Trockenreinigung
Braunkohlenschwefelgas	Sulfosolvan S, evtl. mit nachgeschalteter Trockenreinigung Pottaschewäsche, evtl. mit nachgeschalteter Trockenreinigung	—
Braunkohlenhochtemperaturkoks-Gas	muß noch entschieden werden	muß noch entschieden werden
Synthesewassergas aus Steinkohlenkoks	Trockenreinigung allein Nur bei entsprechend hohem Schwefelgehalt Vorschaltung einer Sulfosolvan-S-Wäsche, wenn vorherige HCN-Auswaschung gesichert ist.	Pottaschewäsche mit nachgeschalteter einstufiger Trockenreinigung
Synthesewassergas aus Braunkohlenschwefelkoks	Sulfosolvan S mit nachgeschalteter F-Kohle-Entschwefelung	Sulfosolvan S; Entfernung des Rest-H ₂ S hinter Konvertierung
Sauerstoffdruckvergasung für Ferngas	—	Sulfosolvan S mit nachgeschalteter Trockenreinigung
Sauerstoffdruckvergasung für Fischer-Tropsch-Synthese	—	Rectisol-Verfahren; Aufarbeitung der ausgewaschenen sauren Gase mit Sulfosolvan S
Erdgas für Synthesegas	Heiß-Trocken-Entschwefelung mit Zinkoxyd, gegebenenfalls Vorschaltung einer Naßwäsche (Diäthanolamin oder Sulfosolvan B)	Heiß-Trocken-Entschwefelung mit Zinkoxyd, gegebenenfalls Vorschaltung einer Naßwäsche (Diäthanolamin oder Sulfosolvan B)
Raffinerie- und Crackgase	Diäthanolamin oder Sulfosolvan B	Diäthanolamin oder Sulfosolvan B
Hydrierabgase mit erheblichem CO ₂ -Gehalt	Sulfosolvan S	Sulfosolvan S
H ₂ S-hältige Kohlensäure (Entspannungsgas Rectisol, Blasegase u. dgl.)	Sulfosolvan S	—

dem Verfahren von COLLIN [38] mit heißer Luft in Ammonpolysulfidlösung überführt werden, die dann auf Ammonsulfidlösung und flüssigen Schwefel großer Reinheit aufgearbeitet wird. Nach dem Verfahren der Gesellschaft für Kohletechnik [39] wird die Ammonsulfidlösung unter Druck mit Sauerstoff oder Luft behandelt und dabei in Ammonsulfatlösung überführt. Beide Verfahren scheinen noch nicht technische Reife erlangt zu haben.

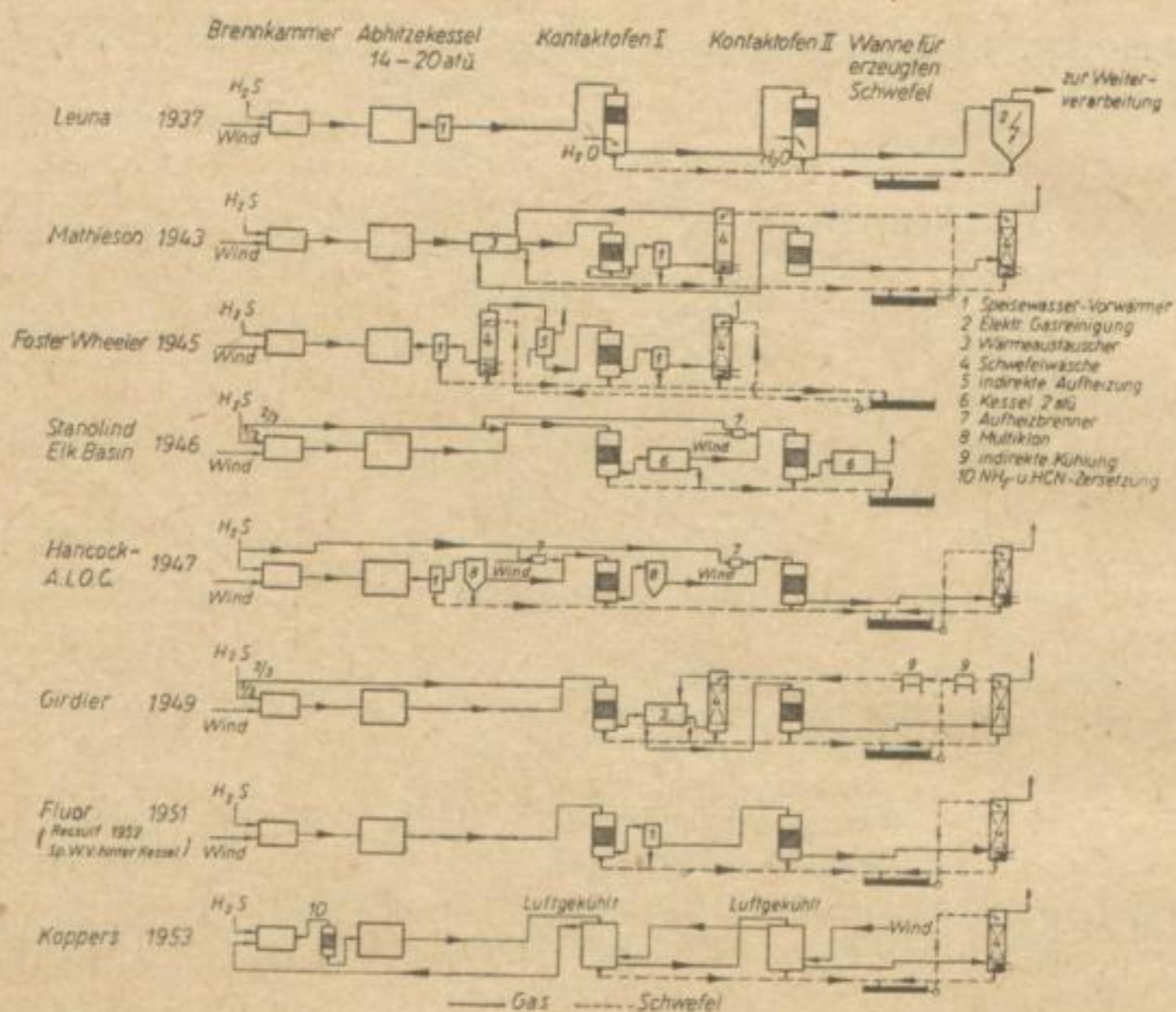


Bild 2. Varianten des verbesserten Clausofen-Verfahrens

7. UMGANG MIT SCHWEFELWASSERSTOFF

Zum Schluß sei noch kurz darauf hingewiesen, daß die großen Mengen Schwefelwasserstoff, die bei den Heißregenerations-Verfahren gewonnen werden, mit besonderer Vorsicht gehandhabt werden müssen. Das Rohrnetz muß, soweit dies technisch möglich ist, flanschlos verlegt werden. Die Schweißstellen müssen vergütend gegläht werden, um interkristalline Korrosion zu vermeiden. Die Wasserablaufsiphons müssen als Doppelsiphons ausgebildet werden und mindestens 1,5 m WS mehr Druck aushalten als maximal im Netz entstehen kann. Der Maximaldruck muß durch eine Wassertauchung gesichert sein, die genügend Querschnitt hat, um die gesamte H₂S-Menge im Gefahrenfalle durchtreten zu lassen. Dabei muß dafür Sorge getragen werden, daß die in der Sicherheitstauchung enthaltene Wassermenge beim Durchschlagen gefahrlos abläuft und nicht in die Überdachleitung gelangt, wo sie unkontrollierbare Druckanstiege hervorrufen könnte. Die Überdachleitung muß am oberen Ende in genügender Höhe mit einem ständig brennenden Zünder versehen sein, damit niemals unverbrannter Schwefelwasserstoff entweicht. Die Zündflamme ist durch Thermoelemente mit Alarmeinrichtung ständig zu kontrollieren. Reparaturen dürfen prinzipiell erst nach dem Stecken von Blindscheiben und restlosem Ausspülen der Leitung vorgenommen werden. Vor dem Stecken der Blindscheiben ist die Leitung mit Kohlensäure bis auf einen Gehalt von maximal 3 g S/m³ zu spülen. Die Blindscheiben werden dann mit Frischluftmaske oder Sauerstoffgerät gesteckt und dann das abgebladete Stück völlig frei von H₂S gespült. In Raffineriegasleitungen reichen diese Maßnahmen nicht aus. In diesen Leitungen kommt es stets zu Ablagerungen kleiner Mengen organischer Produkte, die zusammen mit pyrophorem Eisensulfid bei der Reparatur zu Verpuffungen führen können. Die Leitungen müssen deshalb während der Reparatur feucht gehalten oder vorher ausgedämpft oder noch besser

ausgekocht werden. Bei Arbeiten mit stark schwefelwasserstoffhaltigen Gasen unter Druck ist in regelmäßigen Abständen die Wandstärke der Apparate mit dem Echolot zu überprüfen. Bei Einhaltung dieser Sicherheitsvorkehrungen kann Schwefelwasserstoff ohne Schwierigkeiten gehandhabt werden.

Literatur

- [1] BAYERLEIN, K.: Techn. Mitt. Essen **44** (1951) S. 171–180.
- [2] SANDS, A. E., und SCHMIDT, L. D.: Ind. Eng. Chem. **42** (1950) S. 2277–2287.
- [3] BÄHR, J.: DRP 654 373 v. 29. 6. 1934*; FP 790 648 v. 29. 5. 1935; DBP 892 969 v. 16. 11. 1943; FP 848 831 v. 13. 1. 1939; EP 520 327 = Belg.P 432 185 v. 16. 1. 1939; Special Study of Sulphur, Conference 6./7. 10. 54 (London) Inst. of Fuel; Brennstoffchem. **36** (1955) S. 129–142.
- [4] BÜTEFISCH, H.: Chem. Fabr. **8** (1935) S. 227–235.
- [5] EYMANN, C.: GWF **84** (1941) S. 573–579; **90** (1949) S. 505–512, 534–538, 568–570, 577–581.
- [6] LOHRMANN, H., und STOLLER, P.: Arch. f. bergbaul. Forschg. **3** (1942) S. 43; DRP 743 088 v. 4. 5. 1940.
- [7] BAYERLEIN, K.: Gas, Wasser, Wärme **8** (1954) S. 25–32 und 53–61.
- [8] DOERGES, A.: Techn. Mitt. Essen **48** (1955) S. 233–241.
- [9] ZANKL, W.: GWF **94** (1953) S. 178–180 (Ausg. Gas).
- [10] STOLLER, P., und BAYERLEIN, K.: Collin-Mittlg. **2** (1951) Nr. 4, 12.
- [11] FARQUHAR, N. G.: Chem. and Met. Eng. **51** Nr. 7 (1944) S. 94; Chem. Age **51** (1944) S. 325–326.
- [12] PRIESTLEY, J. J.: Gas J. **257** (101) (1949) S. 415–418, 423–424.
- [13] WALKER, R., WILKIN, C. R., COOPER, H. G., und BROWN, I. T.: EP 611 917 (1945).
- [14] TOWNSEND, L. G.: Inst. Gas Engrs. (1953) Comm. Nr. 429.
- [15] PRIESTLEY, J. J.: Gas J. **265** (1951) S. 611.
- [16] LORENZEN, G.: Brennstoff. Chem. **30** (1949) S. 393–398.
- [17] PIETERS, H. A. J., und VAN KREVELEN, D. W.: The wet purification of coal gas and similar gases by the Staatsmijnen-Otto-Process. Verlag Elsevier, Amsterdam, 1946.
- [18] CRAXFORD und PARKER: Special Study of Sulphur Conference 6./7. 10. 54 (London) Inst. of Fuel.
- [19] CRAGGS, H. C., und ARNOLD, M. H. M.: Chem. and Ind. **66** (1947) S. 571 und 590.
- [20] BROMMER, H., und LUHR, W.: Stahl und Eisen **76** (1956) S. 402–406.
- [21] KOPPERS GmbH: EP 731 696 v. 1. 10. 1952; DBP 940 113 v. 19. 5. 1953; DBP 936 651 v. 26. 5. 1953.
- [22] PIPPIG, H.: GWF **94** (1953) S. 62–63.
- [23] WILLIAMS, T. H.: Gas Wld. **142** (1955) Nr. 3698, Coking Sect. 47, 7; Special Study of Sulphur Conference 6./7. 10. 54 (London) Inst. of Fuel.
- [24] POLDERMANN, L. D., und STEELE, A. B.: Oil G. J. **54** (1956), Nr. 65, 206, 209, 212, 214.
- [25] NORRIS, W. W., und CLEGG, F. R.: Petrol. Refin. **26** (Nov. 1947) S. 107–109.
- [26] MILLER, F. E., und KOHL, A. L.: Oil G. J. **51** (1953), Nr. 51, 175, 176, 178, 180, 183.
- [27] CONNORS, J. S., und MILLER, A. J.: Petrol. Process. **5** (Jan. 1950) S. 29–31.
- [28] DIXON, B. E., und WILLIAMS, R. A.: J. Soc. Chem. Ind. **69** (1950) S. 69–71.
- [29] RIESENFELD, F. C., und BLOHM, C. L.: Petrol. Refin. **29** Nr. 4 (1950) S. 141–150.

*) Die Angabe des Datums bei den Patenten bezieht sich auf den Prioritätstag.

- [30] RIESENFELD, F. C., und HUGHES, C. L.: Petrol. Refin. 30 (Febr. 1951) S. 97-106.
- [31] POWELL, A. R.: Nat. Petrol. News 16 (1937) S. 50, 51, 53, 54, 56-58.
- [32] KLEMP, W., und HUCK, G.: Glückauf 91 (1955) S. 215-220.
- [33] FRAZIER, H. D., und KOHL, A. L.: Ind. Eng. Chem. 42 (1950) S. 2288-2292.
- [34] WAINWRIGHT, H. W., EGLESON, G. C., BROCK, C. M., FISHER, F., und SANDS, A. E.: Ind. Eng. Chem. 45 (1953) S. 1378-1384.
- [35] BÄHR, H.: Chem. Fabr. 11 (1938) S. 283-293; 8th Mid-Year Meeting, API, 24. 5. 38; Proc. Am. Petrol. Inst., Sect. III 19 (1938) S. 37; DRP 666 572 v. 13. 6. 1939 = It.P. 352 325 v. 31. 5. 1937; DRP 686 520 v. 22. 12. 1932 = FP 765 740 v. 18. 12. 1933; AP 2 092 386 v. 7. 9. 1937.
- [36] CAIN, G. A.: F. I. A. T. Final Report 1015 (1947).
- [37] HOFFMANN, A.: GWF 97 (1956) S. 372-374.
- [38] TAUBERT, L., und MORLET, J.: Chim. et Ind. 71 (1950) S. 273-276.
- [39] Kohletechnik GmbH, DBP 893 355; DBP 902 973 v. 23. 11. 1951; DBP 905 243 v. 23. 3. 1952.

Diskussion

Prof. Dr.-Ing. GRUSON, Freiberg:

Ich darf in Ihrer aller Namen Herrn Dr. Bankowski für seine Ausführungen danken. Die technisch sehr vielfältigen und komplexen Probleme hat er klar dargestellt, so daß sie leicht verständlich, ja eigentlich selbstverständlich wurden.

Zur Diskussion darf ich eine kleine Bemerkung machen. In den Abtreibekolonnen der Ammoniakfabriken der Kokereien und Gaswerke treten durch den Angriff der sauren Gase (CO_2 , H_2S , HIN) nur an den obersten Böden in langen Zeiträumen leichte Schäden auf, obwohl die pH-Werte beginnen, ins saure Gebiet überzugehen. In den unteren Böden ist die Flüssigkeit infolge der Auflösung von Ammoniak alkalisch.

Dr. TANNENBERGER, Böhlen:

In bezug auf die Alterserscheinungen der Alkacid-Lauge sei folgende Frage gestattet: Sind die Spaltprodukte der Alkacid-Lauge gefaßt worden? Gemäß dem gegebenen Schema sollte Methanol als Spaltprodukt erwartet werden. Auf Grund der wahrscheinlichen Elektronenverteilung wäre eine Spaltung zwischen Stickstoff und dem Essigsäurerest eher zu erwarten.

Dr. BANKOWSKI, Leuna:

Es ist mir bekannt, daß in einer Reihe westdeutscher Betriebe keine allzu große Korrosion zu beobachten ist. Die Erfahrungen in England stehen mit diesen Beobachtungen in Widerspruch. Eine Erklärung hierfür wäre vielleicht der sehr hohe CN-Gehalt in den in England verarbeiteten Gasen.

Die Spaltprodukte bei der Aminokarbonsäurealterung sind nicht direkt in Substanz gefaßt worden. Ihr Vorhandensein wurde durch Titration und dadurch bewiesen, daß geschädigte Laugen durch Nachmethylieren wieder in vollwertige Laugen überführt werden konnten. Durch diese Wiedereinführung der zweiten Methylgruppe am sekundär gewordenen N wurden der alte Zustand und damit die alten guten Eigenschaften restlos wieder hergestellt. Leider ist das Verfahren der Nachmethylierung für technische Zwecke zu teuer. Es wurde nur zur Bestätigung unserer Ansicht in mehreren m^3 -Ansätzen durchgeführt.

Zur Erzeugung von metallurgischem Steinkohlenkoks

Von GEORG GRUSON, Freiberg

Als Grundlage der klassischen Verfahren zur Erzeugung von metallurgischem Koks dienten Fett- und Feinkohle, 0–10 mm, die nach entsprechender Entaschung durch nasse Aufbereitung in Horizontalkammern verkocht wurden. Die größte technische Schwierigkeit bestand dabei in der Verminderung des Treibdruckes einzelner Kohlen, der die Ofenkammern gefährden konnte. In den letzten Jahren stieg der Koksbedarf stark an. Die Fettkohlenproduktion konnte den Bedarf nicht ganz decken. In den wichtigsten Revieren trat ein Mangel an Koks-kohlen ein, so daß man zur Streckung der Koks-kohlenvorräte zum Einsatz von Mischungen aus Fettkohle, Gaskohle und Eßkohle überging. Ein Import an amerikanischen Kohlen für das Ruhrgebiet war für 1956 mit über 20 Mill. t vorgesehen.

Die Problematik der Produktion von Hüttenkoks mit Trommelfestigkeiten von 70 bis 80 % wurde in den Ländern, die keine eigene Koks-kohlengrundlage, aber eine starke Hütten-industrie besitzen, besonders spürbar.

Zur Erleichterung des Kohlenhandels wurde von dem Kohlenkomitee der Europäischen Wirtschaftskommission in Genf ein Klassifikationsschema ausgearbeitet [1], über das an anderer Stelle berichtet wurde [2]. In ihm sind die Kohlen nach ihren flüchtigen Bestand-teilen, dem Backvermögen und dem Kokungsvermögen in Klassen, Gruppen und Unter-gruppen eingeteilt. Die mit Kodenummern bezeichneten 61 Kohlenarten sind in elf Handels-lassen eingeteilt.

In das Schema lassen sich nicht nur die europäischen, sondern wahrscheinlich auch die meisten außereuropäischen Kohlenvorkommen einordnen.

Nach endgültiger Verabschiedung und allgemeiner Einführung des Klassifikationsschemas veranstaltete das Kohlenkomitee eine erste Rundfrage über die für Kokereizwecke eingesetzten verschiedenartigen Kohlen [3].

Grundsätzlich wird aufbereitete Kohle eingesetzt, d. h. Kohle mit einem Aschengehalt von 6 bis 9 %. Diese Aufbereitung gilt als unbedingte Voraussetzung für die Erzeugung von hüttenfähigem Koks.

In Bild 1 sind einige Kohlenmischungen westeuropäischer Kokereien nach Handelsgruppen dargestellt. Die Trommelfestigkeiten sind, soweit vorhanden, angegeben. Westdeutschland und Nordfrankreich besitzen eine besonders günstige Kohlengrundlage (Handelsgruppen 5a und 5b mit entsprechend ausgezeichneten Koksqualitäten).

Bild 2 zeigt bereits die Verschiebung zur Gaskohle bzw. zur Gasfiammkohle.

Durch sorgsame Auswahl und eine gute Vorbereitung der aufbereiteten Kohle zur Ver-kokung wurde in Lothringen von CERCHAR, der französischen staatlichen Kohlenforschungs-gesellschaft, ein ausgezeichneter Koks erzeugt.

Das polnische Klassifikationssystem stimmt nicht voll mit dem Genfer Schema überein. In Bild 3 sind die polnischen Kohlentypen in das Schema der Genfer Klassifikation ein-getragen. Die polnischen Hüttenwerke stellen, entsprechend der örtlichen Lage, nicht die Anforderungen an die Koksqualität, wie sie im Westen gefordert werden. Die polnische Koks-klassifikation kennt für den metallurgischen Koks drei Güteklassen mit Trommelfestig-keiten über 70 %, über 60 % und über 45 % (M 40). Auch das moderne Hüttenwerk Nowa Huta mit Hochöfen von über 1000 m³ Inhalt kommt mit einem Koks mit einer Trommelfestig-keit von > 70 % aus (Bild 4). Das Genfer Schema für die Koks-klassifikation benutzt als einzige Parameter Trommelfestigkeit (M 40) und Trommelabrieb (M 10) und ist im Fünfer-

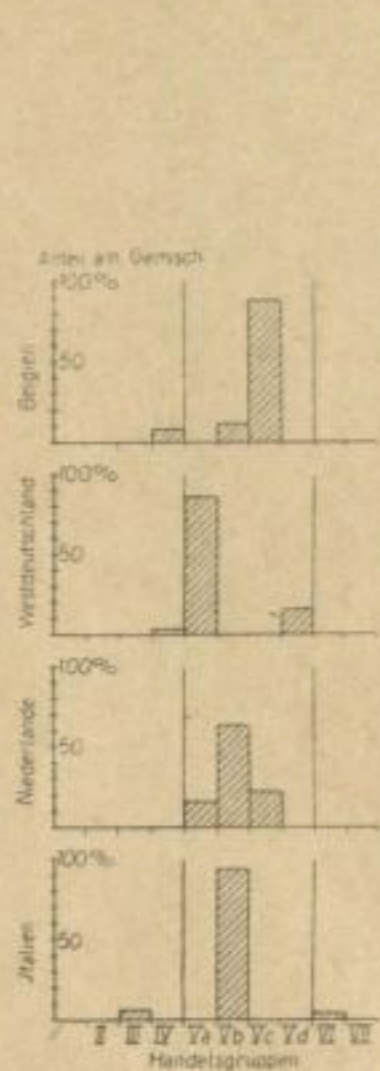


Bild 1
Kohlenmischungen europäischer Kokereien nach Handelsgruppen
Abtriebfestigkeit des Kokes
M 40 : > 85 %



Bild 2
Kohlenmischungen französischer Kokereien nach Handelsgruppen
Abtriebfestigkeit des Kokes
M 40 : > 80 %

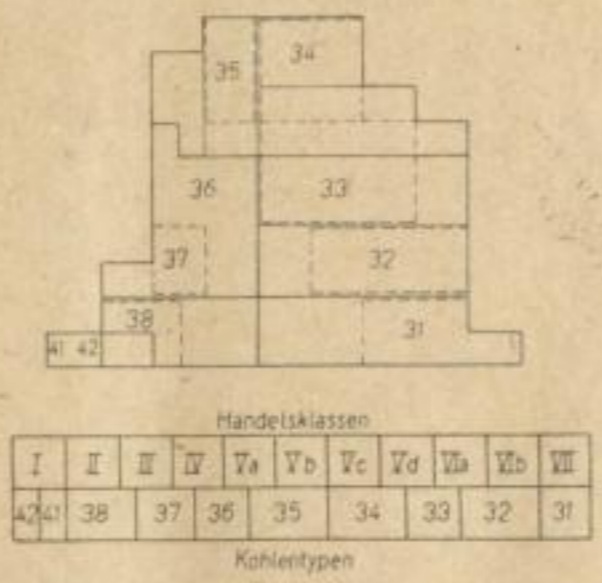


Bild 3
Eingliederung des polnischen in das internationale Klassifikations-System

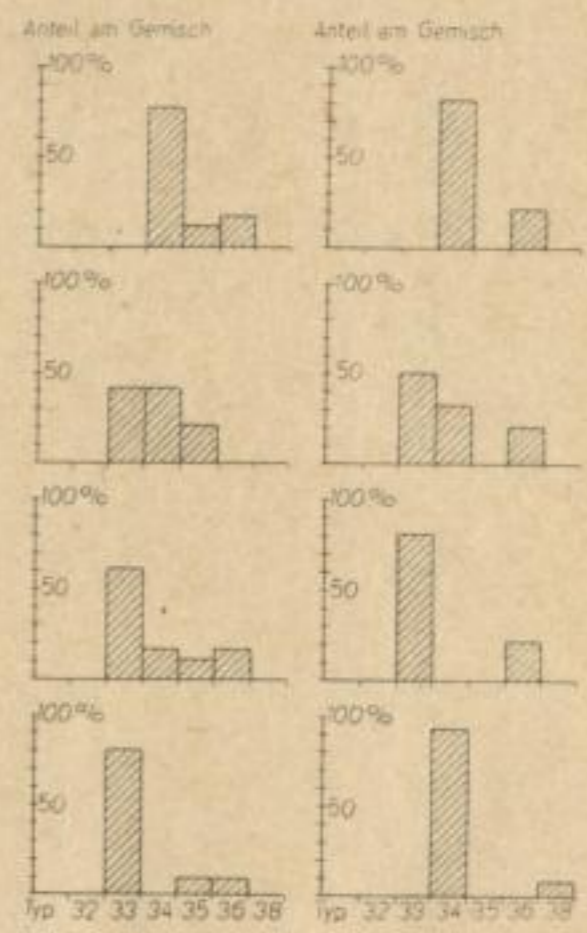


Bild 4
Kohlenmischungen polnischer Kokereien nach Typen (Stampfbetrieb)
Abtriebfestigkeit des Kokes M 40 : > 70 %

Georg Gruson

Sprung, beginnend bei $> 90\%$, M 40, eingeteilt. Auf dieser Grundlage ist unser eigenes System entstanden, das sich auf vier Koksklassen beschränkt.

Aus den Bildern 1, 2 und 4 ist zu erkennen, daß ein guter Koks sich aus Fettkohlen im Gemisch mit Gas- und Eßkohlen bzw. aus Gas- und Eßkohlen erzeugen läßt, sofern durch entsprechende Sortenwahl für eine gute gegenseitige Beeinflussung bei Ausbildung der plastischen Zone Sorge getragen ist.

Die Ergebnisse englischer Kokereien (Bild 5) sind nicht direkt vergleichbar, weil man sich in England auf den Shatter-Test, die Sturzfestigkeitsprobe, als Maßzahl beschränkt. Die Ergebnisse von Shatter-Test und Mikum-Probe bei einer Reihe verschiedener Koksarten sind aus älterer Literatur entnommen und im Bild 6 dargestellt worden [4].

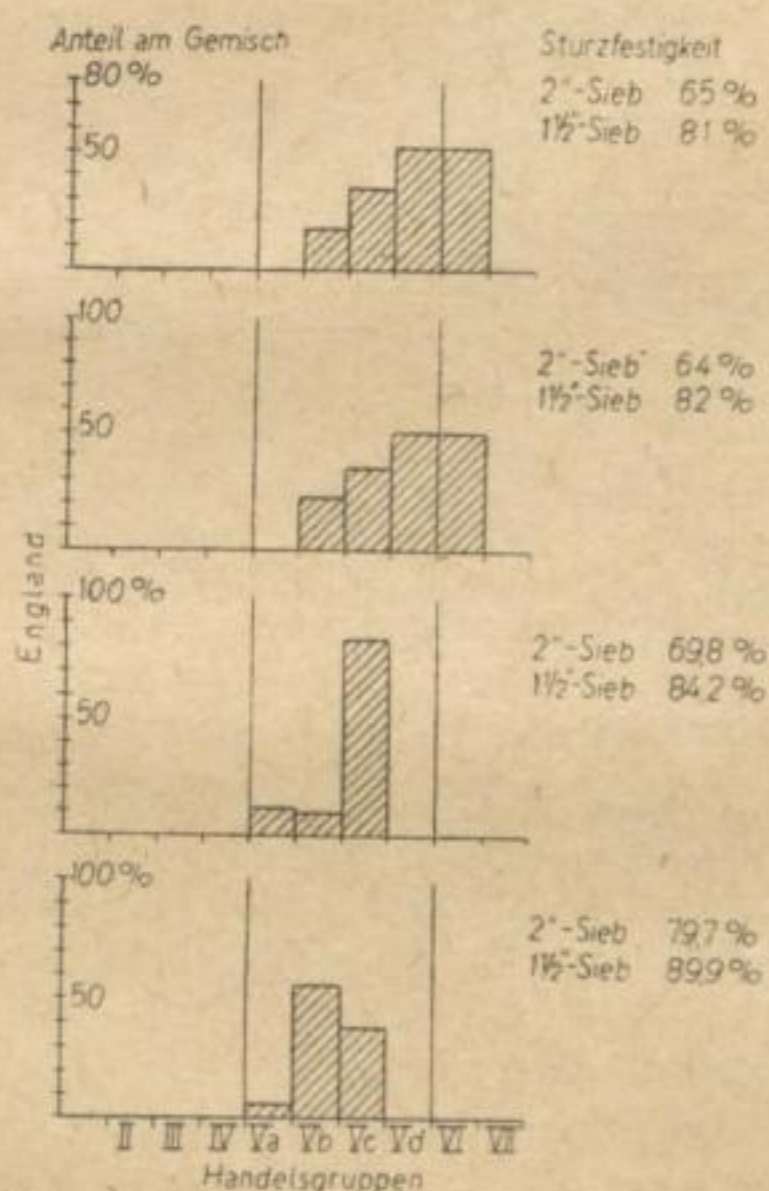


Bild 5
Kohlenmischungen englischer Kokereien nach Handelsgruppen

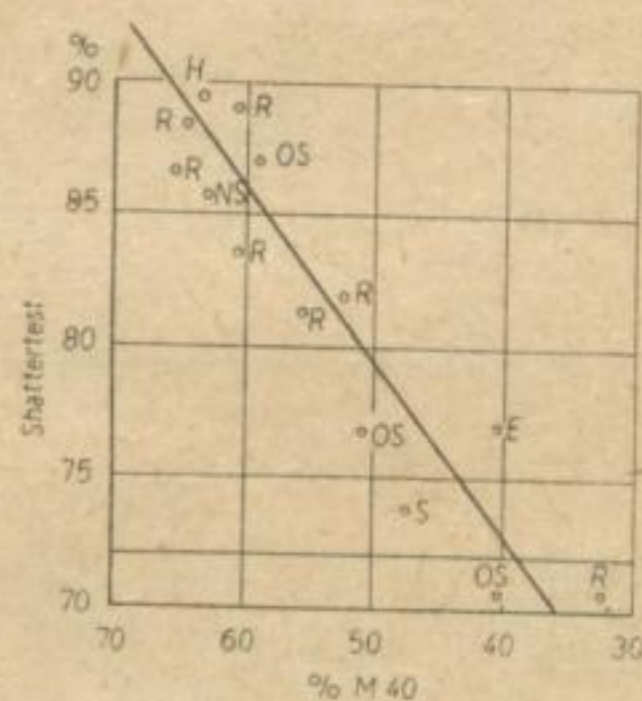


Bild 6
Vergleich zwischen Shattertest (40 mm) und Trommelfestigkeit (M 40) der Micum-Probe (nach Kalender für G-Fach II, Seite 576)

R = Ruhrgebiet
OS = Oberschlesien
NS = Niederschlesien
H = Hannover
S = Saargebiet
E = England

Wir haben einmal den Versuch gemacht, eine Koksprobe mehrfach zu stürzen und nach jedem Sturz zu sieben. Eine Parallelprobe wurde getrommelt. Aus Bild 7 ist zu erkennen, daß das Ergebnis der Mikum-Probe dem n-ten Sturz des Shatter-Testes entspricht, wobei die Zahl n für die einzelnen Koksarten verschieden ist. Mit Shatter-Test und Mikum-Probe mißt man vorzugsweise die Koksrisigkeit, und zwar zerbricht der Koks zuerst, entsprechend den vorhandenen Makrorissen, um bei weiterer Beanspruchung, entsprechend den vorgebildeten Mikrorissen, weiter zu zerfallen. Über die Festigkeit des Koksgefüges wird hierbei verhältnismäßig wenig ausgesagt. Ein harter und wenig zur Ribbildung neigender Koks hat auch ein mehr oder weniger festes Gefüge. Es ist aber genau zu prüfen, ob ein Koks mit einer Trommelfestigkeit von 40 % (M 40) trotz seiner Splittigkeit im Korn nicht fest ist.

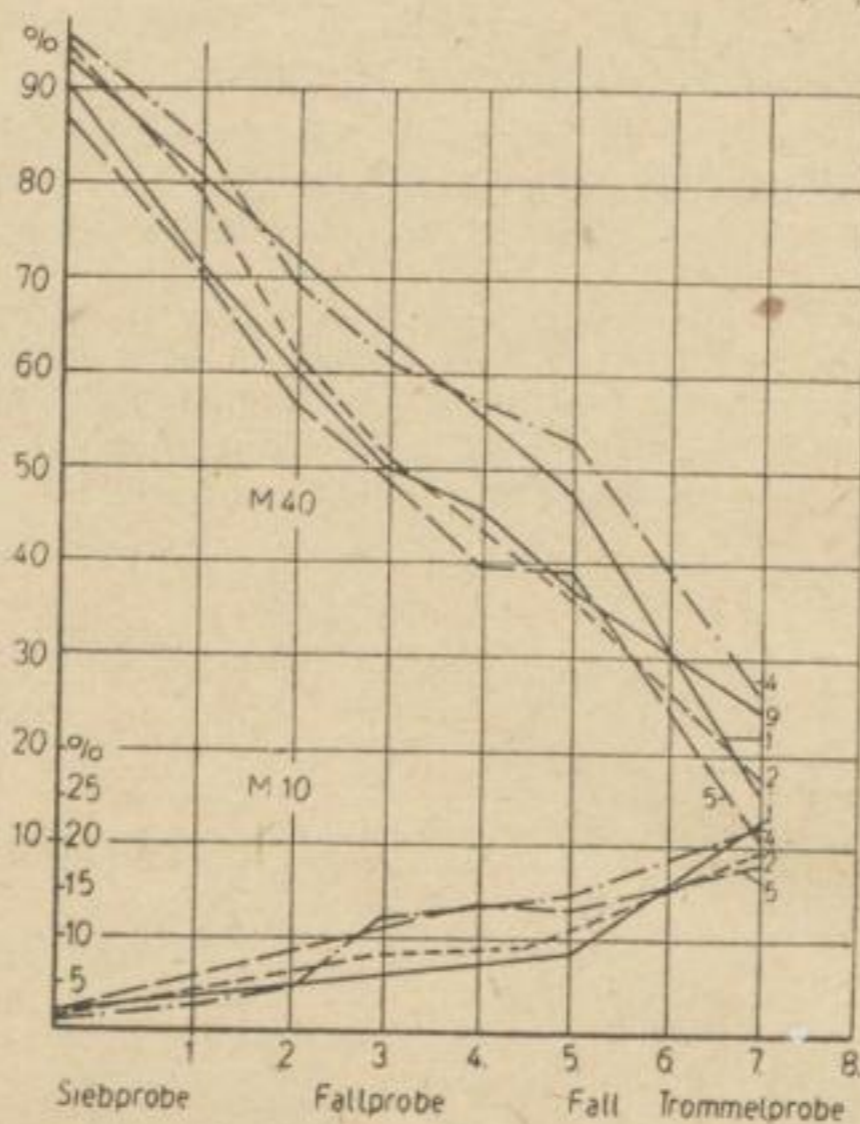


Bild 7
Zertrümmerung von weichem Koks durch Sturz- und Trommelproben

DER VERKOKUNGSPROZESS

Im Verkokungsprozeß wird aus einem Gemisch chemisch nicht einheitlicher Körper durch thermische Spaltung unter Abgabe eines Teiles der Substanz in flüssiger Form oder in Gasform ein makroskopisch einheitlicher Körper gebildet. Mikroskopisch sind unter Umständen noch Grenzflächen der zur Verkokung eingesetzten Kohlen oder ihrer Gefügebestandteile zu erkennen.

Der Verkokungsprozeß läßt sich in drei Perioden gliedern:

1. Die Zersetzung der Kohle vor und in der plastischen Zone
2. Die Wiederverfestigung der plastischen Masse bis zur Halbkoksbildung
3. Die Verfestigung des Halbkokes durch weitere thermische Zersetzung und Umwandlung der Gitterstruktur des Kokes

Je nach der Kohlenart sind die Temperaturgrenzen verschieden. Die erste Periode ist spätestens bei 500°C abgeschlossen, die zweite bei ca. 600°C , während das Maximum der Gitterumwandlung zwischen 650 und 750°C liegt.

Über die Vorgänge während der Verkokung wurde eine Vielzahl von Theorien aufgestellt [6]. FISCHER und seine Mitarbeiter wiesen auf den Zusammenhang zwischen den aus der Kohle extrahierten Bitumina und ihrem verschiedenen Einfluß auf das Verkokungsvermögen hin. Ölbitumen, Festbitumen und Restkohle wurden bekannte Begriffe. Dabei sollte dem Ölbitumen ein entscheidender Einfluß auf das Schmelzvermögen und dem Festbitumen auf das Bläh- und Treibvermögen zukommen. Auch die Restkohle ist von bedeutendem Einfluß [7]. Zu gleichen Ergebnissen kamen die englischen Arbeiten von WHEELER und Mitarbeitern. SWIENTOSLAWSKI wies darauf hin, daß dem Backprozeß, der durch die Gegenwart von Bitumen bedingt ist, ein Prozeß der Inaktivierung der Oberflächen nicht backender Teilchen entgegenlaufen kann, die nun den Kontakt zwischen den backenden und nicht backenden Teilchen stören.

SAPOSHNIKOW [8] wertete die Ergebnisse der Untersuchungen des Schwelvorganges mit aus. Im ersten Stadium der Zersetzung der Kohlenstoffsubstanzen werden je nach der Länge der aliphatischen Seitenketten diese abgespalten. Daneben vollzieht sich der Prozeß der Depolymerisation der im wesentlichen als Großmoleküle gegebenen Kohlenstoffsubstanzen, deren Gitterebenen durch Sauerstoff- oder Wasserstoffatome verbunden sind. Im ersten Stadium der Zersetzung beginnt der Zerfall unter Abspaltung von flüssigen Produkten und Gasen in einzelne Teilchen verschiedenen Durchmessers. Es bildet sich ein kolloides System aus dispergierter fester Phase, von Flüssigkeit und Gasbläschen: die plastische Masse. Sie setzt sich zusammen aus ursprünglichen Kohleteilchen, aus bereits thermisch angegriffenen Teilchen und diesem Gemisch von teerig-bituminösen Substanzen. In ihr vollzieht sich die weitere Zersetzung der Kohle. Mit dem fortschreitenden Ansteigen der Temperatur und dem Zerfall der Substanzen verändern sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften der plastischen Kohlenstoffsubstanzen. Unter weiterer Strukturveränderung und Zersetzung scheiden sich Harzdämpfe und Gase aus, und der Rest unterliegt unter Verdichtung der Struktur einer schnellverlaufenden Kondensation. Bei der Erstarrung bildet sich ein neues Produkt, der Halbkoks, der aus dimensionell nur wenig veränderten aromatischen Kernen und den Zersetzungsprodukten der Kohlenwasserstoffketten besteht. Die Kohlenstoffatome sind in der Gitterstruktur des Halbkokes strenger als in der Ausgangskohle geordnet und fester miteinander verbunden.

Die Zersetzung der plastischen Kohlenmassen und die Bildung der kompakten Halbkoksmasse wird als Backen der Kohlen bezeichnet.

Der Backprozeß wird durch größere Erhitzungsgeschwindigkeit gefördert und durch langsame Erhitzung verzögert. Die Entstehung der chemischen Bindungen zwischen den dispersen Teilchen wird durch häufige Zusammenstöße der Teilchen miteinander in der plastischen Masse gefördert. Diese Zusammenstöße erfolgen um so öfter, je größer die Anzahl der in Bewegung befindlichen Teilchen und je schneller ihre Bewegung ist, d. h. je leichter flüssig die plastische Masse und je weitergehend die festen Teilchen dispergiert sind.

Das Backen der Kohlen wird durch einen auf die Kohle ausgeübten Druck wesentlich, und zwar sehr günstig, beeinflusst. Die Ausübung des Druckes bringt die dispersen Teilchen näher aneinander und fördert das Entstehen einer chemischen Bindung zwischen ihnen. Ein Außendruck ist bei der Schwächung des Einflusses anderer zum Backen beitragender Faktoren ganz besonders wirksam, und zwar dann, wenn die Fluidität der plastischen Masse zu groß ist und die Dispersion der festen Phase in der Periode des plastischen Zustandes der Kohle nicht genügend weit entwickelt ist. Die gegenseitige Annäherung der dispersen Teilchen durch die Wirkung des Außendruckes muß selbstverständlich dem Moment der stürmischen Zersetzung der plastischen Kohlenmasse und des Freiwerdens der chemischen Bindungen, die die Verbindung der Teilchen zu dem gebackenen Monolith verwirklichen, angepaßt werden.

Bei den verkockbaren Kohlen spielt der Druck der in den Gasbläschen vorhandenen Zersetzungsgase die Rolle solchen Außendruckes. Durch ihn werden die Wandungen der Bläschen, die auch die Zellwände des entstehenden Halbkokes sind, verdichtet.

Diese Theorie von SAPOSHNIKOW gibt durchaus Anreiz und Grundlage für weitergehende Arbeiten und beruht auf den Gesetzen der klassischen Chemie und Physik. In einer hoch-viskosen Flüssigkeit mit entsprechenden Oberflächenspannungen vollzieht sich nun ein Lösungsprozeß (unter Umständen als Teilprozeß).

Wir sprechen weiter von einer Benetzbarkeit der Kohle, die gegebenenfalls gesteuert werden kann. Zersetzung und Benetzbarkeit der petrographischen Gefügebestandteile sind unterschiedlich.

Im Bild 8 ist die Wirkung der Oberflächenspannung der plastischen Masse deutlich erkennbar, die die schwer benetzbaren Durit-Körper nicht eingebunden hat.

Es werden sich aber neben den von SAPOSHNIKOW genannten Reaktionen noch weitere chemische Veränderungen in dem Substanzgemisch vollziehen. Aus den Arbeiten von POTT und BROCHE ist bekannt, daß man in hydroaromatischen Ölen Steinkohlen zu einem wesentlichen Teil auflösen kann und daß die gelöste Substanz nicht mehr der Ursubstanz der



Bild 8. Aus einem Koksstück herausragende Duritkörner

Kohle entspricht. Nach VARGA können Hydro-Aromaten als Wasserstoff-Donatoren auftreten. Der Gedanke liegt nahe, daß bestehende Sauerstoffbrücken hierbei angegriffen werden. Aus zahlreichen sowjetischen und polnischen Arbeiten ist bekannt, daß sich durch eine Anhydrierung unter milden Bedingungen aus Flammkohlen backende Gaskohlen erzeugen lassen.

Kokskohlen sollen mit einem optimalen Wassergehalt von 7 bis 8 % in die Kammern eingesetzt werden. Vor allem ist dieser Wassergehalt für die technische Handhabung vorteilhaft, denn Trockenkohle zu füllen, ist wegen der starken Flammenbildung für den Betrieb unangenehm. Das Schüttgewicht von Trockenkohle ist sehr hoch, aber die Verluste durch die sofort einsetzende Entgasung und die Bildung von großen Flammen aus dem Füllgas stören den Betrieb. Ein Wassergehalt zwischen 6 bis 8 % entspricht einem Schüttgewichts-Minimum. Es ist zunächst festzuhalten, daß bereits vor der Zersetzung der Kohle erhebliche Mengen Wasserdampf im Innern der Kammer vorhanden sind.

Mit I. DIERICHS haben wir festgestellt, daß das Backvermögen der bei uns hauptsächlich zur Verkokung kommenden polnischen Gaskohlen schon durch geringe Wasserdampfmengen mehr oder minder verringert werden kann, daß jedoch in absolut trockener Kohle und absolut trockener Atmosphäre die Backfähigkeit bei den gleichen Temperaturen von 200 ° C erhalten bleibt. Wir vermuten, daß die Einwirkung des Wasserdampfes ein Grund für das Nachlassen des Backvermögens von Steinkohle während des sogenannten Anlaßprozesses ist.

Die Reaktionen der Kohlen-Pyrolyse sind endotherm. Der Wärmebedarf für die Zersetzungswärme ist um so größer, je jünger die Kohle ist; und er ist von der Kohlenart, ihrer chemischen und petrographischen Zusammensetzung abhängig. Bei der weiteren Zersetzung des gebildeten Halbkokes können exotherme Reaktionen beobachtet werden. Im klassischen Verkokungsprozeß wird die Wärme der zu verkokenden Kohle durch die Kammerwände zugeführt. Der Temperaturfortschritt ist um so geringer, je größer der Wärmeverbrauch der ersten Reaktionen ist. Diese sind:

1. Die Verdampfung des mit der Kohle eingeführten Wassers
2. Die teilweise Zersetzung des Wasserdampfes an bereits ausgebildetem Koks
3. Die Reaktionen der Pyrolyse
4. Die Aufspaltung der abdestillierenden Dämpfe

Diese Wärmemengen müssen nun durch die Heizwand und die zerklüftete bereits gebildete Koksschicht und die Halbkoksschicht herangebracht werden. NADCZIAKEWICZ und PAMPUCH [9] haben nachgewiesen, daß die Dicke der plastischen Zone weniger eine Eigenschaft der Kohle als solche ist, d. h. unter den klassischen Bedingungen, als eine Frage des Wärmetransportes. Je schneller die Kohle erhitzt wird, desto dicker wird die plastische Schicht werden, d. h., desto längere Zeit steht für die Zersetzung und Rekondensation der Kohle zur Verfügung, und um so härter wird der Koks. Es besteht also ein Gleichgewicht zwischen dem Wärmeverbrauch und der Wärmezufuhr.

Erkennbar ist auf jeden Fall, daß auch die Wärmeleitfähigkeit um so besser sein muß, je dichter die Kohle liegt. Die dichte Lagerung der Kohle wirkt also günstig auf die Wärmeleitung des Besatzes, auf den Eintritt der gegenseitigen Lösung der Kohlebestandteile und wahrscheinlich auf ein schnelleres Durchlaufen der Anlaßperiode. Jedoch kann eine zu dichte Lagerung bei Fettkohlen sich durch die Erhöhung des Treibvermögens negativ auswirken.

Wir können annehmen, daß die Viskosität der plastischen Massen je nach dem Charakter und dem Alter der Kohlen unterschiedlich sein wird. Die Viskosität dieses sich in seiner Zusammensetzung ständig ändernden Gemisches ist von der Temperatur und dem Grad der Zersetzung abhängig, und wie sich aus den Messungen von ECHTERHOFF [10] ergab, durchläuft die Viskositätskurve der untersuchten Kohlen ein entsprechendes Minimum, das für die einzelnen Kohlenarten bei verschiedenen Temperaturen liegt.

Für den Eintritt der Reaktionen muß eine genügende Kohlenmasse in die Kammer eingeführt sein. Der Substanzverlust von 20 bis 40 %, entsprechend den flüchtigen Bestandteilen, wird nur zum Teil durch die sich bildenden Gasblasen ausgeglichen, die die Porosität des Kokes verursachen. Die Ausbildung der Gasblasen im Koks ist wieder eine Folge der Viskosität der im letzten Stadium der Zersetzung befindlichen plastischen Masse. Die sich bei der Zersetzung bildenden Gase entweichen, solange die Masse genügend plastisch ist, solange also der Gasdruck innerhalb der Blase die Oberflächenspannung der viskosen Masse überwinden kann. Je niedriger die Viskosität ist, desto leichter werden die Gase entweichen, desto schwächer werden die Zellwände zwischen den einzelnen Gasblasen sein, und desto geringer wird die zwischen den einzelnen Gasblasen im Zustand der Zersetzung befindliche Substanzmenge sein. Ein Ausdruck für die Viskosität der plastischen Masse kurz vor der Wiederverfestigung und für die hierbei entweichenden Gasmengen ist die Form des Tiegelkokes bei der Bestimmung der flüchtigen Bestandteile und des Swelling-Index.

Es ist aber nicht möglich, hieraus Schlüsse auf die Gitterstruktur des entstehenden Kokes zu ziehen.

Die Treibdrücke, die vor allem bei Fettkohlen auftreten, können je nach der Kohlenart bis zu 0,3 kg/cm² betragen und sind ab 0,1 kg/cm² für die Kammern gefährlich. Sie treten auf bei zähflüssigen Schmelzen, durch die die Zersetzungsgase nicht durchdrücken können.

Die mikroskopische Ausmessung der gebildeten Kokssubstanz nach Zellwandstärke und Porenstärke ließ zunächst noch keinen Zusammenhang mit der Koksfestigkeit erkennen.

Der gebildete Halbkoks unterliegt nach der Wiederverfestigung einer mehr oder weniger starken Schwindung. Diese Schwindung ist sowohl nach Mitteilung von CERCHAR [11] als auch von TAISS nicht gleichmäßig, sondern abhängig von dem Temperaturfortschritt, dem Temperaturgradienten der Erhitzung.

Beim Verkokungsprozeß ist an der Heizwand der Koks schon fertig ausgebildet, während im Kammerinnern sich noch die Prozesse der Halbkoksbildung und der Kohlenzersetzung vollziehen. Durch den Substanzverlust treten nun in der äußeren Zone Spannungen auf, die schließlich zur Rißbildung führen. Die Kontraktion erreicht im Bereich der Wiederverfestigung ein Maximum, und es ergibt sich eine zur Heizwand zu konvexe Krümmung (Blumenkohle-ende). Die Rißbildung setzt an den schwächsten Stellen ein, die durch Berge und anderes nicht genügend eingebundenes Material gegeben sind. Die Spannung kann durch die Umwandlung des Kristallgitters ausgelöst werden, die im Stadium der Koksbildung, also bei Temperaturen über 650 bis 750 ° C, eintritt.

BEMERKUNGEN ZUR ANALYTIK

Betrachtet man die heute üblichen Methoden der Bestimmung des Backvermögens unter den Gesichtspunkten der Koksbildung und der Ausbildung des Koksgitters, so möchte man sagen, daß die Methodik des Swelling-Index, also des freien Blähens, und die Form des Tiegelkokes bei der Bestimmung der flüchtigen Bestandteile Ausdruck für die Lage der Entgasungszonen und für die Viskosität der plastischen Masse kurz von der Wiederverfestigung sind.

Bei der Verkokung unter Belastung im Gemisch mit Anthrazit nach ROGA werden die Anthrazitkörner untereinander oberflächlich mit der Kohlensubstanz verkittet. Es tritt eine echte Verbindung an der Grenze der Anthrazitkörner ein. Die Methode der Sandbackzahl beruht auf der Einlagerung von Sand bestimmter Körnung in einem Koksgitter, das naturgemäß dadurch empfindlich geschwächt ist.

Der Swelling-Index ist vor allem von Wert für Kohlen mit gutem Kokungsvermögen. Die ROGA-Methode gibt trotz ihres Zeitaufwandes gerade im Bereich der mittel und schlecht backenden Kohlen zuverlässige Werte, die auch Hinweise für den praktischen Betrieb erlauben. Mit den Schnellmethoden kann entschieden werden, ob eine Kohle gut oder schlecht backen wird. Aussagen über das Schmelzvermögen sind nicht möglich.

Bei der Bestimmung des Verkokungsvermögens ist die Methode nach GRAY-KING zur qualitativen Einteilung der Kohlen brauchbar. Im Bereich der gut kokenden Kohlen wird die Substanz genau wie bei dem ROGA-Test mit Anthrazit verdünnt.

Das Dilatometer ist besonders im Bereich von mittelmäßig und gut kokenden Kohlen von Wert, die deutliche Dilatation und dadurch Unterscheidungsmöglichkeiten geben. Die Kohle ist hierbei hoch verdichtet. Die Verkokung erfolgt unter Belastung.

ZUR TECHNIK DER KOHLENVORBEREITUNG

Zur Erhöhung der Einsatzdichte der Kohle in der Kammer und damit zur Verbesserung der Koksfestigkeit wird in Polen, an der Saar und teilweise in Lothringen die Kohle gestampft. Auf Trockenkohle bezogen, wird statt eines Schüttgewichtes von 0,7 bis 0,75 t/m³ ein Einsatzgewicht bis zu 1,05 t/m³ erreicht. Über die Erfolge von AGROSKIN, durch ein Anölen der Kohlen mit Ligroin oder Anthrazen-Öl das Schüttgewicht und damit die Batterieleistung um ca. 10 % zu erhöhen, berichtete ENGSUBER [12].

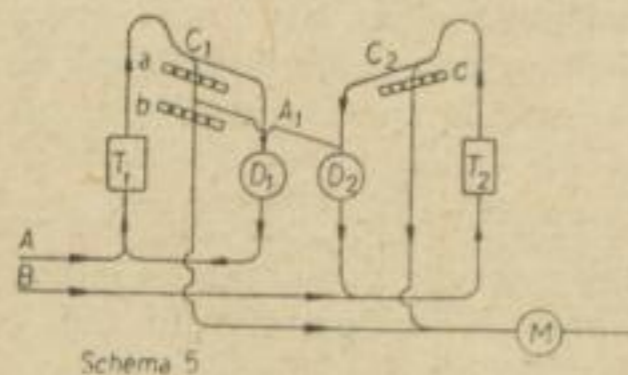
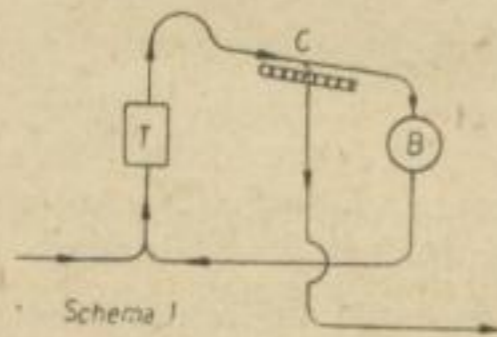


Bild 9
Schaltschemen des Burstlein-
Verfahrens

In den Ländern mit einer guten Kokskohlenbasis wird die sorgsam gemischte Kohle durch eine Hammermühle geschickt. Während im Ruhrgebiet der Kornanteil < 4 mm als Maßzahl gilt, hält man in allen übrigen Ländern eine Feinmahlung von über 90 % unter 3 mm für erforderlich. Zuweilen kann eine noch weitergehende Aufmahlung bei Stampfbetrieb größeren Nutzen für die Koksfestigkeit bringen. Man hat deswegen in Polen zwei Hammermühlen und einen Desintegrator hintereinandergeschaltet und erreicht hierdurch eine vorzügliche Mischung und wahrscheinlich auf Grund der verschiedenen Mahlprinzipien eine Egalisierung der Kohle.

Aus den eingangs gezeigten Bildern gingen die schönen Erfolge hervor, die zumal in Lothringen bei dem Durchsatz hochflüchtiger Kohlen erzielt worden sind. BURSTLEIN hat für die verschiedenen Kohlenarten und Mischungen verschiedene Stammäume entwickelt (Bild 9).

Die gemahlene Kohle wird über ein Sieb gegeben, wobei das Feinkorn direkt der Mischanlage zufließt, während das Grobkorn zurückgeführt und erst nach entsprechender

Feinmahlung zur Mischung genommen wird oder durch eine Doppelsiebung teilweise entfernt wird. Über die guten Erfolge verschiedener Anlagen dieser Art in Frankreich und in der Deutschen Bundesrepublik wurde wiederholt berichtet [13].

In der Kokerei des Hüttenwerkes Dillingen/Saar ist seit Herbst 1955 eine entscheidende Verbesserung des Kokes aus Saar-Kohle für eine Koksproduktion von 1000 t/Tag eingeführt, indem der Gaskokskohle optimal 13 % feingemahlener Schwelkoks aus Krupp-Lurgi-Öfen seit einem Jahr zugemischt werden.

Alle kohleerzeugenden Länder haben aber den ungeheuren Vorzug vor den Importeuren, daß sie wissen oder zumindest wissen können, welche Kohle aus ihren Bergwerken gefördert und den Kokereien zugeführt wird. Diese Voraussetzungen waren und sind bei uns nicht gegeben. Wir müssen die Kohle so verbrauchen, wie wir sie bekommen, und nur zu einem bescheidenen Teil besteht die Möglichkeit, durch Wäsche den Aschegehalt auf ein erträgliches Maß herabzusetzen.

ARBEITEN ZUR VERBESSERUNG DER KOKSBESCHAFFENHEIT

Die Anfänge der Versuche, die zur Verbesserung der Koksqualität von dem Kollektiv der Gaskokereien der DDR durchgeführt wurden, bestanden in einzelnen Kammer- und Kistenverkokungen.

In Anwendung der bis dahin bekanntgewordenen Ergebnisse wurde versucht, auch bei der nicht gerade günstigen Kohlenlage der DDR eine Verbesserung der Koksqualität zu erreichen. Die Hauptschwierigkeit bestand hierbei von der Rohstoffseite her in der ständig wechselnden Kohlenbeschaffenheit, von der technischen Seite her in der erforderlich werdenden Ergänzung der Technologie der großen Gaswerke, die nun Gaskokereien werden.

Kistenverkokungen wurden in größerer Zahl durchgeführt, und es wurde hier unter Beweis gestellt, daß eine Feinmahlung auch bei den zur Verfügung stehenden Kohlen von Erfolg war. Der Koks war kleinstückig, aber fest. Eine Steigerung der Trommelfestigkeit konnte durch Zumischung von sehr fein gemahlendem Schwelkoks und von Phenol-Ölen erzielt werden. Jedoch wurde hier schon beobachtet, daß unter bestimmten Umständen der Koks wohl in den Randzonen abriebfest war, jedoch in der Mitte weich und grusig. Wir führten dies damals auf die Verkokungsverhältnisse selbst zurück. Die Kisten wurden zum Teil in leerstehende Kammern eingesetzt, die nicht die gleichen Bedingungen wie im technischen Verkokungsvorgang boten.

Die ständigen Störungen des angespannten Betriebes, das Fehlen ausreichender und genügend fein arbeitender Mischanlagen und ein zeitweiser Ausfall der Mühlen wirkten sich auf den Ablauf der Versuche sehr ungünstig aus. Es wurde daraufhin von der Koks-

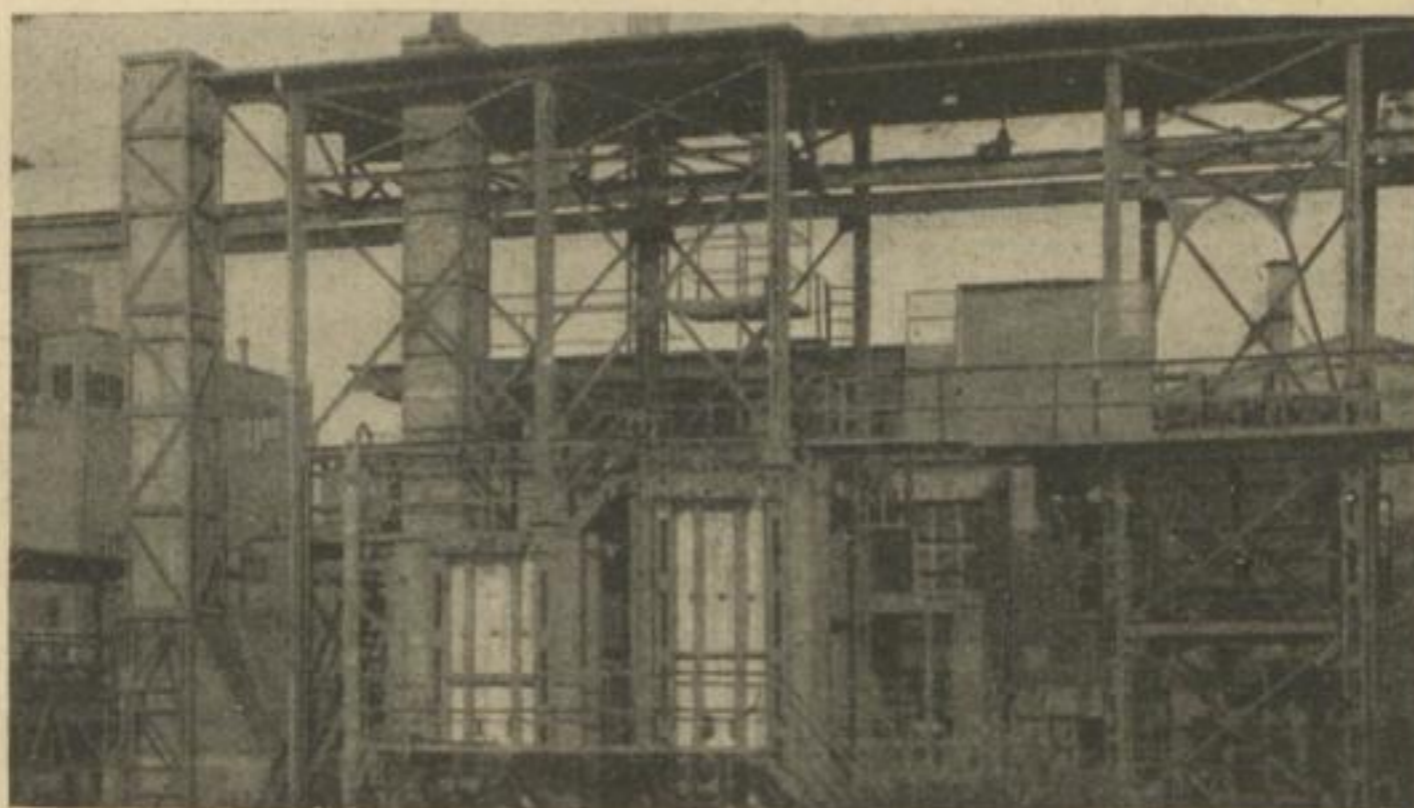


Bild 10. Ansicht der Ofenanlage des Versuchsgaswerks Leipzig

kommission der Beschluß gefaßt, eine technische Versuchsanlage zu errichten, die schließlich im Bereich des Gaswerkes in Leipzig aufgebaut wurde. Diese Anlage (Bild 10) besitzt zur Zeit zwei Vertikalkammeröfen mit mittlerer Kammerbreite von 425 bzw. 325 mm und einer Kohlenfüllung von rund je einer Tonne. Die Mahl- und Mischanlage besteht aus einer Siebhammermühle und einer Prallmühle, hergestellt im Thälmann-Werk, einer Vier-Bunkeranlage, aus der die Kohle über ein Wiegegefäß mit einer Genauigkeit von 0,5 - - - 1 kg abgezogen und in einer Mischtrommel gemischt wird. Nachträglich wurde ein Schwingsieb montiert, so daß die vorgemahlene Kohle abgesiebt und der Siebüberlauf nachgemahlen werden kann. Nachgeschaltet ist eine vollständige Kondensationsanlage, die vom Kühler bis zur Benzorbon-Anlage nicht vom üblichen Schema abweicht. Der gesamte Transport von Kohlen und Koks wird von einer über der Mahl- und Mischanlage, den Öfen und der Koksseparation führenden Laufkatze bewerkstelligt. Mit der Anlage wurde nebenbei der Beweis erbracht, daß auch in modernen Kleinstwerken mit sparsamstem Personaleinsatz eine gute Koksqualität erzeugt werden kann.

Der Bau der Versuchsanlage wurde 1953 aus Forschungsmitteln begonnen. Der technische Teil wurde im Sommer 1954 in Betrieb genommen. Das Labor- und Sozialgebäude und die Kondensation konnten Anfang 1955 in Betrieb genommen werden. Das Werk hat die Aufgabe, im technischen Maßstab, unbeeinflusst von Planaufträgen, über Grundfragen der Koks-erzeugung zu arbeiten. Im einzelnen wurden folgende Aufgaben gestellt:

1. Festlegung des Verhaltens der zu verkokenden Kohlen für sich, in Mischung untereinander und in zusätzliche Mischungen mit Pech und Schwelkoks
2. Vergleich der Ergebnisse der technischen Versuche mit den Analysenwerten
3. Messungen der Temperaturentwicklung in der Kammer
4. Bilanzierung des Ausbringens an Koks, Gas und Nebenprodukten

Das Versuchswerk wurde nach seiner Fertigstellung dem Institut für Energetik angegliedert.

Bei der Projektierung der Anlage hatten wir Vertikalkammern gewählt, da bei den gegebenen Kohlenverhältnissen und bei den Veränderungen der Mischbedingungen mit Anfall von weichem Koks gerechnet werden mußte und hierfür Horizontalkammern weniger gut geeignet sind. Insofern haben sich die Öfen auch in der Folge bewährt, wenn auch durch den Sturz des Kokes aus der Kammer eine Mischung eintritt, die bei Rampenbetrieb mit Horizontalkammern zu vermeiden ist.

Bei Beschickung der 1-t-Kammern mit der Betriebskohle des Gaswerkes Leipzig für ihre Horizontalofenbatterien wurden in der Trommelfestigkeit ($M 40 = 57\%$) praktisch die gleichen Werte wie im Großbetrieb erzielt, wenn auch der Anfall an Grobkokssorten aus der Koksseparation günstiger war.

ERGEBNISSE DER TECHNISCHEN VERSUCHE

Mischung mit gut kokenden Kohlen

In Abweichung von der Betriebspraxis unserer Werke bei dem derzeitigen Stand der Ausrüstung wurde ein Mindestsatz der Feinmahlung von 90 % unter 3 mm angesetzt. Es ist hinreichend bekannt, daß Zusätze von Stückkohle und Grobnüssen zwar das Schüttgewicht wesentlich erhöhen, aber einen ungleich geschmolzenen und ungleich geflossenen Koks ergeben. Mischungen mit Vitezni-Kohle und mit verschiedenen Ruhrkohlen unter Anwendung der üblichen Mahlprinzipien ergaben je nach der Art der zugesetzten Gaskohle den Beweis, daß man mit Zusätzen von 20 bis 40 % Koks-kohle zur Erzeugung von metallurgischem Koks auskommen kann. Diese Werte liegen durchaus im Bereich der bekannten, eingangs erwähnten Mischungen. Es ergab sich bei diesen Versuchen die Tatsache, daß sich für Kohlen mit bekanntem Backvermögen eine Beziehung zwischen den Werten des ROGA-Testes und der Trommelfestigkeit des Brech I ablesen läßt, daß diese Werte jedoch nicht absolut zu nehmen sind. Eine ähnliche Beziehung zu dem Swelling-Index ergab sich nicht.

Versuche zur Mischung verschiedener Gaskohlen untereinander brachten keine klaren Maxima in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung.

MISCHVERSUCHE MIT SCHWELKOKS

Durch die Mischung von Nußkohlen des Steinkohlenwerkes „Karl Marx“ mit Braunkohlenschwelkoks aus Böhlen wurden Trommelfestigkeiten von 60 bis 65 % erzielt, sofern die Mahlung beider Komponenten genügend weit getrieben war und die Heizzugtemperaturen um 1250 bis 1300 ° C lagen.

Der Abrieb (M 10) des Kokes stieg aber mit dem Zusatz des sehr aschenreichen Schwelkokes an und überschritt 20 %. Vor allen Dingen war die Mitte schlecht verschmolzen und zum Teil grusig. Wahrscheinlich ist diese Erscheinung eine Folge der Schädigung der Kohlen in der Anlaßperiode.

Schwelkoks hat bekanntlich einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zwischen 10 bis 15 %. Gemeinsam mit Ing. SCHNEIDER, Magdeburg, wurden die flüchtigen Bestandteile verschiedener Schwelkokssorten bestimmt. Die Methode von ULLRICH [14] schreibt dazu die Verwendung einer Vakuum-Apparatur vor, in der der Koks bei 1000 ° C und einem möglichst hohen Vakuum entgast wird. Statt der erwarteten Zusammensetzung des Gases aus Wasserstoff und Resten Methan fanden wir Gase folgender Zusammensetzung:

CO ₂	10 bis 18 %
CnHm	0 bis 5,5 %
CO	13 bis 27 %
H ₂	35 bis 59 %
CH ₄	3 bis 9 %
und etwas Stickstoff	

Die Apparatur war durch Glühen von Kalkstein geeicht und auf ihre Wirksamkeit geprüft. Rein rechnerisch sind über 50 % des Gewichtes der sogenannten flüchtigen Bestandteile gebundener Sauerstoff, der nach dem Stickstoffgehalt des Gases nicht aus den geringen Luftresten im Rohr nach Evakuierung stammen konnte. Der Kohlenoxydgehalt kann durch Umsetzung von CO₂ mit Kohlenstoff, wahrscheinlich durch Vergasung des bei höheren Temperaturen entweichenden Wasserdampfes entstanden sein. Der Wassergehalt der bis auf 1 bis 3 % Wasser getrockneten Proben entspricht nicht den verhältnismäßig großen Gasmengen.

Auch Steinkohlenkoksgrus aus schlecht kokender Kohle mit über 2 % flüchtigen Bestandteilen lieferte Gase ähnlicher Zusammensetzung. Die Untersuchungen werden von uns noch fortgesetzt.

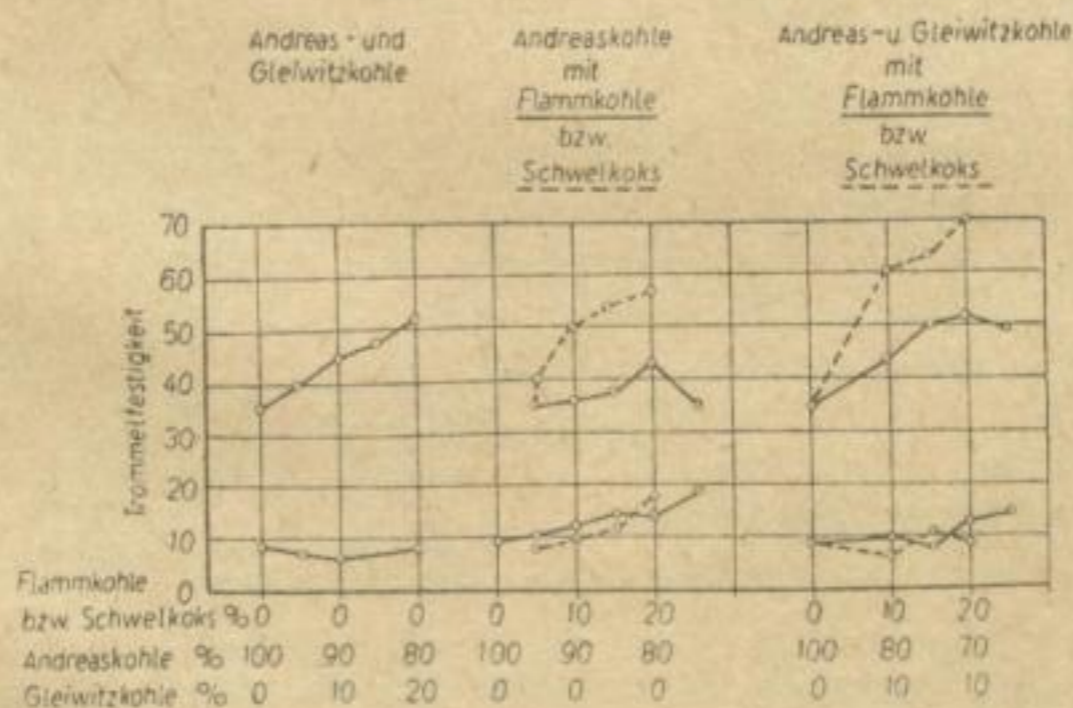


Bild 11

Verkokungsergebnisse oberschlesischer Gaskohlen mit Zusätzen von Flammkohle oder Schwelkoks (nach Stumpe)

Jedoch sind die Ergebnisse der Mischverkokung von Gaskohlen mit Zusätzen von Schwelkoks aus Steinkohle mit bekannter Nach- bzw. Restentgasung, die an der Saar, in Lothringen und im früheren Oberschlesien erzielt wurden, derart ermutigend, daß auch hier noch weitere

Arbeiten durchgeführt werden. Die Endergebnisse werden nach den Ergebnissen von STUMPE [15] (Bild 11) nicht wesentlich höhere Werte ergeben. Über die Erfahrungen mit Schwelkoks der Dillinger Hütte sind Einzelheiten noch nicht veröffentlicht.

DIE PETROGRAPHISCHE VORBEREITUNG

Durch diese Teilerfolge und zum Teil auch Mißerfolge waren wir uns klar geworden, daß die Versuche zur Herstellung eines einwandfreien Kokes bei dem Studium der notwendigen und zweckmäßigen Vorbereitung der Kohle zur Verkokung zu beginnen hätten. Neben den Körnungsfragen stand immer dringlicher die Frage nach der petrographischen Zusammensetzung der Kohle, deren Lösung wir in Zusammenarbeit mit dem Institut für Brennstoff-Geologie der Bergakademie Freiberg in Angriff nehmen konnten, im Vordergrund.

So wurde im Frühjahr 1956 begonnen, einige Grundzüge der selektiven Vorbereitung der Kohle nachzuprüfen. Gemeinsam mit GOEDICKE und VOIGT konnte in einer ersten Arbeit über die Auswirkung einer selektiven Vorbereitung in einer 2-kg-Retorte der Nachweis gebracht werden, daß wesentliche Verbesserungen durch die Egalisierung der Kohle möglich sind und daß ein übermäßiger Anteil an Duriten der Güte des Kokes entgegensteht. Zugleich wurde der Nachweis erbracht, daß diese Durite sich z. T. durch eine schonende Aufmahlung der Kohlen entfernen lassen.

In außerordentlich mühevoller Arbeit wurde die technische Handhabung des Verfahrens im Versuchsgaswerk Leipzig eingeführt. Es gelang, aus Kohlen, die trotz Feinmahlung nur eine Trommelfestigkeit (M 40) von 25 bis 40 % erbrachten, durch die Zwischensiebung im Schüttbetrieb auf Trommelfestigkeiten von 50 bis 60 % zu bringen.

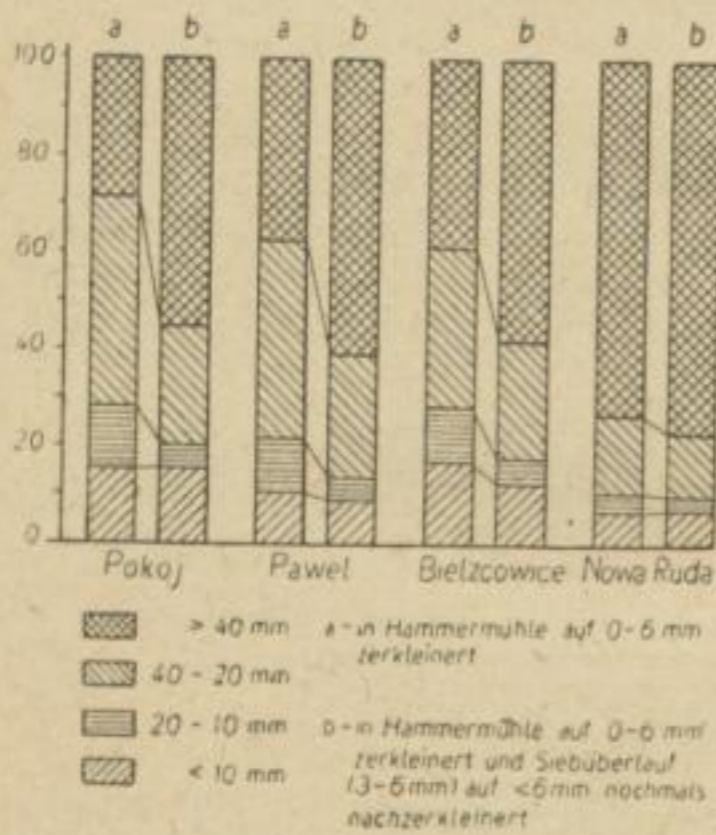


Bild 12
Beeinflussung der Festigkeit des Kokes aus polnischen Gaskohlen durch die Kohlevorbereitung

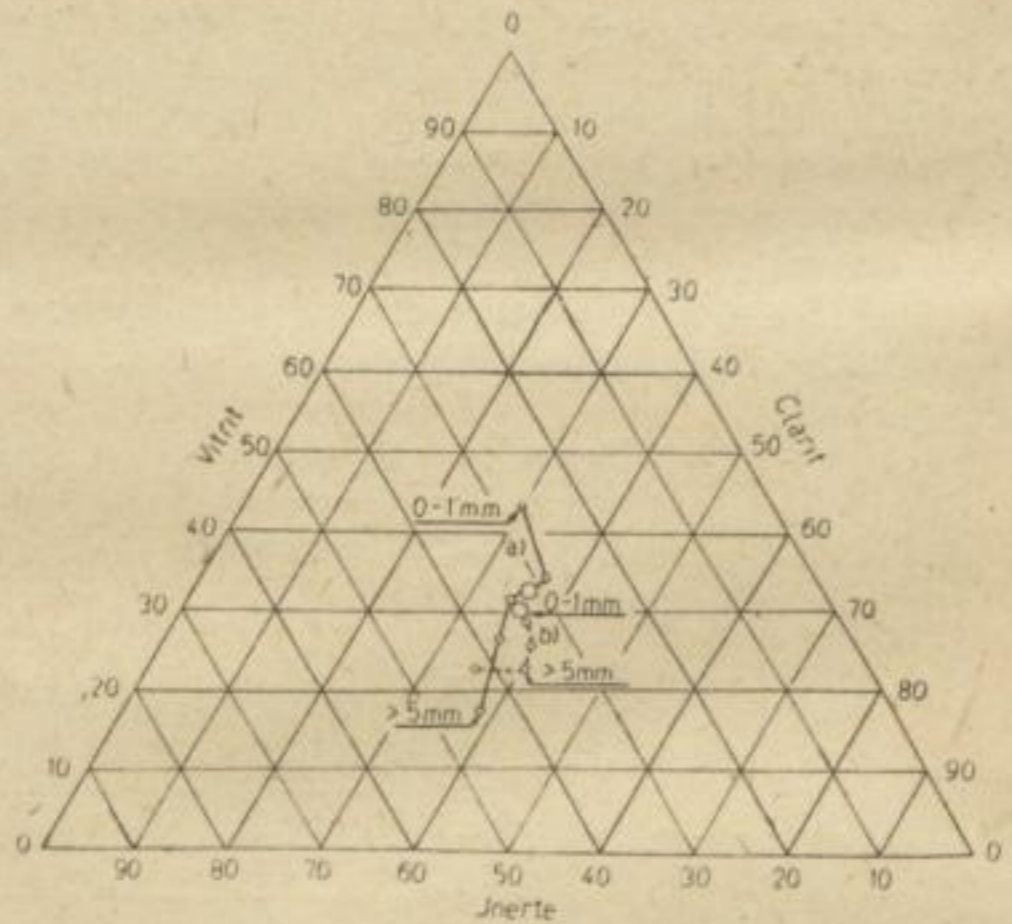


Bild 13
Auswirkung der Aufmahlung auf die petrographische Zusammensetzung der Siebstufen

Bild 12 zeigt einige Ergebnisse dieser Arbeit, über die SCHMIDT und ENGSUBER zu gegebener Zeit berichten werden.

Die Auswirkung der entsprechend geführten Mahlung auf die petrographische Zusammensetzung von zwei Kohlen zeigt Bild 13, das im Dreiecks-Diagramm die Anteile an Vitrit, Clarit und Inerten darstellt. Es ist durchaus eine Frage der Führung des Mahlprozesses, ob sich die inerten Bestandteile Durit, Fusit und Berge durch eine Zwischensiebung aus der Kohle entfernen lassen oder nicht. Der Siebüberlauf läßt sich unschwer auf die geforderte Mahlfeinheit bringen, und die Schädigung des gut kokenden Anteiles ist bei der schonenden

Mahlung geringer als bei einer von vornherein zu scharf angesetzten Zerkleinerung der Kohle. Uns scheint die Anwendung dieses Verfahrens außerordentlich nützlich und bedeutend zu sein.

ZUSATZ VON PECHEN UND ÖLEN

Versuche, mit Pechen verschiedener Art die Koksqualität zu verbessern, sind bisher nicht geglückt. Wir waren auf handelsübliche Pecher angewiesen, die teilweise sehr schwer mischbar waren, teilweise infolge ihrer Zähigkeit nicht den Anforderungen entsprachen. Die Untersuchungen von SCHÄFER [16] werden in dieser Richtung noch Aufschluß geben. Auch in der Deutschen Bundesrepublik wurden bei derartigen Versuchen durchgreifende Koksverbesserungen nicht erzielt. Dort war nur eine Erhöhung der Gasausbeute festzustellen [17].

Bei der Prüfung der Einflüsse von Ölen auf Kohle dürfte zu unterscheiden sein, inwieweit das Schüttgewicht und inwieweit das Schmelzvermögen beeinflusst werden kann. Nach AGROSKIN und polnischen Arbeiten üben hierbei paraffinische Öle und Anthrazenöle einen besonders günstigen Einfluß auf das Schüttgewicht der Kohle aus, während Öle mit sauren Gruppen nicht diese günstige Auswirkung hatten. Wir glauben festgestellt zu haben, daß saure Öle oder Teeröl eine günstige Wirkung auf die Eigenschaften der plastischen Masse ausüben, während paraffinische Bestandteile, entsprechend den Erfahrungen der Bitumen-Industrie, stören. So müssen nach Versuchen von LÖSCH größere Mengen Braunkohlenschwelter als normal zugesetzt werden, um die Eigenschaften eines Kokses zu halten und geringfügig zu verbessern.

Gute Ergebnisse wurden bei der Brikettierung einer verhältnismäßig gut backenden Steinkohle mit Phenol-Pechen erzielt. Die Versuche dazu wurden im Institut für Brikettierung der Bergakademie Freiberg durchgeführt.

Der Ausgestaltung eines entsprechenden Verfahrens stehen noch als technische Schwierigkeiten der Energiebedarf der Anlage und die noch ungenügende Stückgröße der Briketts entgegen.

ERSTE ERGEBNISSE

1. Die Versuche zur Verbesserung der Koksqualität durch selektive Aufmahlung polnischer Steinkohle sind günstig verlaufen, so daß auch ein Großbetrieb mit entsprechend gelenktem Mahlprozeß erfolversprechend zu sein scheint.
2. Erste Voraussetzung für eine gute Koksqualität ist der Einsatz von Kohlen, die durch Aufbereitung weitgehend von Mineralstoffen befreit sind.
3. Der Frage der Schwelkokszumischung wird in der kommenden Zeit, entsprechend den an der Saar und in Lothringen erzielten Erfolgen, besondere Aufmerksamkeit zu schenken sein. Auch ergibt sich möglicherweise noch eine Qualitätsverbesserung durch Zusatz von Destillationsrückständen aus der organisch-chemischen Industrie; ihre Handhabung dürfte allerdings nicht leicht sein.
4. Eine der wesentlichsten Voraussetzungen für das Ausbringen eines durchweg geflossenen Kokses entsprechender Trommelfestigkeit ist eine entsprechende Verdichtung der Kohle, sei es im Stampfbetrieb, sei es durch Anölen der Kohlen oder unter Benutzung anderer Wege.

DER EINFLUSS DER HEIZZUGTEMPERATUR

Es ist bekannt, daß hochflüchtige Kohlen eine verhältnismäßig schmale plastische Zone haben, weil der Wärmebedarf für die Zersetzung der Kohle verhältnismäßig groß ist. Ferner ist bekannt, daß eine schnelle Erhitzung von hochflüchtigen Kohlen einen zwar festen, aber splittigen Koks ergeben kann. Wir haben festgestellt, daß eine Heizzugtemperatur zwischen 1200 bis 1300 ° C für eine gute Koksfestigkeit bei Einsatz polnischer Gaskohle vorteilhaft sein kann, während gut kokende Ruhrkohle zweckmäßig im Bereich zwischen 1150 bis 1250 ° C verkocht wird.

Es erscheint empfehlenswert, mit steigendem Zusatz von Ruhrkohlen die Heizzugtemperatur nicht zu hoch zu halten,

Man kann vom Wärmehaushalt her unterscheiden

1. die Periode der Wasserverdampfung,
2. die Periode der Vorwärmung und Zersetzung der Kohle bis zur Wiederverfestigung,
3. die Periode der weiteren Zersetzung zum Halbkoks und
4. die Periode der Hartkoksbildung ab 650°C .

Es war oben bereits darauf hingewiesen, daß die verschiedenen Reaktionen sich überlagern, so daß zusätzlich als wärmeverbrauchende Reaktionen die Zersetzung des entweichenden Wasserdampfes an bereits fertig ausgebildetem, glühendem Koks und analog die Zersetzung der entweichenden Gase und Teerdämpfe auftreten. Über die Temperaturmessung in den Kammern liegen bisher verhältnismäßig wenig Unterlagen vor [18]. Aus der amerikanischen Literatur haben wir einige Kurven ausgewertet. Statt der üblichen Isochronen sind die Isothermen im Zeit-Kammerbreite-Diagramm eingezeichnet.

Aus Bild 14 ergibt sich, daß die Kohle in der Kammermitte zunächst verhältnismäßig langsam erhitzt wird und die plastische Zone über verschieden lange Zeiträume ausgedehnt erscheint. Es ergibt sich ferner, daß, abgesehen von der 100 mm breiten Randzone, die Reaktionsdauer der einzelnen Perioden oberhalb 200°C unabhängig von dem Ort der Betrachtung im mittleren Teil der Kammer praktisch gleichbleibt.

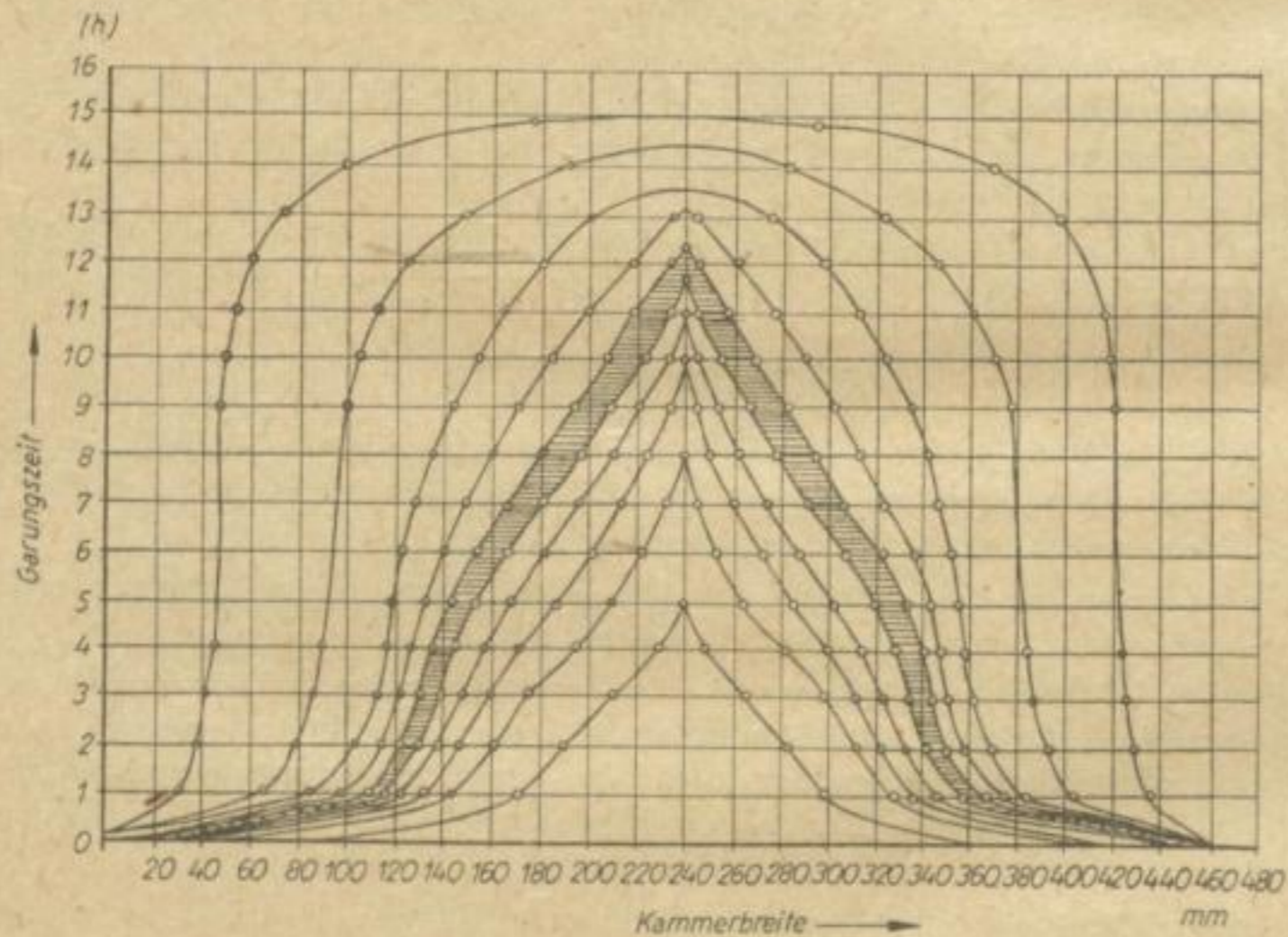


Bild 14
Die Temperaturzonen in einer 480 m breiten Koppers-Kammer in Abhängigkeit von der Garungszeit

Eine Verzögerung im Temperaturfortschritt entsteht zunächst einmal durch die Wasserverdampfung und durch den Wärmeverbrauch der bei der Ausbildung der plastischen Zone eintretenden chemischen Reaktionen.

Selbst bei optimalen Bedingungen werden auch in diesem Bereich Verkokungsgeschwindigkeiten um und unter $1^{\circ}/\text{min}$ eingehalten.

NEUE WEGE ZUR KOKSERZEUGUNG

Diese Zeiten sind für schlecht backende Kohlen zu niedrig. Es sind verschiedene Vorschläge gemacht und mit Erfolg angewandt worden, um schlecht backende Kohlen bei er-

Bergakademie
- Bücherei -
Freiberg i. Sa.

höherer Geschwindigkeit zu verkoken [19]. Dabei sind Verfahren ohne Brikettierung und Verfahren mit Brikettierung zu unterscheiden.

Weiterhin ist zu unterscheiden zwischen Verfahren mit zwischengeschalteter Brikettierung und mit unverdichteter Kohlenfüllung.

Im Baumco-Panindco-Verfahren werden Briketts aus gut backender Kokskohle, Halbkoks und Pech verkocht, während im NFC-Verfahren anoxydierte Kohle mit Pech brikettiert und in einem Spülgasofen verkocht wird.

Auch der BT-Ofen ist jetzt zum Spülgasverkoker weiterentwickelt. Die Kohle wird in zwei Stufen in einer Anlage verkocht.

SHAWINIGAN verkocht auf einem Wanderrost unter Teilverbrennung der Kohle und der Destillationsprodukte, während im DISCO-Verfahren die Kohle auf Bändern auf ca. 300 ° C erhitzt und in einer nachgeschalteten außenbeheizten Schweltrommel einem Pelletisierungsprozeß unterworfen wird.

Den grundsätzlichen Nachteil einer vollkommen neuen Technologie vermeiden die in der Entwicklung begriffenen Verfahren von JÄPPELT und SAPOSHNIKOW. JÄPPELT [20] berichtete vor einigen Jahren von seinen Versuchen zur Mischverkokung von Braun- und Steinkohle in Jugoslawien. Einer Koksofenbatterie mit Stampfbetrieb ist eine Anlage zur kurzzeitigen Vorheizung der feingemahlene Kohle mittels Heizgasen vorgeschaltet.

SAPOSHNIKOW erhitzt die feingemahlene Kohle in zwei bis vier Sekunden bis unter den Zersetzungspunkt, bei Kohlen mit überschüssigem Backvermögen über die Hauptentgasung hinaus und formt unter geringem Drücken. Die Preßlinge behalten bei einer Mitteltemperaturverkokung ihre Trommelfestigkeit von über 90 %. Mit diesem Verfahren werden die Grenzen der Methoden der Kokerei alten Stils endgültig durchbrochen.

In Anwendung der Erkenntnisse der modernen Wissenschaft beginnt damit die Technik neue Wege zu gehen, um in voller Ausnutzung der gegebenen Rohstoffe das Bestmögliche zu erreichen.

Literatur

- [1] International Classification of hard coals by Type. Genf 1956.
- [2] GRUSON, G.: Zur Klassifikation der Steinkohle. Bergbautechnik 6 (1956) S. 534–543 und 592–595.
- [3] Dok.: ECE, Coal, UWP 59.
- [4] Kalender für das Gas- und Wasserfach, Bd. II, S. 576.
- [5] FRIEMELT, E.: Beitrag zur Kennzeichnung der Festigkeitseigenschaften von Koks. Brennstoffchemie 37 (1956) S. 292–301.
- [6] Zusammenfassende Darstellungen: W. MANTEL in GROSSKINSKY, Handbuch der Kokereikunde, Düsseldorf 1955.
ROGA: Steinkohle, Veredlung und Nutzung. Stalinograd 1954.
- [7] ROSSOW, O.: Einfluß des benzoldrucklöslichen Bitumens auf das Verkokungs- und Entgasungsverhalten von Steinkohlen. Braunkohlenarchiv (1936) Heft 46.
- [8] SAPOSHNIKOW: Herstellung von Hochofenkoks aus Gaskohlen und schwachbackenden Kohlen. Vortrag Stalino 1955.
Vergl. dazu GROSSKINSKY: Struktur der Steinkohlen und Steinkohlenkokse. Forschungsberichte Nr. 25 (1953).
BOYER: Die mechanischen Vorgänge bei der Verkokung. Brennstoffchemie 37 (1956) S. 226–232.
PATTEISKY: Untersuchungen über die Kokungseigenschaften der Streifenarten... Brennstoffchemie 37 (1956) S. 277.

- [9] NADZIAKEWICZ und PAMPUCH: Zusammenhang zwischen der Dicke der plastischen Kohlschicht und der Zersetzungswärme der Kohle. Katowice 1955, Prace GJG.
NADZIAKEWICZ: Problematik des Verkokungsprozesses. Prace GJG, Nr. 162, Stalino-
grad 1954.
- [10] ECHTERHOFF: Neue Methoden zur Beurteilung der Verkokbarkeit der Kohlen. Erdöl
und Kohle 8 (1955) S. 294.
- [11] BOYER, LADAM et Soulé, La fissuration du coke. Rev. Ind. Min. 34 (1953) S. 592-616.
- [12] AGROSKIN, GRIJORIEFF und Mitarbeiter: Über die Zunahme des Schüttgewichtes der
Kohlen durch Zugabe kleiner Mengen Kohlenwasserstoffe. Moskau - Leningrad 1947.
ref. Engshuber, Bergakademie 7 (1955) S. 330-338.
- [13] BURSTLEIN: Neue Fortschritte in der petrographischen und selektiven Vorbereitung von
Kohlen zur Verkokung. Mines (1955) Heft 5.
BURSTLEIN: Kokskohle, Mängel oder Überfluß. Revue de l'industrie mineral 1955, ref.
Engshuber, Energietechnik 6 (1956) S. 556.
- [14] LUDEWIG: Bestimmung des Ausgarungsgrades von Hochtemperaturkoks. GWF 76 (1933)
S. 733, 921.
- [15] STUMPE: Güteverbesserung des oberschlesischen Hochofenkokes. Stahl und Eisen 62
(1942) S. 705-713.
- [16] SCHÄFER, H.-G.: Beiträge zur Kenntnis des Steinkohlenteerpeches. Freib. Forsch.-H.
A 51 (1957) S. 35-66.
- [17] RUSCHMANN: Krackung von Kohlenwasserstoffen im Koksofen, Glückauf 88 (1952)
S. 358-363.
- [18] WILSON, P. J., und WELLS, J. H.: Charbon, Coke et Sous-Produits. Paris et Liège.
Librairie polytechnique Ch. Beranger 1953.
- [19] Literatur bei NADZIEKEWICZ und ROGA: Probleme der Herstellung von Hüttenkoks aus
schwach und nicht kokenden Kohlen. Prace GJG Nr. 172, Katowice 1954.
- [20] JÄPPELT, A.: Die Erzeugung von Hochtemperaturkoks aus Braunkohle unter Zusatz von
Steinkohle. Freib. Forsch.-H. A 24 (1953) S. 7-23.

Diskussion

Dipl.-Ing. RÖPER, Berlin:

Ich möchte Herrn Prof. Gruson für seine Ausführungen besonders deshalb danken, weil sie einmal einen kleinen Querschnitt gegeben haben über seine Arbeiten, die bisher im Versuchsgaswerk gelaufen sind und zur Zeit noch laufen. Wir können uns nunmehr einige Hoffnungen machen, daß wir in Kürze sehr konkrete Dinge über diese Arbeiten erfahren. Es ist verständlich, daß man von noch nicht abgeschlossenen Arbeiten Teilergebnisse veröffentlicht. Wir haben aus den Ausführungen von Herrn Prof. Gruson eine Reihe von Dingen ersehen, auf die man in der nächsten Zeit besonderes Augenmerk richten muß. Insbesondere möchte ich dabei an die selektive Aufbereitung der Kohle erinnern. Wahrscheinlich wird eines Tages der technischen Vorbehandlung der Kohle nach der Saposhnikow-Methode besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden sein.

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

REIHE A BERGBAU, AUFBEREITUNG UND VERWERTUNG BERGBAULICHER ROHSTOFFE

**A 48 BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK**

1. Wissenschaftliche Tagung, 3. und 4. November 1955 in Leipzig

Format 17 × 24 cm – 160 Seiten – 67 Bilder – 4 Tabellen – DM 12,50
Erschienen Juli 1956

BILKENROTH: Über den Einfluß einiger naturgebundener Bestandteile der Rohbraunkohle auf die Qualität ihrer Veredlungsprodukte – RADEMACHER: Entwicklung der Verfahrenstechnik der Braunkohlenbriketterzeugung unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung von Einsatzbriketts für die Braunkohlenkokereien – RAMMLER / BILKENROTH: Aufgaben der Braunkohlenveredlung – BECHER: Aufgaben der Energiewirtschaft auf dem Gebiete der Gasanwendung – STIMMEL: Einsatz fester und gasförmiger Brennstoffe für die Energieerzeugung – RADEMACHER / FRANZ: Berichte über die Tätigkeit der Gesellschaft und der Arbeitsausschüsse.

**A 49 BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK**

1. Brikettiertechnisches Kolloquium, 25. und 26. November 1955 in Freiberg

Format 17 × 24 cm – 172 Seiten – 87 Bilder – 21 Tabellen – DM 12,50
Erschienen Juli 1956

RADEMACHER: Einige Studien zur Frage der Arbeitsproduktivität und der Betriebskosten in Braunkohlenbrikettfabriken – RAMMLER / BAUNACK: Faktoren der Rolligkeit der Braunkohle und ihr Einfluß auf die Trocknerfüllung – MAYER: Betriebssicherheit und Entstaubungsanlagen in den Brikettfabriken, von der Praxis aus gesehen – RAMMLER / GLÖCKNER: Untersuchungen an Kühltrommeln in Brikettfabriken – RAMMLER / BAUNACK: Fragen der Brikettbildung auf Grund von Untersuchungen mit der hydraulischen Presse – RIESCHEL: Untersuchungen an Betriebspressen zur Feinkornbrikettierung.

**A 54 BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK**

1. Tiefbautechnisches Kolloquium, 27. bis 28. April 1956 in Freiberg

Format 17 × 24 cm – 184 Seiten – 128 Bilder – DM 12,-
Erschienen April 1957

EILHAUER: Einsatz und Betriebserfahrungen mit der Kombi „Donbaß“ im sächsischen Steinkohlenbergbau – MAUERSBERGER: Versuche zur Mechanisierung der Kohlegewinnung im Oelsnitzer Steinkohlenbergbau – SPACKELER: Die Mechanisierung der Strebarbeit im Steinkohlenbergbau des Auslandes – KRÜGER: Technologische und ökonomische Ergebnisse der Braunkohlenmechanisierung im Kurzstrebbruchbau und Streckenvortrieb – TEUFER: Bericht über Versuche mit dem Abbauschild – NEUBERT / SCHARM: Markscheiderische Beobachtungsergebnisse von Gebirgsbewegungen im Braunkohlentiefbau.

**A 65 BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK**

Die Brennstofftechnik im 2. Fünfjahrplan

II: Wissenschaftliche Tagung, 27. bis 29. September 1956 in Leipzig

Format 17 × 24 cm – 184 Seiten – 67 Bilder – 13 Tabellen – DM 10,-
Erschienen Juni 1957

HOFMANN: Über die Entwicklung des Energiebedarfs (Auszug) – FLEISCHER: Perspektiven der technischen und wirtschaftlichen Entwicklung der Braunkohlentagebaue in der DDR – TEUFER: Probleme des Braunkohlentiefbaues in der DDR – RIEDEL: Über die Stellung der technischen Braunkohlengase in der Energiebilanz und die Entwicklungstendenzen der Gastechnik – BOIE: Entwicklungstendenzen der Braunkohlenkraftwerke – FEIST: Grundsätzliches zur Mechanisierung und Automatisierung in kohleverarbeitenden Großbetrieben.

**A 67 BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK**

Arbeitsausschuß Brikettierung, Sitzung am 29. Juni 1956 in Leipzig

Format 17 × 24 cm – 44 Seiten – 11 Bilder – 5 Tabellen – DM 4,60
Erschienen Juni 1957

HOLLWEG: Die Arbeitsproduktivität der Brikettfabriken des Reviers Halle im Jahre 1955 – HERRMANN: Zur Entwicklung der spezifischen Kennziffern in unseren Brikettfabriken.

AKADEMIE-VERLAG – BERLIN

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

REIHE A BERGBAU, AUFBEREITUNG UND VERWERTUNG BERGBAULICHER ROHSTOFFE

A 50 BRIKETTIERUNG – TECHNISCHE BRENNSTOFFVERWERTUNG

Format 17 × 24 cm – 144 Seiten – 75 Bilder – 12 Tabellen – DM 12,50
Erschienen August 1956

RAMMLER: Zur Entwicklung der Oberflächenberechnung von RRS-Verteilungen – RAMMLER / BAUNACK: Trommeltrocknung Niederlausitzer Kohle auf extrem niedrige Wassergehalte – RIESCHEL / KNAUTH: Der Einfluß des Pressentriebwerkes auf die Produktionsleistung, die Verdichtung und die Qualität der Briketts bei der Braunkohlenbrikettierung auf Strangpressen – BAUNACK / MICHEL: Nomogramm zur Ermittlung des spezifischen Wärmebedarfs von Röhrentrocknern – BAUNACK / RAMMLER: Über die spezifische Verdampfungsleistung von Röhrentrocknern.

A 51 BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

Kolloquium Chemie der Kohle, 23. und 24. März 1956 in Freiberg

Format 17 × 24 cm – 128 Seiten – 44 Bilder – 31 Tabellen – DM 10,50
Erschienen Oktober 1956

KAUFMANN: Die Oktanzahl von Vergaserkraftstoffen und Wege zu deren Verbesserung – SCHÄFER: Beiträge zur Kenntnis des Steinkohlenteerpeches – CHRIST: Phenole im Trinkwasser und ihre Beseitigung – BEMMANN: Über die Entölung von Phenolvanextrakten – DIERICHS / PREU: Kritische Betrachtungen zum Cumolverfahren.

A 52 BRIKETTIERUNG – TECHNISCHE BRENNSTOFFVERWERTUNG

Format 17 × 24 cm – 96 Seiten – 64 Bilder – 18 Tabellen – DM 8,50
Erschienen August 1956

RAMMLER / KRUG / MAYER / HENNEBERG: Spaltfestigkeit von Braunkohlenbriketts – RAMMLER / BAUNACK: Neuere Untersuchungen über die Sturzfestigkeit von Braunkohlenbriketts – RAMMLER / KUBASCH: Mitteilungen über die Anwendbarkeit des RRB-Körnungsnetzes und der RRS-Formel auf Erzeugnisse der Windsichtung – BAUNACK / RAMMLER: Einige Bemerkungen über Veränderungen der Braunkohle bei der Trocknung – RAMMLER / BAUNACK: Vom Einfluß der Trocknungsbedingungen auf die Brikettierbarkeit der Kohle.

A 53 BERGBAU

GERHARD OTTO: Untersuchungen zur Verbesserung der elektrischen Zündung durch Minderung der Versagerhäufigkeit, insbesondere im Kalibergbau, und Einführung der Millisekundenzündung

Format 17 × 24 cm – 160 Seiten – 155 Bilder – 15 Tabellen – DM 13,–
Erschienen Dezember 1956

Die praktische Durchführung der elektrischen Zündung wird in einigen Kaligruben untersucht. Um Vergleichsmöglichkeiten für den Nachweis von Vergaserursachen zu erhalten, erfolgt die Prüfung der verwendeten Brückenglühzünder A. Dabei werden besonders die Eigenschaften der 220-V-Netzspannung für die Zündung von Sprengschüssen berücksichtigt. Aus dem Vergleich der Untersuchungsergebnisse lassen sich Folgerungen für die Erhöhung der Zündsicherheit ableiten. Versuchsreihen zur Einführung der Millisekundenzündung geben Hinweise zur günstigsten Anwendung. Insbesondere wird die Einsatzmöglichkeit von Millisekundenzündgeräten geprüft. Durchgeführte Erschütterungsmessungen klären das Erschütterungsverhalten beim MS-Schießen in kurzen Entfernungen vom Schußort. Dabei wird gleichzeitig die Ausbreitung der Erschütterungsintensität um gestreckte bergmännische Sprengladungen untersucht.

A 55 BERGBAU

Vorträge des VIII. Berg- und Hüttenmännischen Tages, 24. bis 26. Mai 1956 in Freiberg

Format 17 × 24 cm – 144 Seiten – 78 Bilder – 5 Tabellen – DM 11,–
Erschienen Dezember 1956

EBERT: Die durch das Volkseigentum an den Mineralien und Bergbaubetrieben hervorgerufenen Änderungen des Bergrechtes – LIEBOLD: Der aktivierte Kohlehobel – HOCHSTETTER: Ausbauforderungen im Kohlenstreb – DIETZE: Anwendbarkeit des Strebbaues mit geraden Stößen und Entwicklungstendenzen bei der Mechanisierung im Streb im Mansfelder Kupferschieferbergbau – HALBICH: Entwicklung des Streckenvortriebes im Freiburger Erzbergbau – HÖFER: Betrachtungen über das drehende Bohren in Salzgesteinen – OTTO: Untersuchungen über die Frage, ob die Wechselstromzündung gegenüber der Gleichstrom- oder Zündmaschinenzündung in allen Fällen mit größerer Versagergefahr verbunden ist.

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

✓
Günter Seidler
Buchbinderei
Freiberg / Sa.
Weissenhausstr. 9

Bücherei
Bergakademie
Freiberg

