

FREIBERGER  
FORSCHUNGSHEFTE

**A 217**

**BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT  
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK**

**Sitzung des Arbeitsausschusses  
„Steinkohlenentgasung“**

**16. 9. 1960 in Freiberg/Sa.**

GRUSON: Heutige Aufgaben der Steinkohlenkokserzeugung —  
REINHARDT: Probleme des organischen Gasschwefels — FRANIK:  
Überlegungen zur Technologie und Wirtschaftlichkeit der Auf-  
bereitungsverfahren für Druckvergasungsgas



FFH  
A 217  
b

KADEMIE-VERLAG BERLIN

1961



XVI 1142 A217  
b

Bücherei  
Bergakademie  
Freiberg i. Sa.

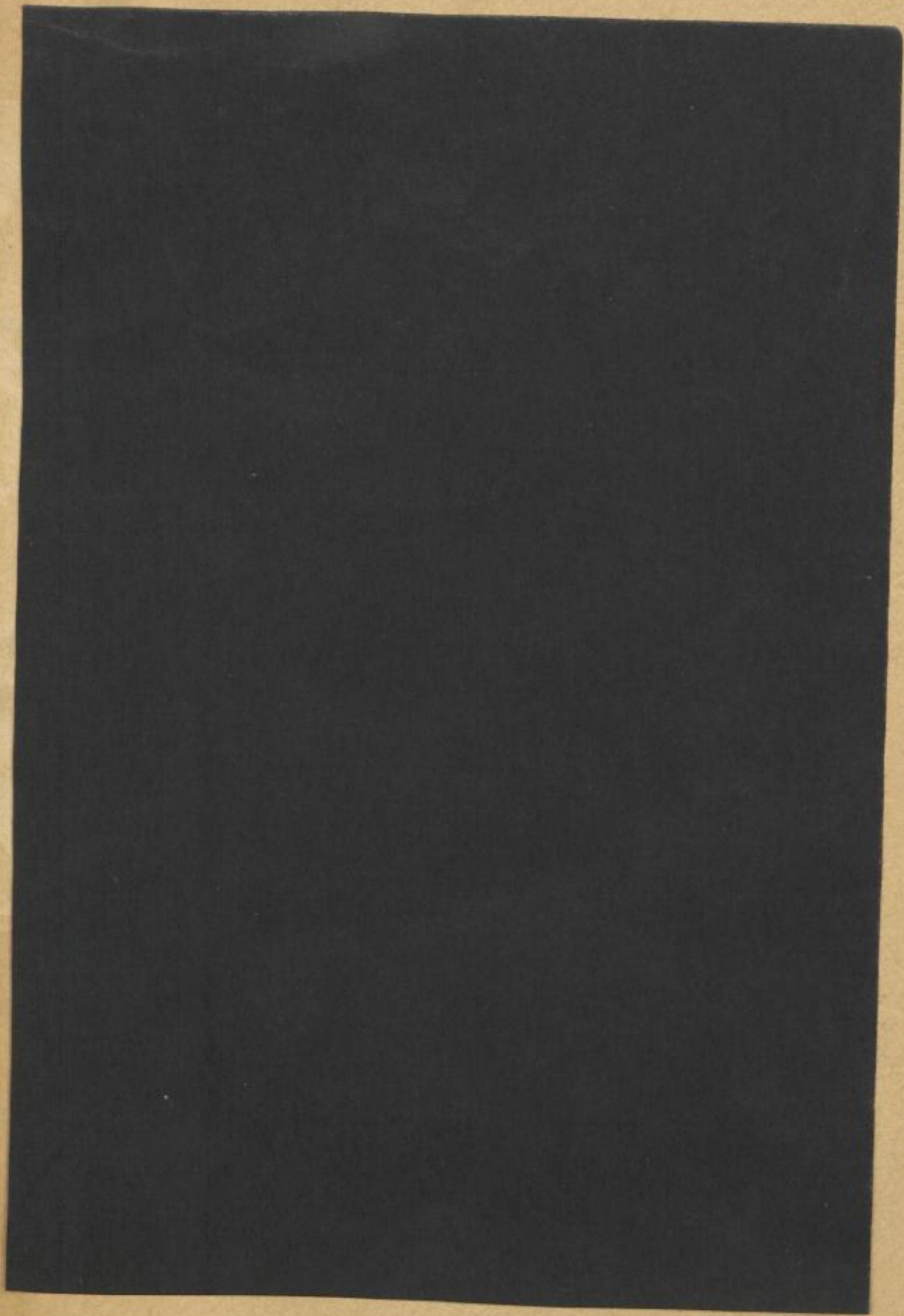




TU BERGAKADEMIE FREIBERG



XVI 1142 . A217B









FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

A 217







# FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

A 217

BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT  
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

## Sitzung des Arbeitsausschusses „Steinkohlenentgasung“

16. 9. 1960 in Freiberg/Sa.

GRUSON: Heutige Aufgaben der Steinkohlenkokserzeugung —  
REINHARDT: Probleme des organischen Gasschwefels — FRANIK:  
Überlegungen zur Technologie und Wirtschaftlichkeit der Aufbe-  
reitungsverfahren für Druckvergasungsgas



A k a d e m i e - V e r l a g . B e r l i n

Freib. Forsch.-H.

A 217

S. 1—67

17 Bilder

26 Tabellen

Berlin, November 1961



INHALT

GEORG GRUSON

Heutige Aufgaben der Steinkohlenkokserzeugung . . . . . 7

KURT REINHARDT

Probleme des organischen Gasschwefels . . . . . 23

HELMUT FRANIK

Überlegungen zur Technologie und Wirtschaftlichkeit der Aufberei-  
tungsverfahren für Druckvergasungsgas . . . . . 47



M 1142 (a27) b

0

Das Manuskript wurde in der Redaktion am 7. 4. 61  
zum Druck eingereicht

„Freiberger Forschungshefte“, Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften. Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. habil. O. Oelsner. — Chefredakteur: Dipl.-Ing. M. Wolf, Freiberg, Klubhaus der Bergakademie, Aug.-Bebel-Str. 5 (Fernruf 2497, Telex 0578535). — Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin W 8, Leipziger Str. 3—4 (Fernruf 220441, Telex 011773), 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: 7,50 DM. Bestell-Nr. 2062/A 217. Vertrieb: In der Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel; in Westdeutschland durch den Buchhandel (Auslieferung KUNST UND WISSEN, Erich Bieber, Stuttgart S, Wilhelmstr. 4—6); im gesamten Ausland durch eine Importbuchhandlung, den Deutschen Buch-Export und -Import, GmbH, Leipzig C 1, Postschließfach 276, oder den Verlag. — Gesamtherstellung: VEB Druckerei „Thomas Müntzer“ Bad Langensalza. — Lizenz-Nr. 202 · 100/613/61. — Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten. ES 20 M 4

(62.014; 5,25 Red.)





## BEGRÜSSUNG

Prof. Dr.-Ing. GRUSON, Freiberg (Sa.):

Meine Damen und Herren, ich darf meiner großen Freude Ausdruck geben, Sie heute wieder in Freiberg begrüßen zu dürfen. Es hat aus verschiedenen Gründen eine Weile gedauert, bis wir wieder im größeren Kreis zusammengekommen sind. Ich möchte aber meinen, daß unsere Tagung heute ein Anfang sein soll, die Zusammenarbeit im Fach enger zu gestalten, um die schweren Aufgaben, die auf uns zukommen, gemeinsam besser lösen zu können. Wir haben gerne die Gastfreundschaft des Instituts für Tagebaukunde in Anspruch genommen und sind Herrn Prof. Dr. HÄRTIG dafür dankbar.

Ich freue mich ganz besonders, daß die Zahl der Teilnehmer so groß ist. Wir können somit unsere Probleme im großen Kreis diskutieren. Ich hoffe auf eine sehr intensive und lebhaftige Diskussion.



BERECHNUNG

222

Für die folgenden Berechnungen sind die folgenden  
Werte zu setzen:  $\alpha = 10^\circ$ ,  $\beta = 20^\circ$ ,  $\gamma = 30^\circ$ ,  
 $\delta = 40^\circ$ ,  $\epsilon = 50^\circ$ ,  $\zeta = 60^\circ$ ,  $\eta = 70^\circ$ ,  
 $\theta = 80^\circ$ ,  $\iota = 90^\circ$ ,  $\kappa = 100^\circ$ ,  $\lambda = 110^\circ$ ,  
 $\mu = 120^\circ$ ,  $\nu = 130^\circ$ ,  $\xi = 140^\circ$ ,  $\omicron = 150^\circ$ ,  
 $\pi = 160^\circ$ ,  $\rho = 170^\circ$ ,  $\sigma = 180^\circ$ ,  
 $\tau = 190^\circ$ ,  $\upsilon = 200^\circ$ ,  $\phi = 210^\circ$ ,  
 $\chi = 220^\circ$ ,  $\psi = 230^\circ$ ,  $\omega = 240^\circ$ ,  
 $\vartheta = 250^\circ$ ,  $\vartheta = 260^\circ$ ,  $\vartheta = 270^\circ$ ,  
 $\vartheta = 280^\circ$ ,  $\vartheta = 290^\circ$ ,  $\vartheta = 300^\circ$ ,  
 $\vartheta = 310^\circ$ ,  $\vartheta = 320^\circ$ ,  $\vartheta = 330^\circ$ ,  
 $\vartheta = 340^\circ$ ,  $\vartheta = 350^\circ$ ,  $\vartheta = 360^\circ$ .



## Heutige Aufgaben der Steinkohlenkokserzeugung

Von GEORG GRUSON, Freiberg

### EINLEITUNG

Die Diskussion über Weiterbestehen oder Nichtweiterbestehen unserer Gaswerke ist schon unter dem Gesichtspunkt der Werbung und Erhaltung tüchtiger Mitarbeiter und der Notwendigkeit, ihnen reizvolle Aufgaben zu stellen, zu einer akuten Lebensfrage geworden.

Die Problematik, auf eine einfache Formel gebracht, lautet: Welche Schritte müssen getan werden, um die Lücken in der Energiebilanz der kommenden Jahre auszugleichen, wie können wir optimal unsere Steinkohlenschätze verwerten, hat es Sinn, unter den jetzigen Bedingungen Steinkohlenkoks schlechter Qualität zu erzeugen? Wohl sind wir im Gefüge unserer Planung vor Überraschungen sicher, wohl sehen wir die große Zukunft des Faches in der Verwertung der Braunkohle, die bei uns konkurrenzlos billig gewonnen werden kann, und des Braunkohlengases. Wir dürfen aber nicht den sicheren Blick verlieren. Wir erkennen heute bereits die Notwendigkeit der Erhaltung der Steinkohlenveredlungsanlagen.

Wenn wir Koks erzeugen, ist zu entscheiden, welche Qualität erzeugt werden kann, und inwieweit er dann voll einsatzfähig und im kommenden Konkurrenzkampf dem Erdgas und dem Öl ebenbürtig ist, anders gesagt, es ist volkswirtschaftlich nicht sinnvoll, kostbares Gas für Verwendungszwecke einzusetzen, die vielleicht besser den festen Brennstoffen vorbehalten blieben, es sei denn, es entstehen dem Betrieb besondere Vorteile aus der Gasanwendung.

Über die Vorteile genauer Dosierung, Regelbarkeit und größter Sauberkeit beim Edelenergieverbrauch braucht heute nicht mehr gesprochen zu werden. Zusätzlich tritt für die Allgemeinheit zu diesen innerbetrieblichen Vorteilen die Aufgabe, alles zur Schonung unserer wichtigsten Rohstoffe — nämlich Wasser und Luft — beizutragen, was beigetragen werden kann.

In den Städten unserer Zukunft soll die Luft von Staub und schwefliger Säure soweit wie möglich frei sein. In den Abgasen gasbeheizter Feuerstätten wird nur  $\frac{1}{100}$  des in den Abgasen ölbefeuerteter Öfen enthaltenen  $\text{SO}_2$  gefunden. Der Sauerstoffbedarf zur Regeneration unserer Abwässer hat das Maß des erträglichen schon lange überschritten. Hier muß auch von unserer Seite noch sehr viel geschehen.

Es lassen sich heute nicht alle Fragen eindeutig beantworten. Ich halte es aber für erforderlich, darüber zu sprechen.



Wenn ich mich auch im folgenden auf die Koksfragen konzentrieren will, gestatten sie mir bitte anfangs einen Blick über die Grenzen, um das Herandrängen von Erdöl und Erdgas entsprechend charakterisieren zu können.

Zur Frage der Koksqualität stehen wir vor der Aufgabe, die immensen Verluste zu senken, die unserer Volkswirtschaft durch schlechte Qualität entstehen. In diesem Zusammenhang ist einiges über Aufbau und Zweck der neuen TGL „Steinkohlenkoks“ zu sagen. Zu der Frage der Koksverwendung gehört das Problem der Zentralheizungsbrennstoffe.

Schließlich wird auf die Möglichkeit und die Notwendigkeit hingewiesen, die Technologie der Verkokung weiterzuentwickeln. Nach Erwähnung einiger Arbeitsergebnisse wird zum Schluß auf die Problematik bei der Verwendung der Zwickauer Kohlen eingegangen.

### DIE VERSORGUNGS-LAGE

Die Gesamtenergiedarbietung der Welt ist von 1953 bis 1959 um ca. 40% gestiegen. Dabei dürften Erdöl und Erdgas jetzt etwa zur Hälfte zur Deckung des Energiebedarfs beitragen. Die Steinkohlenförderung der Welt beträgt fast zwei Milliarden t jährlich, die Erdölförderung ca. eine Milliarde t. Die Steinkohlenförderung nahm von 1953 bis 1959 um ca. 300—350 Mill. t zu. Das entspricht fast dem stürmischen Aufschwung der Wirtschaft in der VR China, das seine Förderung verdreifachte [1]. Im sozialistischen Lager ist außerdem die Steinkohlenproduktion von 1956 ab um rd. 15% gestiegen. In Nordamerika sank sie um 20%, im kapitalistischen Westen Europas um ca. 5% [2] — unterschiedlich für die einzelnen Länder, England —10, Belgien —20 und Italien —30%. Die Erdölproduktion ist nahezu in allen Fördergebieten in gleicher Weise gestiegen. Ihre Aufarbeitung ist eine Frage der bereitstehenden Raffineriekapazität. Die Qualität der Öle ist unterschiedlich. Der hohe Schwefelgehalt von 2—3% in den Heizölen führte im Bereich von 150 bis 200 °C oft zu sehr erheblichen Korrosionen. In den höheren Bereichen der Flammentemperatur ab 700 °C kann das im Öle enthaltene Vanadium zu schweren Schäden führen. Man hat also auch hier gewisse Probleme zu meistern.

Zunächst interessiert uns die Entwicklung des Anteils an Erdöl und Erdgas als Einsatzstoffe zur Gaserzeugung in Westdeutschland, wobei auch die Kokereien nicht unbeteiligt sind [3] [4].

Die Gesamtmengen an Öl und Flüssiggas in Höhe von knapp 100 000 t/a und 250 000 t/a Erd- und Raffineriegas sind nur kleine Posten in der Gesamtbilanz von 30 Mill. t Inlandsverbrauch 1959 und 42 Mill. t 1965 (Tabelle 1—3).

Aus Tabelle 4 entnehmen wir die Aufteilung der flüssigen Produkte der gesamten Erdölverarbeitung im genannten Bereich über die kommende Periode und die Tatsache, daß der Heizölanteil von 10 auf 18,5 Mill. t steigen soll [4]. Vorbereitung und Auswirkung dieser Entwicklung spiegeln sich in den Geräteverkaufszahlen wieder (Tabelle 5). Diese Zahlen sprechen für sich und dürften in ihrer absoluten Größe den Neid der Gaserzeuger erwecken [4].



Tabelle 1. Mineralölprodukte und Erdgas in der öffentlichen Gasversorgung Westdeutschlands (Ko = Kokereien, OGW = Ortsgaswerke) [4]

Jahr	Öl [1000 t]		Flüssiggas [1000 t]		Erdgas [Mill. m <sup>3</sup> ] <sup>2)</sup>		Raffi- neriegas [Mill. m <sup>3</sup> ] <sup>2)</sup>
	Ko	OGW	Ko	OGW	Ko	OGW	OGW
1953	11,3	4,8	0,03	0,7	—	—	—
1954	66,0	4,8	0,47	0,7	—	—	—
1955	68,4	11,0	0,35	1,2	—	—	—
1956	51,7	15,5	0,43	6,1	124	—	é—é
1957	20,5	13,1	0,41	8,3	111	14	—
1958	33,5	29,0	0,51	16,0	114	45	99
1959	39,5	29,0	1,63 <sup>1</sup>	23,0	127	97	122

<sup>1</sup> Erweiterter Erfassungsbereich.

<sup>2</sup> Umgerechnet auf 4300 kcal/m<sup>3</sup>.

Tabelle 2. Entwicklung des Verbrauchs der verschiedenen Energieformen (1950 = 100<sup>1</sup>) und ihre Bedeutung im Rahmen des Gesamtverbrauchs an Endenergie im OEEC-Bereich<sup>2</sup> [3]

Jahr	Stein- kohle	Stein- kohlen- briketts	Koks	Braun- kohle	Braun- kohlen- brikett	Er- zeugtes Gas und Natur- gas	Gicht- gas	Flüssige Brenn- stoffe	Elektri- zität	Insgesamt
1950	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	50,1	3,3	13,8	1,3	2,7	5,7	2,8	14,4	5,9	100%
1951	112,1	122,9	113,3	122,8	107,0	110,8	114,4	117,8	112,4	113,4
	49,5	3,6	13,8	1,4	2,6	5,5	2,8	15,0	5,9	100%
1952	103,7	124,4	118,9	108,3	111,5	119,5	127,1	125,9	123,5	112,7
	46,1	3,7	14,5	1,3	2,7	6,0	3,1	16,1	6,5	100%
1953	98,8	116,8	115,1	93,3	114,0	124,2	116,6	139,9	126,5	115,5
	44,4	3,5	14,3	1,1	2,8	6,3	2,9	18,0	6,7	100%
1954	99,2	122,1	121,2	102,2	122,9	133,1	124,9	160,3	138,5	117,4
	42,4	3,4	14,3	1,1	2,9	6,4	2,9	19,6	7,0	100%
1955	101,4	130,5	131,9	111,1	129,9	144,6	149,2	184,9	151,7	126,3
	40,2	3,4	14,9	1,2	2,8	6,5	3,2	21,1	7,1	100%
1956	100,2	148,9	138,6	116,7	128,7	155,9	154,7	214,8	164,3	133,1
	37,7	3,7	14,4	1,2	2,7	6,6	3,2	23,2	7,3	100%
1957	95,5	153,4	136,1	116,7	129,9	159,1	158,6	217,8	175,6	132
	36,3	3,7	14,3	1,2	2,7	6,8	3,3	23,8	7,9	100%
1958	85,6	127,5	125,1	113,3	135,7	160,8	152,8	256,0	186,3	133,7
	32,8	3,3	13,2	1,2	2,9	6,9	3,2	28,1	8,4	100%

<sup>1</sup> Die erste Zeile für jedes Jahr enthält den Index des Endverbrauchs für jede Form von Energie auf der Basis 1950 = 100.

<sup>2</sup> Die zweite Zeile zeigt den prozentualen Anteil jeder Energieform am gesamten Endverbrauch von Energie für die einzelnen Jahre an.



Tabelle 3. Aufgliederung des Endenergieverbrauchs nach Verwendungszwecken ( $10^{13}$  kcal) [3]

Jahr 1957	Antriebskraft		Thermische Energie		Chemischer Grundstoff		Insgesamt	
Elektrizität	119 (16%)	40%	132 (5%)	44%	77 (17%)	16%	298 (8%)	100%
Flüssige Brennstoffe	369 (50%)	43%	496 (19%)	57%			865 (24%)	100%
Gas	—		341 (13%)	92%	28 <sup>1</sup> (10%)	8%	369 (10%)	100%
Feste Brennstoffe	250 (34%)	12%	1663 <sup>2</sup> (63%)	79%	200 <sup>3</sup> (73%)	9%	2113 (58%)	100%
Insgesamt	738 (100%)	20%	2629 (100%)	72%	275 (100%)	8%	3642 (100%)	100%

<sup>1</sup> Gesamtverbrauch des Sektors „Chemie“: hiervon entfällt ein Teil noch auf thermische Verwendung.

<sup>2</sup> Diese Zahl enthält nicht den Koksverbrauch der Hochöfen.

<sup>3</sup> Chemische Verwendung von Koks in den Hochöfen.

Tabelle 4. Neue Schätzung des Mineralölverbrauchs (in 1000 t) [4]

Produkt	1959	1960	1961	1962	1963	1964	1965
Ottokraftstoff	4 641	5 400	6 000	6 500	7 000	7 500	8 000
Flugbenzin	102	100	95	90	85	80	75
Spezialbenzin	69	71	73	75	77	79	81
Testbenzin	117	125	130	135	140	145	150
Flugt./Kraftst.	47	120	180	220	240	260	280
Dieselmotoren	4 302	4 600	4 800	5 000	5 200	5 400	5 600
Schmierstoffe <sup>1</sup>	612	640	670	700	725	750	775
Heizöl	10 059	12 500	14 200	15 600	16 600	17 600	18 500
<i>davon leicht</i>	4 181	5 700	6 700	7 500	8 000	8 500	9 000
<i>davon mittel</i>	489	500	500	500	500	500	500
<i>davon schwer</i>	5 389	6 300	7 000	7 600	8 100	8 600	9 000
Paraff., Vasel.	55	57	59	61	63	65	67

Tabelle 5. Umsatz an Heiz- und Kochgeräten in Westdeutschland [4]

Jahr	Kohleöfen	Ölöfen	Kohleherde	Gasherde	Elektroherde
1959	1 013 916	270 494	536 357	307 521	298 370
1958	892 835	454 285	524 751	327 484	346 777



Das Gesamtbild rundet sich mit der Angabe, daß der spezifische Energieverbrauch 1958 um ca. 30% auf 69,54% des Verbrauchs von 1950 zurückging (ohne Kohlenbergbau, Bauwirtschaft und öffentliche Energieversorgungsunternehmen). Setzen wir diese 30% = 100, dann entfallen über 50% auf Rationalisierungsmaßnahmen, 30% auf Veränderung der industriellen Produktionsstruktur und der Rest auf die Auswirkung des Übergangs auf einen anderen Energieträger. Die chemische Industrie hatte dabei einen Rückgang um ca. 40% und die feinkeramische um über 40% zu verzeichnen. Auf die sonstigen Auswirkungen der Umstellungen — Verbesserung der Qualität und der Gleichmäßigkeit der Produkte — wird nicht eingegangen [4].

Wir müssen uns dabei vor Augen halten, daß der Gesamtenergieverbrauch in dem vorhin genannten Tempo steigt und daß durch diese kleine Notiz gewaltige Reserven zum Vorschein kommen, die beim Übergang zur „neuen Technik“ genutzt wurden.

Trotzdem ist von Interesse, daß in der Chemie trotz der Verdoppelung der Erzeugung an organisch-chemischen Verbindungen von 450 000 auf 1 000 000 t/a der Anteil der festen Brennstoffe mit 60% in der Ursprungsbilanz erhalten geblieben ist, obwohl Erdöl und Erdgas als naturgegebene weit vorgebildete Rohstoffe erscheinen sollten. Jedoch haben die Koksgeneratoranlagen bei den bestehenden hohen Koks- und niedrigen Ölpreisen tüchtig zu kämpfen. Man kann schätzen, daß der Anteil der Petrochemikalien 10—15% des Gesamterstenergieverbrauchs der Bundesrepublik einnimmt. Der Kampf der Machtgruppen wird um die leicht zu steuernden Prozesse geführt und die gute Preise anlegenden Abnehmer.

Vergleichsweise sei erwähnt, daß der Anteil des Öles und Erdgases an der Gesamtbilanz in Holland von 1953 bis jetzt von 18 auf 34% gestiegen ist. Die gleiche Endzahl ist in der SU erreicht worden, stellt aber dann nach den Äußerungen führender Kollegen bei weitem noch nicht den Endwert dar (unter Beibehaltung und leichter Steigerung der Produktion an festen Brennstoffen). In den USA schwankt sie nun schon seit Jahren zwischen 60 und 70%. Werte in diesem Bereich sind in unserem Lande nicht zu erwarten, da unsere Braunkohle konkurrenzlos billig zu gewinnen ist [5].

Unklar bleibt dabei für uns die Erdgasdarbietung. Unsere bescheidenen Zahlen sind ihnen bekannt. Unsere Fachleute haben darüberhinaus große Hoffnungen. In Westdeutschland wurden 1959 387 Mill. Nm<sup>3</sup> Erdgas gefördert, die überwiegend von der Industrie aufgenommen wurden. Selbst München plant für die Zukunft nur die Aufspaltung von 250 000 Nm<sup>3</sup>/d und die Verheizung des Restes von 300 000 Nm<sup>3</sup>/d in Spezialkraftwerken. Österreich verbrauchte in der gleichen Zeit 879 Mill., Italien 5,7 Mrd. und Frankreich 2,1 Mrd. Nm<sup>3</sup>. Jedoch rechnet man in Westdeutschland nach Durchführung des sogenannten Bohrprogrammes A und B mit Tiefbohrungen auf 4 000—5 000 m mit wesentlich größeren Mengen. Ich glaube nicht, daß die geologischen Strukturen der DDR und Westdeutschlands so unterschiedlich sind, daß wir nicht auch guter Hoffnung sein können [6].

Bedeutungsvoll ist die Forderung, mit der Verkokung von Steinkohlen nicht aufzuhören, sondern sie nach Möglichkeit verstärkt fortzusetzen. Diese Forderung wird zum Teil von der Chemie erhoben, die an unserem Benzol und — wenn wir es gewinnen würden — an unserem Phenol interessiert ist. Beide Produkte sind für



unsere Kunststoffproduktion sehr notwendig. Hierfür importieren wir erhebliche Mengen dieser Rohstoffe, um genügend Vormaterial für unsere Fabriken zu haben. Ein wesentlicher Teilschritt auf dem Wege zum Weltstand ist die Bereitstellung genügender Mengen entsprechend reiner Aromaten. Die Hochtemperaturverkokung von Steinkohle ist der billigste und sicherste Lieferant.

Weiter ist heute bereits erkennbar, daß in wenigen Jahren unser Energiebedarf nicht mehr voll gedeckt werden kann. Es ist viel über das Problem des Ersatzes des Gases bei Stilllegung des größeren Teiles unserer Werke gesprochen worden.

Der Anteil des Gases am gesamten Energieausbringen eines Gaswerkes beträgt nur 20%. Die Steigerung der Werksleistung ist nur möglich und sinnvoll, wenn es gelingt, die Koksqualität entscheidend zu verbessern.

Es bedarf einer genaueren Überprüfung, welche Belastungen Gas- und Kokspreis durch die Abschreibung der längst abgeschriebenen Werke einerseits und der Neubauten andererseits erfahren und welche Kosten effektiv bei einer durchgreifenden Modernisierung entstehen.

Es geht aber nicht um mehr oder weniger fiktive Rechenwerte in unseren Überlegungen, sondern um die Frage, welche inneren Reserven wir zur besseren Erfüllung unserer Volkswirtschaftspläne frei machen können.

#### KOKSVERBRAUCH UND KOKSQUALITÄT

Wir hatten im April vergangenen Jahres auf einem Kolloquium einmal Bilanz zu ziehen versucht, welche Schäden unserer Wirtschaft durch die mangelnde Qualität des in unserer Industrie zum Verbrauch kommenden Koks aus Importen und eigener Erzeugung entstehen. Die Zahlen waren erschreckend hoch. Sie waren statistisch ungleich, da nur z. T. die Folgekosten einbezogen waren. Von der Gießereiseite wurden die größten Summen genannt. Sie entsprachen dem vollen Kokspreis. Hier dürften die Ausschußziffern einbegriffen sein. In den Hochöfen dürfte ein Mehrverbrauch von mindestens 10%, in Mansfeld von 8% entstehen. Das Leunawerk nannte Zahlen, aus denen sich ein effektiver Verlust von DM 1,50/t und eine Minderproduktion von rd. 100 DM/t errechnen lassen. Das Bunawerk nannte einen Strommehrbedarf von 40 MW.

Wir haben in langjähriger Arbeit versucht, in Anlehnung an die Normenwerke der Volksdemokratien, zugleich in Vorbereitung künftiger Verhandlungen, System in die zur Verteilung kommenden und angeforderten Koksqualitäten zu bringen. Die Verhandlungen waren außerordentlich kompliziert. Für die metallurgischen Betriebe galt es eine Grundlage zu finden, auf der — ausgehend von dem internationalen Stand der Technik — die bestehenden Betriebsverhältnisse beurteilt werden können, zumal der weitaus größte Teil des Kokses für diese Betriebe importiert wird. Das Ergebnis geht aus Tabelle 6 hervor.

Die Einteilung entspricht im wesentlichen der PN, die in den seinerzeitigen Warschauer Verhandlungen zum Abschluß gekommen waren.



Tabelle 6. Güte- und Lieferbedingungen für metallurgischen Koks in der DDR

Klasse	—	TGL 7711 Gießereischmelzkoks			TGL 7532 Hochofenkoks			
		I	II		I	II	III	IV
Trommelfestigkeit M40	%	> 80	74—80		> 80	70—80	65—70	60—65
Sorten	—	A	B	C				
Korngröße	mm	> 90	> 60	> 40	> 80	60—80	40—60	> 40 mit mindestens 40% > 60
Schwefel	%wf	< 1,2			> 1,2			
Wasser	%	< 6			> 6	> 6	> 8	> 10
Asche	%wf	< 12			> 12			

Als Hauptparameter gilt die Trommelfestigkeit. Dies ist insofern noch unbefriedigend, als wir heute erst eine eingehendere Deutung dieses Grundwertes anstreben und auch zum Teil schon erreicht haben. Über die weitreichende internationale Zusammenarbeit im Rahmen der ECE, der ISO und der Arbeitsgruppe Klassifikation der Kohlekommission des Rates für gegenseitige Wirtschaftshilfe wird zu einer späteren Gelegenheit ausführlich zu berichten sein.

Die Trommelfestigkeit nach DIN 51712 erfaßt zu komplex alle Eigenschaften einer Kokssorte. Sie ist für Koks aus extremen Mischungen nicht immer befriedigend, jedoch die einzige betrieblich leicht anwendbare Kontrollmethode.

Auf die Gießereikoksnorm möchte ich nicht weiter eingehen, der Bedarf unserer Gießereien wird gänzlich aus Importen gedeckt. Das Idealziel ist ein Mischkoks aus Fettkohlen, Elektrodenkoks und Pechen, für dessen Herstellung auch unter unseren Verhältnissen das Verfahren in den Grundzügen feststeht und sich in der Entwicklung befindet. Hier muß aber auch gießereiseitig noch sehr viel getan werden. Die übliche Kupolofenkonstruktion verzichtet auf jede Rückgewinnung der im Prozeß entstehenden Abhitze und der in den Abgasen gebundenen Wärme. Es arbeiten bei uns nur wenig Heißwindkupolöfen, in denen zur Erreichung maximaler Eisentemperaturen von 1430—1480 °C diese Spezialkokssorten nicht erforderlich sind.

Der Zusammenhang zwischen Koksverbrauch und Koksfestigkeit war vor einiger Zeit Gegenstand einer Arbeit des Hochofenchefs der Maxhütte, Dipl.-Ing. ZIMMER [7].



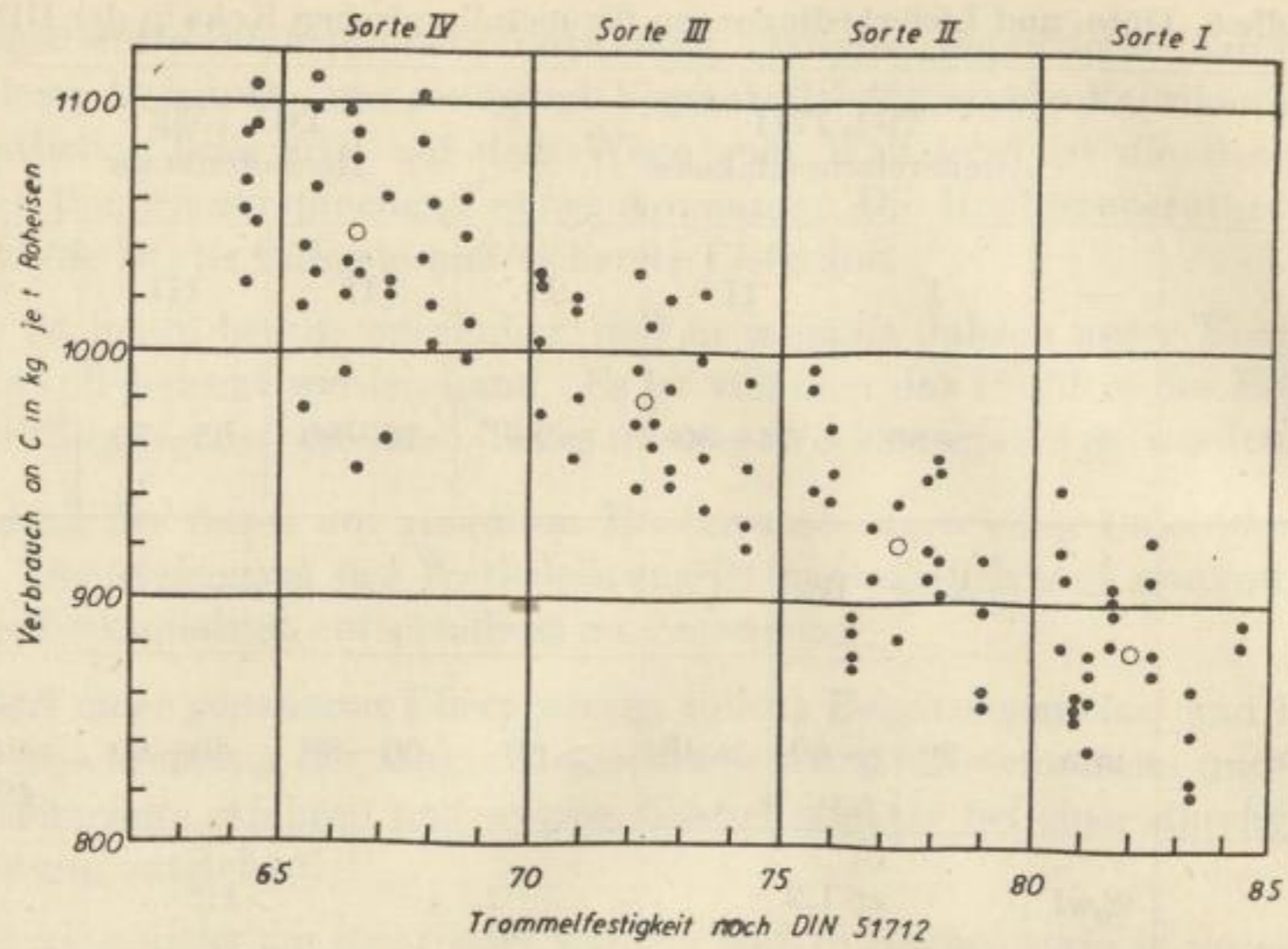


Bild 1. Abhängigkeit des Koksverbrauchs von der Trommelfestigkeit

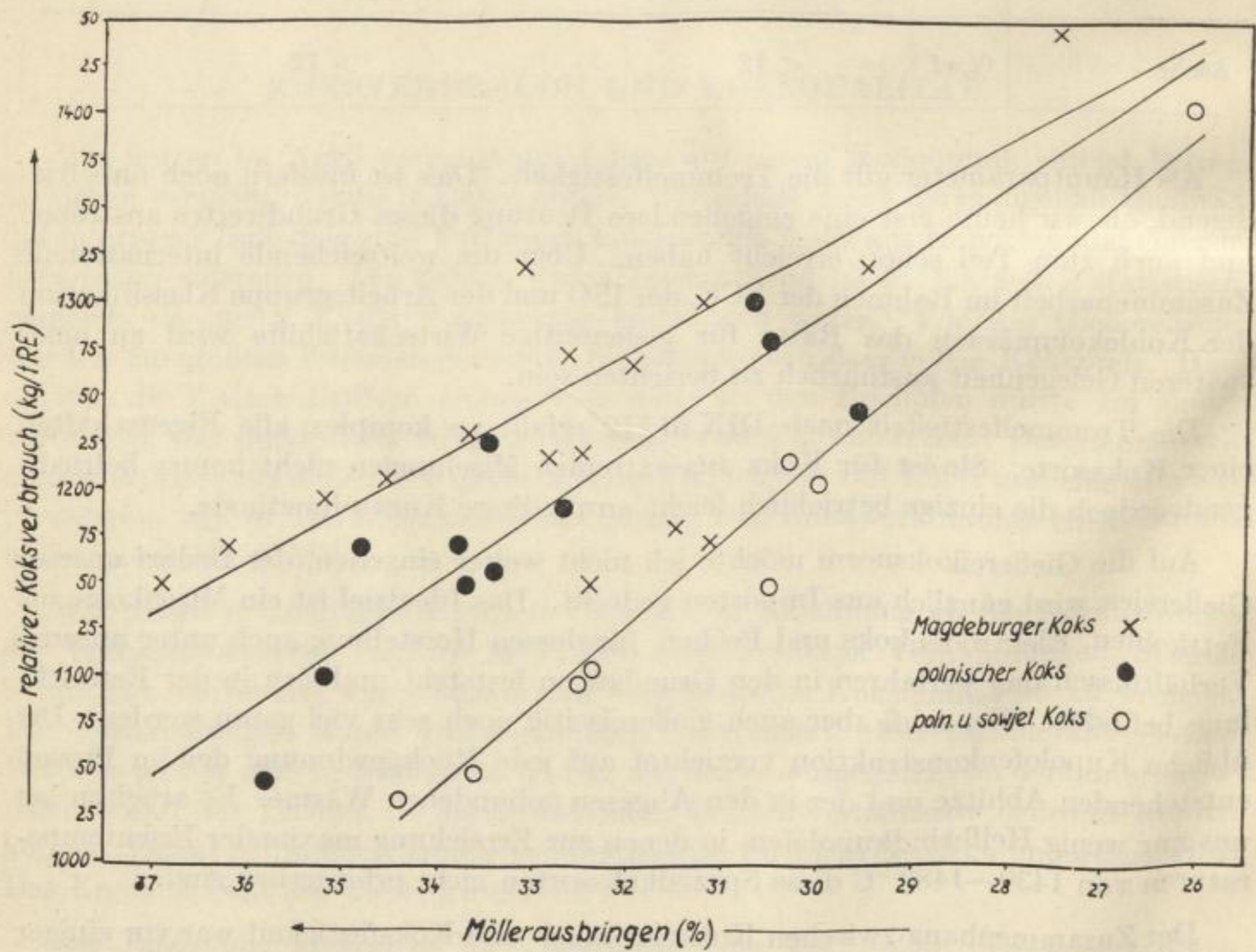


Bild 2. Abhängigkeit des relativen Koksverbrauchs vom Möllerausbringen



Der Zusammenhang zwischen der Trommelfestigkeit als Ausdruck der Koksart und dem Koksverbrauch geht aus Bild 1 hervor. Diese Kennwerte wurden auch im wesentlichen vom Eisenhüttenkombinat StalinStadt bestätigt. Jedoch ist nicht allein die Trommelfestigkeit maßgebend. Der relative Koksverbrauch wird ebenfalls sehr stark vom Möllerausbringen [8], dem Roheisen aus der gesamten aufgegebenen Gicht, beeinflußt. Aus den Ergebnissen einiger Hochofenversuche erhielt einer meiner Mitarbeiter einige Kennzahlen (Bild 2). Der strukturell gleichmäßige — im Gefüge sehr feste — Koks hatte den geringsten Verbrauch. Zu bedenken ist hierbei immer, daß der Koks auf dem Wege von der Kammer bis zur Gicht ca. 15mal umgeschlagen wird. Dies macht eine Absiebung vor der Gicht erforderlich. Bei einer Koksmischung wird die Gesamtqualität von der geringstwertigen Sorte bestimmt [9].

Wenn wir wieder einen Blick in die uns zur Verfügung stehende Literatur werfen, so ist auf eine Arbeit von DICKENS und RADMACHER [10] über das Qualitätsabkommen an der Ruhr hinzuweisen, das dort zu sehr erheblichen Einsparungen an Koks führte. Die Tabellen 7 und 8 zeigen die zeitliche Entwicklung der Grenzwerte, der Prämien- bzw. gleicherweise zu zahlenden Bußfaktoren und im Säulendiagramm die Auswirkung.

Diese Entwicklung war aber nicht nur für die Kokereien und die Hüttenwerke bezüglich der Einsatzkosten von wirtschaftlicher Bedeutung, sondern hinsichtlich der Beibehaltung der Verfahrensgrundlagen von ausschlaggebender Wichtigkeit.

Tabelle 7. Grenzwerte für den Wasser-, Asche- und Schwefelgehalt nach dem Qualitätsabkommen [10]

	% Wasser					Asche %	Schwefel %
	Hochofenkoks			Brech- koks 1	Brech- koks 2		
	> 80 mm	> 60 mm	> 40 mm				
1. 3. 1949	3,5—4,5	4,5—5,5	5,5—6,5	7,5—8,5	9,5—10,5	9,8—10,2	0,9—1,2
1. 12. 1949	3,5—4,5	4,5—5,5	5,0—6,0	7,5—8,5	9,5—10,5	9,8—10,2	0,9—1,2
1. 3. 1951	3,5—4,5	4,5—5,5	5,0—6,0	7,5—8,5	9,5—10,5	9,8—10,2	0,9—1,2
1. 4. 1954	3,0	4,5	5,0	—	—	9,8	0,9—1,2

Tabelle 8. Prämien- und Bußfaktoren nach dem Qualitätsabkommen [10]

	bei % Wasser	bei % Asche				bei % Schwefel	
		< 9	9,0—9,8	10,2—11,0	> 11	< 0,9	> 1,2
1. 3. 1949	0,10	0,3	0,2	0,2	0,03	0,3	0,3
1. 12. 1949	0,11	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
1. 3. 1951	0,11	0,2	0,4	$\frac{> 10,2}{0,4}$		0,3	0,3
1. 4. 1954	0,11	0,2	0,3	$\frac{> 9,8}{0,3}$		0,3	0,3



Es sind, u. a. auch in Westdeutschland, ca. 30 Verfahren entwickelt worden, um den Hochofen zur Eisengewinnung zu umgehen [11]. Meist sehen sie eine Erzreduktion im Trommelofen oder anderen Aggregaten mit nachgeschalteter Schmelze im Elektroofen vor. Durch die Weiterentwicklung der Hochofentechnologie bezüglich Windannahme, Windtemperatur, Formgebung des Schachtes, Auskleidung usw. ist der Vorsprung des traditionellen Verfahrens auf Jahre hinaus gesichert. Die Zuführung von Erdgas zu über 50 Hochöfen der Sowjetunion brachte wohl eine Teileinsparung an Koks um vielleicht 10%, aber keine Senkung des absoluten Wärmeverbrauchs mit sich. Selbstverständlich ist die Beherrschung dieser Zahlen nach ungeheuren Schwierigkeiten schon ein großer Fortschritt, wenn man an die möglichen Verminderungen des Brennstoffschwefels und der Zuschläge denkt [12].

Bei uns ist mit der Entwicklung des Niederschachtofens eine andere Form in der Beherrschung des Koksqualitätsproblems gefunden worden. Sein Koksverbrauch liegt zwar erheblich höher, ergibt aber mit Kokskörnungen auch unter 40 mm ein einwandfreies Eisen. Der Ofen wird als Generator gefahren und die Gase werden zur Krafterzeugung — hoffentlich bald mit Gasturbine — benutzt.

Während in der Eisenhütte das Feinerz in besonderen Apparaten mit Koksgrus zusammengesintert wird, scheint sich in der Buntmetallindustrie das Schwebeschmelzverfahren besonders für die Feinerze durchzusetzen. Inwieweit sich hier aber hochgereinigtes Ferngas durchsetzen wird, muß noch dahingestellt bleiben, zumal das Erz schwefelhaltig ist und Kohlen- bzw. Koksstaub für die direkte Reduktion vorteilhafter sind.

An der Grenze zwischen metallurgischem und Industriekoks steht der Koks, der in Kalkschachtofen benötigt wird. Der Koks möchte reaktionsträge sein, um nicht vor dem Verbrennen zu vergasen. Für unsere größten Kalköfen in Rübeland—Elbingerode wäre zwar eine Entlastung der Bahn von den Kokstransporten wünschenswert; wenn wir aber die Arbeit von STAMM [13] über die Erfahrungen mit dem gasbeheizten Piesteritzer Kalkschachtofen lesen, so ist der Ofen doch recht labil geworden (trotz seines geringen Durchmessers), so daß nur die Verwendung von Schwachgas empfohlen wird. Auch die übrigen Bedingungen — gleichmäßige Güte des Austrags usw. — entsprechen wohl nicht ganz der rauhen und stabilen Fahrweise eines mit gutem Koks beschickten Ofens. Die Umstellung auf Ferngas wäre hier nur bei Neuentwicklung eines Ofens zu empfehlen.

Die Ergänzungen zu den TGL „Gießereischmelzkoks“ und „Hochofenkoks“ (Tabelle 6) bilden die TGL „Koks für elektrothermische Zwecke“ und das „Auffangbecken“ „Industriekoks“ (Tabelle 9). Die erste Norm wird möglicherweise nur eine beschränkte Lebensdauer haben, da nach den Ausführungen unserer Karbidwerke im vergangenen Jahr die Vorzüge des BHT-Koks mit seiner basischen Schlacke derart überragend sind, daß mit der weiteren Entwicklung der relativ aschereiche, schwefelhaltige und kalkarme Steinkohlenkoks zurückgedrängt wird. Doch sei im Zusammenhang mit dem Phosphorgehalt erwähnt, daß unsere so viel geschmähte Ölsnitzer Kohle einen doch recht interessanten Koks liefern kann. Für die Karbidwerke ist nach wie vor der Bezug von gröberen Brechsorten als den ascheärmsten empfehlenswert. Die Industriekoksnorm wurde nun zum „Auffangbecken“ alles



Tabelle 9. Güte- und Lieferbedingungen für nichtmetallurgischen Koks in der DDR

		TGL 7712 elektrotherm. Koks		TGL 7713 Industriekoks					
Klasse	—	—		I	II				
Trommelfestigkeit (M40) %		—		> 30	—				
Korngrößen mm		a) > 5 mm b) normale Brechkokssorten		a) normale Brechkokssorten b) > 40; > 10; unsortiert					
Schwefel	%wf	< 1,3		Unterscheidung in > 1,4 und > 1,4					
Phosphor	%	Gruppe 1: < 0,03 Gr. 2: 0,03—0,05		—					
Wasser	%	Brechkoks I	13	Klasse	Wasser	%	Asche wf		
		Brechkoks II	14		I	II		—	
		Brechkoks III	17		Stückkoks	12		13	15
		Brechkoks IV	18		Brechkoks I	12		13	15
		Brechkoks V	18		Brechkoks II	12		14	16
		Koks > 40	13,7		Koks > 40	12		14	16
					Brechkoks III	—		17	16
Asche	%wf	Gruppe 1	< 8,0	Brechkoks IV	—	18	20		
		Gruppe 2	8,0—12,0	Brechkoks V	—	18	22		
		Gruppe 3	12,0—15,0	Grus I und II	—	—	25		
				Mischkoks > 10	—	17	17		
				Koks unsortiert	—	18	18		

dessen, was nicht in die drei anderen hineinpaßte. Sie spiegelt im wesentlichen den Inhalt der Dienstanweisung Nr. 5 wider, deren Entstehung und Entwicklung wir alle miterlebt haben. Sie ist bei weitem nicht ideal, aber gegenüber den zunächst gemachten Vorschlägen abrechnungsmäßig noch das einfachste.

Nach wie vor muß das Ziel sein, mit möglichst geringem Wassergehalt zu fahren. Die Ausrechnung der jährlich transportierten Wassermenge ergab aus exakten statistischen Unterlagen eine geradezu erschütternde Zahl. (Sie entspricht der Tageskapazität der Wasserwerke des Demokratischen Sektors von Berlin.) Die hohen Aschegehalte sind von uns nicht und die Wassergehalte sind nur zum Teil beeinflussbar.

Mit diesem Koks muß nun unsere Industrie fahren. Er ist strukturell ungleich und damit auch unterschiedlich im Reaktionsvermögen. Er verträgt — mit Sicherheit kann das behauptet werden — keine weiten Transporte, ohne den Unterkornanteil wesentlich zu steigern. Der hohe Ballastanteil von 30—40% wird über zu große Entfernungen transportiert.



Die Zahlen aus Leuna zeigen eindeutig, daß minderwertiger Koks sehr teuer durch Minderproduktion bezahlt wird.

Es ist ernsthaft die Frage zu stellen, ob es nicht sinnvoll wäre, zunächst kleinere, dann aber zunehmende Mengen dieses minderwertigen Brennstoffs als Brennstoff für Zentralheizungskessel zu verwenden. Es gäbe dann eine relativ geringe Staub- bzw. Schwefelbelastung für unsere Städte, eine geringere jedenfalls als jetzt mit Rohbraunkohle und Briketts. Ich halte eine Berechnung des volkswirtschaftlichen Nutzens für die weitere Perspektive in engem Zusammenhang mit dem oben Gesagten für dringend erforderlich. Der Übergang von der Rohkohle zum Brikett hat sehr erhebliche zusätzliche Ersparnisse in unseren nördlichen Bezirken gebracht. Ich kann mir ähnliches durchaus noch einmal vorstellen, wenn wir nicht Asche und Wasser zu weit spazierenfahren müssen.

In unserer großen Planung sehen wir vor, daß ein großer Teil unserer Zentralheizungen mit Gas beheizt werden soll. Es sind sehr wichtige und interessante Berechnungen über die Auswirkung im großen Rahmen und die Entwicklung des Spitzengasbedarfs angestellt worden. Ich würde es aber sehr begrüßen, wenn in allen Bezirken jeweils in 3 oder 4 auszuwählenden Städten einige repräsentative Straßenzüge auf folgende Fragen hin untersucht würden, Größe und Heizleistung der zu beheizenden Bauten, derzeitiger Bedarf an festen Brennstoffen (Brikett und Rohbraunkohle), früherer Bedarf (Koks oder Anthrazit), Umstellbedarf an Gas, maximale Spitzenlast, Rohrnetz- und Anschlußkosten. Ich glaube, daß eine derartige Aufnahme sehr förderlich wäre und den Energieversorgungen und der Plankommission wirklich authentisches Material gibt.

Sowohl bei Verbrauch von unserem BHT-Koks als auch bei Erzeugung eines Steinkohlenheizkokes, der einigermaßen den normalen Anforderungen entspricht, und gegebenenfalls bei Ersatz der Industriekoksmengen durch Import, können wesentliche Vorteile erzielt werden.

#### ZUR WEITERENTWICKLUNG DER TECHNOLOGIE DER VERKOKUNG

Wenn die Energielücke geschlossen werden muß, dann möchten zur Vermeidung unnötiger Investitionen die bereits bestehenden Anlagen real genutzt und nicht neue überdimensionierte Anlagen für zeitweiligen Gebrauch errichtet werden.

Es dürfte restlos Klarheit bestehen, daß der gegenwärtige Zustand sobald wie möglich abgeändert werden sollte. Die zu mischende Kohle muß entsprechend fein gemahlen werden. Mit der bisherigen Technologie und der vorhandenen Kapazität würde dann aber die erforderliche Gasleistung nicht gebracht. Es müssen also neue Wege gesucht werden. Das Einfahren von Stampfkuchen in Vertikalkammern hat sich als nicht möglich erwiesen. Die Versuche von ENGSUBER, die Kohlen mit einem Innenrüttler in der Kammer zu verdichten, waren negativ, bleibt noch die Vorheizung. Nach unseren bisherigen Ergebnissen wird Schaumkoks erzeugt, wenn auch die Gasleistung steigt. Als letzte Variante bleibt die Verkokung von Briketts — die teuer aber positiv war — oder Pellets, die eine Verdichtung der Füllung auf  $0,85 \text{ t/m}^3$  erlauben.



Die Sorge, daß man einer gasreichen Kohle durch Feinmahlung ihr Kokungsvermögen nehmen könnte, dürfte nach Untersuchungen in unserem Hause aufgeklärt sein. Wie wir z. T. auf dem Berg- und Hüttenmännischen Tag 1959 schon ausführten, können junge Kohlen, zumal bei Feuchtigkeit während des Mahlens, Sauerstoff okkludieren und ihn in den folgenden Stunden unter mehr oder weniger Verlust der Backfähigkeit binden. Frühere Untersuchungen hatten bereits gezeigt, daß bei der Erhitzung der Kohlen im vorplastischen Bereich durch sauerstoffhaltige Gase, Kohlendioxyd oder auch Wasserdampf, eine Veränderung der chemischen Struktur eintreten kann, die bei genügend langer Dauer ebenfalls zum Verlust des Kokungsvermögens führt. Schnelle Erhitzung kann den Vorgang der Oxydation kompensieren. Koks kann deshalb dicht und gut geschmolzene Randzonen besitzen und eine mürbe Mitte haben. Aus diesem Grund sind vor einigen Jahren Versuche, im Schüttbetrieb aus Zwickauer Kohle und Böhlener Schwelkoks metallurgischen Koks zu machen, fehl geschlagen.

Dagegen sind Versuche, im Stampfbetrieb aus Kohle des Karl-Marx-Werkes und Steinkohlenschwelkoks ein Produkt mit einer Micumfestigkeit von 70% zu erhalten, positiv verlaufen. Darauf konnten wir bereits im Januar hinweisen.

Aber wir meinen, daß das nur im Stampfbetrieb geht. Versuche mit geschütteter Kohle unter gleichen Bedingungen verliefen negativ. Wir meinen jetzt, daß hier ebenfalls eine Art Oxydation vorliegt, allerdings unter ganz milden und genau eingestellten Bedingungen. Versuche in anderer Richtung führe schnell zu einer Erhöhung des Abriebs, also der gefürchteten Abnahme der Strukturfestigkeit des Kokes.

Noch ein letztes, aber schwieriges Problem. Im Jahre 1963 wird die neue Kohlenwäsche auf Martin Hoop IV in Betrieb genommen. Wir werden dann zwei Fraktionen Zwickauer Kohle haben, eine schwefelärmere, die einen metallurgischen Koks im Stampfbetrieb zu erzeugen gestattet, und eine schwefelreichere mit ca. 3% Schwefel. Es ist zwar der VVB in Zwickau seinerzeit von der HV Gas versichert worden, daß auch diese Kohle ohne weiteres mit übernommen würde, doch möchte ich auch diese Frage mit Ihnen diskutieren. Wir sind der Meinung, daß man dann möglichst im Stampfbetrieb auf der Kokerei „Karl Marx“ und zusätzlich in einem oder mehreren Werken schwefelreichen Koks herstellen sollte, wenn man gasseitig auf die Bewältigung derartiger Schwefelmassen eingerichtet ist. Wir werden im nachfolgenden Vortrag hören, welche Vorstellungen über die Technologie der Beseitigung org. Schwefels jetzt ausgearbeitet sind. Diesen schwefelreichen Koks müßte man dann den Stellen zuführen, die ihn ohne weitere Schwierigkeiten verbrauchen können, oder Einrichtungen zur Nutzung des Schwefels besitzen.

Ich darf zusammenfassen: Aus einem kleinen Überblick über die Energielage in einigen Ländern ergibt sich die Tatsache, daß die Steinkohle auch in den hochindustrialisierten Ländern ihren Wert behält. Die Produktion sinkt zwar im Einflußbereich des Öles auf die in den letzten Jahren überschrittenen Durchschnittswerte zurück. In den Ländern des sozialistischen Lagers jedoch ist ein weiteres starkes Ansteigen zu vermerken.

Wesentlich ist die Freimachung der inneren Reserven durch Verbesserung der Qualität von Brennstoff, Verbrennung und Wärmeausnutzung. Neben dem weitergehenden Ausbau der Versorgung mit Braunkohlenkoks, Braunkohlengas und Heizöl



werden die Steinkohle und der Steinkohlenkoks ihren Platz bei der Schließung der Energielücke behalten können.

Die derzeitige Koksqualität ist Ursache großer Verluste und schlecht ausgelasteter Produktionskapazitäten in unserer Industrie. Ein Ausweg wird darin gesehen, daß der geringwertige, unserer Industrie verlustbringende „Gaskoks“ auf der Basis richtiger Planung mit eingesetzt und damit die Sorge um Deckung des künftigen Spitzenbedarfs gemildert wird. Den einzelnen Verwendungszwecken, nach denen die TGL aufgebaut sind, müssen bestimmte Kokssorten entsprechen. Es ist eine Frage der Weiterentwicklung der Technologien, diese Forderung zu erfüllen. Auf das mögliche muß man sich bescheiden und intern zwischen Import und Inlandproduktion abstimmen.

Über die Steigerung der Produktion bei gleichzeitiger Verbesserung der Qualität besteht bei uns noch keine Klarheit. Wir wissen nicht, bis zu welcher Größe bei entsprechender Vollautomatisierung die Gaswerke bestehen bleiben können. Wir kennen die einzelnen Schritte der Mechanisierung nur beschränkt. Im Versuchsgaswerk hatte PKM seinerzeit ein Werk gebaut, das durch geschickte Anordnung mit einem Minimum an Personal ein Maximum an Leistung hätte bringen können. Ich weiß nicht, inwieweit die Erfahrungen das bestätigt haben. Es ist zu wünschen, daß in der DDR ein Werk in Zusammenwirkung aller Energieversorgungen als Musterwerk ausgebaut wird. Wir wissen zwar, daß wir die Kohle feinmahlen müssen, aber welche Technologie in welchem Werk anzuwenden ist, ist immer noch unklar.

Der sinnvolle Einsatz der Zwickauer Kohle zur Erzeugung von metallurgischem Koks, bzw. von festem, jedoch schwefelhaltigem Koks für die Verhüttung und Vergasung in geeigneten Anlagen ist unbedingt notwendig.

Wir stehen vor einer Fülle von Aufgaben im Rahmen unseres sozialistischen Aufbaues. Hier mitzuhelfen ist Aufgabe unserer Arbeit, von der wir Ihnen einige Ergebnisse mitteilen konnten.

#### Literatur

- [1] Kohlenförderung der Welt 1959. Braunkohle 1960, S. 399 und Glückauf 1960, S. 360.
- [2] Strukturelle Entwicklung des Energieverbrauches bei den einzelnen Energieträgern in der Montanunion. Braunkohle 1960, S. 399.
- [3] LEICHTER: Gas im Wettbewerb. Glückauf 1960, S. 1088—89.
- [4] Kurznotizen. Erdöl und Kohle 1960, S. 527—528.
- [5] KÜRTH: Entwicklung der Gaswirtschaft in der DDR. Energietechnik 1960, S. 281 ff.
- [6] Bedeutung des Erdgases für die deutsche Energiewirtschaft. Braunkohle 1960, S. 400.
- [7] ZIMMER: Die Bewertung von Hochofenkoks. Neue Hütte 1958, S. 666.
- [8] RUMMEL: Anhaltzahlen für die Hüttenindustrie 1958, S. 88.
- [9] GRUSON: Neue Methoden der Prüfung und Erzeugung von Steinkohlenkoks. Neueste Technik auf dem Gebiet der Roheisenerzeugung 1960.
- [10] DICKENS und RADMACHER: 10 Jahre Koksqualitätsabkommen. Stahl und Eisen 1960, S. 129 ff.
- [11] McMANUS G. I.: New Iron-Making-Methods. The Iron Age 1959, S. 114.
- [12] ADARJUKOW: Erdgasverwendung in der Roheisenerzeugung 1960.
- [13] STAMM: Erfahrungen im Betrieb mit dem gasbeheizten Piesteritzer Kalkschachtöfen.
- [14] GRUSON: Untersuchungen über die Erhöhung des Schüttgewichtes von Feinkohle; Freib. Forsch.-H. A 141.



## Diskussion

Dr. JOACHIM SCHMIDT, Leipzig:

Meine Damen und Herren, ich möchte unterstreichen, was Herr Prof. GRUSON an letzter Stelle ausgeführt hat. Die gleichen Sorgen haben auch wir, denn immer wieder stehen wir vor der Tatsache, daß bestimmte Probleme durch Untersuchungen und Versuche zum Abschluß gekommen sind, jedoch die praktische Nutzenanwendung auf sich warten läßt. Sie scheitert einmal an der wichtigsten Voraussetzung, nämlich der Kohlenbasis. Wir bemühen uns, den Anteil an Fettkohle zur Erzeugung von metallurgischem Koks möglichst gering zu halten. Diese Bemühungen haben auch z. T. Erfolge gebracht. Wenn man dann aber auf der anderen Seite erfahren muß, daß in Werken mit einer gutausgestatteten Kohlenvorbereitung gar nicht die Möglichkeiten gegeben sind, den Anteil an Fettkohle zu vermindern, weil nämlich keine Gaskohlen zur Verfügung stehen, dann fragt man sich, ob die zahlreichen Untersuchungen und der damit verbundene Aufwand überhaupt noch einen Zweck haben. Wir müssen daher unsere Bemühungen verstärken, damit unsere großen Werke endgültig zu einer klaren Kohlenbasis kommen. Es geht nicht, daß wir einerseits ständig die Forderung erheben, den Anteil an gut kokenden Kohlen zu vermindern und andererseits in der Praxis das Gegenteil tun müssen, weil uns nicht genügend Gaskohlen zur Verfügung stehen.

Die Äußerungen, die Herr Prof. GRUSON zu den z. T. nicht ganz klaren Vorstellungen im Hinblick auf die Ausgestaltung der Anlagen in den Werken gemacht hat, möchte ich hier unterstreichen. Erfreulich ist allerdings, daß man sich auf Grund einer guten Zusammenarbeit im Gaswerk Leipzig über die künftige Ausgestaltung der Kohlenvorbereitungsanlage einigermaßen Klarheit verschafft hat. Auch in anderen Werken, z. B. in der Großgaserei Magdeburg, ist man bemüht, die Verhältnisse zu verbessern. In dieser Beziehung können wir doch etwas optimistischer sein und hoffen, daß unsere gemeinsamen Bemühungen zum Erfolg führen.

Nun zu den Möglichkeiten, die Koksqualität zu verbessern. Ich möchte auf eine weitere Möglichkeit hinweisen, die heute schon großtechnisch Verwendung findet und einen Ersatz für den sehr aufwendigen Stampfbetrieb darstellt. Man verkocht — ähnlich wie wir es schon getan haben — ein Gemisch aus Briketts und Feinkohle. Allerdings nicht Briketts, die mit Bindemittel brikettiert wurden, sondern Briketts, die nur mit einem verhältnismäßig niedrigen Preßdruck von ungefähr 100 bis 200 kp/cm<sup>2</sup> ohne Bindemittel hergestellt wurden. Diese Briketts werden vorsichtig in den Füllwagen geschüttet. Während des Füllens der Kammer ist man dann daran interessiert, daß ein Teil der Briketts zerfällt. Der Zerfall ist deshalb erwünscht, weil bei der bloßen Beschickung von Briketts ein bestimmtes Lückenvolumen entsteht. Das Lückenvolumen mit gemahlener Kohle auszufüllen, führt nicht zu dem gewünschten Erfolg. Erst wenn man das Lückenvolumen gleichfalls mit einer verdichteten Kohle ausfüllt, kann man wesentlich günstigere Ergebnisse erzielen. Man hat die Schüttdichte um ungefähr 15—25% erhöht, dies entspricht 100 bis 150 kg/m<sup>3</sup>. Die Festigkeit stieg gegenüber der lose geschütteten Kohle um 8 Punkte mit M-40-Wert und um ungefähr 7 Punkte im M-10-Wert. Die Anlagekosten stehen für Schütten, Brikettieren und Stampfen im Verhältnis 100 zu 150 zu 180. Daraus ist zu entnehmen, daß die Brikettierung noch in den Anlagekosten billiger ist als das Stampfen, auch personell hat man gegenüber dem Stampfbetrieb einen Mann einsparen können.

Nun noch eine Frage an Herrn Prof. GRUSON. Sie wiesen darauf hin, daß seinerzeit bei unseren Verkokungsversuchen mit polnischen Kohlen bei bestimmten Kohlen die Feinmahlung zu einem schlechteren Ergebnis führte als die Verkokung der ungemahlene Kohle. Wir führten diese Erscheinung auf den petrographischen Aufbau zurück. Ihren Ausführungen ist zu entnehmen, daß vielleicht doch die Oxydation der Kohle von größerem Einfluß ist und es wäre vielleicht wichtig zu wissen, bei welchen Kohlen die Grenze liegt.

Vielleicht noch einige Ausführungen zu den Aufgaben des Kokereifaches. Wir wissen, daß das Kokereifach eine bestimmte Vollkommenheit erreicht hat und daß nur eine Vielzahl kleinerer Verbesserungen diese Vollkommenheit noch erhöhen kann. Dies trifft auch für die Kokereiöfen zu, bei denen eine Vereinfachung der Bauelemente, vor allem die Erhöhung der Anteile der maschinengeformten Steine, wesentlich zur Kostensenkung beitragen und unsere



feuerfeste Baustoffe produzierende Industrie entlasten könnte. Ein weiteres wichtiges Ziel, das allerdings mehr für den Erbauer dieser Anlagen gilt, ist die Senkung des Unterfeuerungsverbrauches, der zwar heute schon ein gewisses Optimum erreicht hat. Besonders von Bedeutung dürfte künftig die Mechanisierung und Automatisierung sein. Vor allem in der Sowjetunion ist manch brauchbare Lösung einer Automatisierung im Kokereibetrieb gefunden worden.

Auf das Kohlenwertstoffausbringen ist Herr Prof. GRUSON bereits eingegangen. Er hat die Gewinnung des Rohbenzols als äußerst wichtigen Rohstoff für unsere chemische Industrie herausgestellt. Ich möchte diese Forderung noch insofern erweitern, als unsere Projektierungs- und Montagefirmen zu einer moderneren Technologie in der Benzolgewinnung übergehen sollten. Wenn man dort noch die Ansicht vertritt, daß sich das Verwenden von gasbeheizten Röhrenöfen zur Destillation von Waschöl nicht bewährt hat, so ist dies mit Bedauern zur Kenntnis zu nehmen. Auf die Möglichkeiten, die Benzolwäsche zu verbessern, möchte ich hier nicht eingehen, sie dürften bekannt sein. Es seien nur die Druckwäsche — vor allem wo ein großer Teil als Ferngas abgegeben wird —, und das Tiefkühlverfahren genannt. Ein sehr wichtiges Problem, das in Zukunft auf uns zukommt, ist das Problem der Abwasserreinigung.

*Prof. Dr.-Ing. GRUSON, Freiberg (Sa.):*

Darf ich zunächst einmal kurz auf die Ausführungen von Herrn Dr. SCHMIDT eingehen. Das Verfahren der Naßbrikkettierung ist außerordentlich interessant, jedoch technologisch in der Anordnung nicht ganz einfach. Die Wirkung der Vorverdichtung deckt sich mit den sowjetischen Ergebnissen der Schüttgewichtserhöhung, mit dem Ausgefrierenlassen der Kohlen. Sie läßt sich auch energetisch deuten. Zu Ihrer zweiten Frage Herr Dr. SCHMIDT zur Oxydation. Ich sagte vorhin schon, daß wir bei der Verteidigung der Dissertation von Frl. DSHENG die Fragen der Kohlenoxydation eingehend diskutieren werden. Ich möchte heute noch nicht auf allzuviel eingehen. Es sind selbstverständlich nur bestimmte Kohlen stark oxydationsempfindlich, aber wie gesagt, ich kann nicht die Ergebnisse der Dissertation vorweg nehmen. Ich habe das wichtigste gesagt, für das im wesentlichen die vor einem Jahr gegebene Erlaubnis des Dekans vorlag. Bezüglich der Automatisierung glaube ich, können wir von unseren sowjetischen Kollegen eine ganze Menge lernen. Wir waren vor 4 Jahren auf der Kokereitagung in Stalino. Es würde mich freuen, wenn Herr Dr. SCHMIDT und die anderen Kollegen, die jetzt auf der Kokereitagung in Saporoshe waren, darüber einmal eingehend berichten würden. Wir hatten eine sehr interessante Methode kennengelernt. Man bat nämlich die einzelnen Kokereibetriebsleiter, vor der Allgemeinheit zu berichten, was sie bei der Mechanisierung bestimmter Anlagenteile auf den einzelnen Werken durchgeführt hatten. Das Ergebnis war außerordentlich interessant. Wenn unsere sowjetischen Kollegen es geschafft haben, eine ganze Kokerei, nämlich die Kokerei in Makejewka, voll zu automatisieren — sie streben ja den Einmannbetrieb an, in der der Dispatcher die ganze Kokerei leitet —, dann müßte es uns doch möglich sein, wenn wir uns alle anstrengen, dies in einem kleinen und leichter zu übersehenden Gaswerksbetrieb zu schaffen. Wir müssen eben alle an die Arbeit gehen. Wir können die Arbeit nur schaffen, wenn wir sie auf viele Schultern verteilen.

Auch zu den Röhrenöfen der Benzolanlagen ist noch etwas zu sagen. Einige Werke haben hier vielleicht noch Schwierigkeiten. Die Kollegen in Erfurt und Arnstadt haben hier einen Durchbruch erzielt und die Schwierigkeiten bei der Gaselan-Konstruktion überwunden, indem eine sonst nicht erkennbare Luftansaugung ausgeschlossen wurde. Das war vielleicht noch eine kleine Ergänzung zu Ihrem Diskussionsbeitrag, für den ich ihnen herzlich danken möchte.



## Probleme des organischen Gasschwefels

Von KURT REINHARDT, Leipzig

Vor der Spaltung Deutschlands wurde der Entgasung im wesentlichen Ruhrkohle mit einem Schwefelgehalt von 0,7—1,3% zugeführt. Das unter Einsatz dieser Kohle erzeugte Entgasungsgas wies bei einem Schwefelwasserstoffgehalt des Rohgases von 500—800 g/100 m<sup>3</sup> einen Gehalt an organischem Schwefel auf, der die für Stadtgas als tragbar angesehene Grenze von 25 g/100 m<sup>3</sup> nur in wenigen Fällen überschritten hat. Die Verhältnisse änderten sich mit dem weitgehenden Entfall der Ruhrkohle und der sich hieraus ergebenden Erhöhung des durchschnittlichen Schwefelgehaltes der Entgasungskohle. Obgleich den Gaswerken neben schwefelreicher Kohle auch schwefelarme Importkohle zur Herstellung einer Einsatzmischung mit mittlerem Schwefelgehalt zugewiesen wird, kommt bei ungenügenden Lagerverhältnissen schwefelreiche Kohle auch unvermischt oder nur mit geringen Anteilen schwefelarmer Kohle zum Einsatz. Der Schwefelwasserstoffgehalt des Rohgases steigt bei Kohlenmischungen mit Schwefelgehalten von 1,5—1,7% auf Werte von 1000 g/100 m<sup>3</sup> und darüber. Bei Kohlen mit Schwefelgehalten von etwa 3% werden Schwefelwasserstoffwerte des Rohgases bis zu 2000 g/100 m<sup>3</sup> erreicht. Der Gehalt des Gases an organischen Schwefelverbindungen erhöhte sich bei Einsatz von Kohle mit mittlerem Schwefelgehalt auf 50—60 g/100 m<sup>3</sup> und erreicht bei den schwefelreichen Kohlen Werte bis 100 g/100 m<sup>3</sup> und darüber.

Günstiger liegen die Verhältnisse hinsichtlich des organischen Schwefels bei dem aus Braunkohle erzeugten Sauerstoffdruckvergasungsgas. Bei einem Schwefelgehalt der wasser- und aschefreien Kohle von 2,3—2,5% weist das Rohgas einen Schwefelwasserstoffgehalt von etwa 2400 g/100 m<sup>3</sup> auf. Der Gehalt an organischem Schwefel im Rohgas liegt zwischen 50 bis 70 g/100 m<sup>3</sup>. Auf dem Wege der Aufbereitung des Gases vermindert sich der organische Gasschwefel auf etwa 15—25 g/100 m<sup>3</sup>.

Während im Generatorgas der Schwefel neben der Bindungsform als Schwefelwasserstoff bevorzugt in oxydischer Form auftritt, enthält Wassergas, das aus schwefelreichem Koks erzeugt wird, neben Schwefelwasserstoff bis 100 g organischen Gasschwefel/100 m<sup>3</sup> Gas und mehr.

Im Braunkohlen-Hochtemperatur-Entgasungsgas (BHT-Gas) der Kokerei Lauchhammer treten neben 500—600 g H<sub>2</sub>S/100 m<sup>3</sup> Gehalte an organischem Schwefel bis 100 g/100 m<sup>3</sup> Gas auf.

Während die Frage der Reinigung des BHT-Gases vom organischen Schwefel durch die Aufstellung einer Rectisolanlage als gelöst angesehen werden kann, ist für die Steinkohlengaswerke das Problem des organischen Schwefels noch ungeklärt.

Die nachstehenden Ausführungen verfolgen das Ziel, einen breiten Kreis von Fachkollegen mit den durch den Gehalt des Gases an organischem Schwefel gegebenen Problemen bekanntzumachen.

Bergakademie  
Freiberg  
Dr. Kurt Reinhardt



### Abhängigkeit des organischen Gasschwefels vom Schwefelgehalt der Kohle

Die Zusammenhänge zwischen dem als Pyrit-, Sulfat- und in organischer Bindung vorliegenden Schwefel der Kohle und den Schwefelverbindungen des Entgasungsgases wurden durch mehrere Arbeiten einer weitgehenden Klärung zugeführt. Allerdings haben die Abhängigkeiten zwischen den in das Gas übergehenden Schwefelverbindungen und dem Kohleschwefel bevorzugt in Verbindung mit der Gewinnung eines schwefelarmen Kokes Interesse gefunden. In einigen Arbeiten wurde jedoch auch den organischen Schwefelverbindungen des Gases Interesse zugewandt. Infolge des geringen Anteils dieser Verbindungen an der gesamten in das Gas übergehenden Schwefelmenge ist die Aufteilung auf die Verbindungsgruppen Thiophen, Mercaptane, Sulfide/Disulfide, Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid verhältnismäßig schwierig. Bemerkenswert ist, daß eine Anzahl dieser Untersuchungen mit radioaktivem Schwefel durchgeführt wurde.

Laboratoriums- und Betriebsversuche zeigten, daß die Gesamtmenge und der Anteil der einzelnen Komponenten des Schwefels im Entgasungsgas nicht nur von dem Gehalt und der Bindungsform des Kohleschwefels sowie vom Alter der Kohle, sondern auch weitgehend von den Entgasungsbedingungen abhängig sind. Die für Betriebsversuche erforderliche Bereitstellung einer größeren Kohlenmenge mit annähernd gleichem Gesamtschwefelgehalt und etwa gleichbleibenden Anteilen des Pyrit-, Sulfat- und organischen Schwefels ist schwierig. Es zeigt sich weiter, daß geringe Veränderungen in den Entgasungsbedingungen den Gesamtgehalt des Gases an organischen Schwefelverbindungen sowie dessen Aufteilung auf die einzelnen Verbindungsgruppen beeinflussen. Wenn durch solche Einflüsse auch die Ergebnisse praktischer Untersuchungen stark streuen, besteht bei Laboratoriumsversuchen die Gefahr einer weitgehenden Entfernung von den Verhältnissen der Praxis. Auch auf

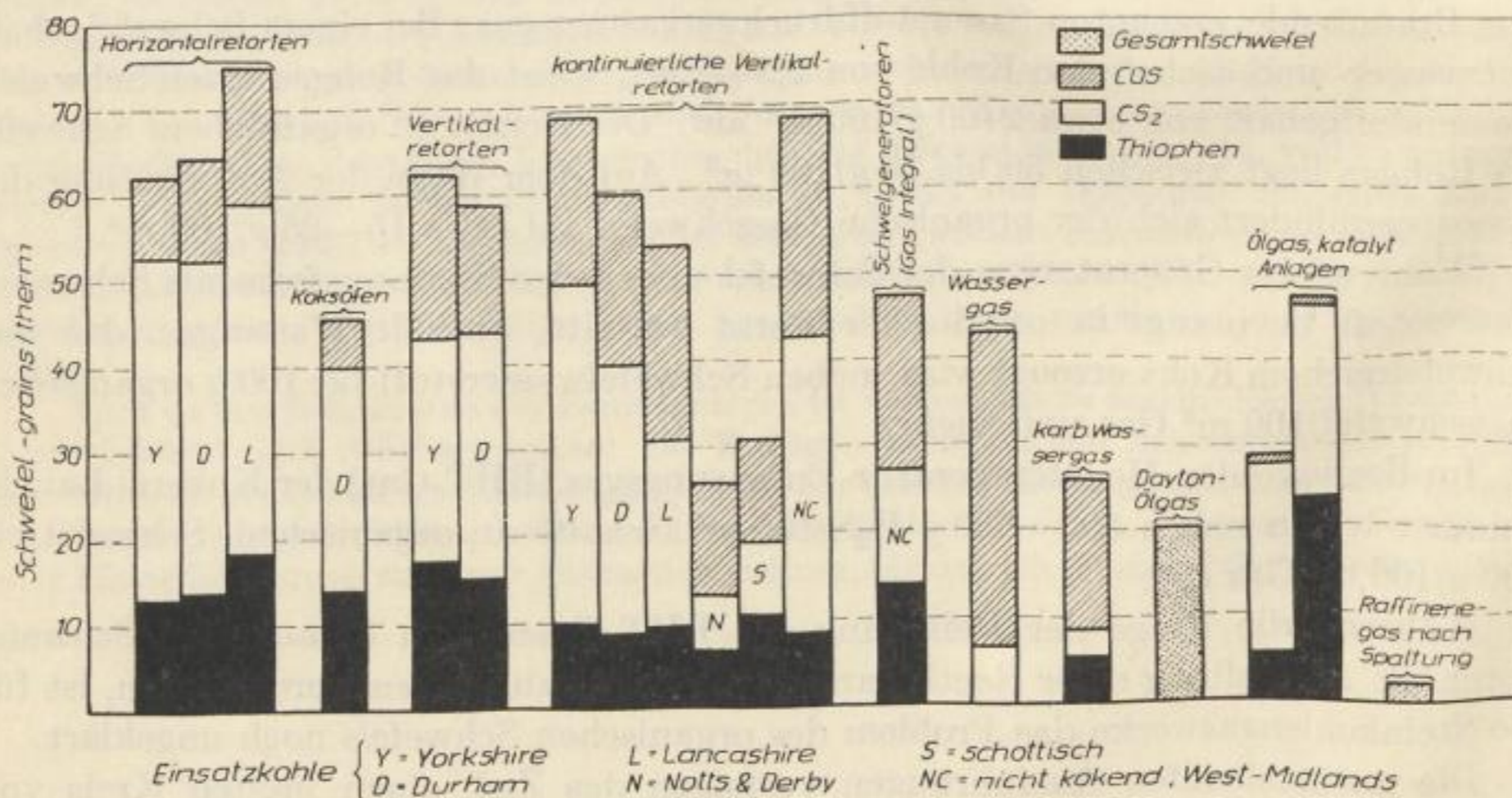


Bild 1. Organischer Schwefel in Gasen in Abhängigkeit vom Erzeugungsverfahren und vom Entgasungs- bzw. Vergasungsrohstoff



die in einer Reihe Veröffentlichungen dargestellten Abhängigkeiten des Gasschwefels vom Kohleschwefel kann nur in einer besonderen Arbeit eingegangen werden [1—9].

Bild 1 zeigt den Gehalt des Gases an organischen Schwefelverbindungen sowie die auf Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid und Thiophen entfallenden Anteile des organischen Gasschwefels in Abhängigkeit von dem Gaserzeugungsverfahren und der durchgesetzten Kohle in grains/therm [10]. Da die Heizwerte der einzelnen Gase nicht angegeben worden sind, war eine Umrechnung von grains/therm auf g/100 m<sup>3</sup> nicht möglich. (1 grain = 0,065 g; 1 therm = 25210 kcal). Dem in der Darstellung erarbeiteten Material liegen Betriebsmessungen zu Grunde. In dem Bild ist lediglich die Herkunft der Kohle angegeben worden. Neben Entgasungsgasen wurden in die Darstellung auch Generatorgas, Wassergas, karburiertes Wassergas sowie Öl- und Raffineriegas aufgenommen. Gas aus Schwelgeneratoren enthält einen Teil Entgasungsgas, woraus sich das Auftreten von Thiophen erklärt. Für Wassergas werden Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff ausgewiesen, wobei der Anteil des Kohlenoxysulfids überwiegt. Da die Karburierung von Wassergas durch Spaltung von Öl erfolgt, ist der Unterschied in der Zusammensetzung des organischen Schwefels gegenüber reinem Wassergas begründet. Bei Ölgas aus katalytischen Anlagen fällt der hohe Gehalt an Thiophen auf.

Aus praktischen Erfahrungen kann angenommen werden, daß der Gehalt des Gases an organischem Schwefel etwa proportional mit dem Gesamtschwefelgehalt der Kohle wächst. Diese Annahme wird durch die Zahlenwerte der Tabelle 1 gestützt [11].

Tabelle 1. Abhängigkeit des Schwefelgehaltes des Gases vom Schwefelgehalt der Kohle

Herkunft der Kohle	Gesamt-schwefel der Kohle %	Schwefelwasserstoffgehalt des Gases g/100 m <sup>3</sup>	Gehalt des Gases an org. Schwefel g/100 m <sup>3</sup>
Yorkshire	1,04	970	36,0
Lancashire	1,61	1560	55,4

Der Einfluß der Erzeugungsbedingungen des Gases auf dessen Gehalt an organischem Schwefel wird bei der Hochtemperatur-Entgasung von Braunkohlenbriketts nach dem Verfahren von BILKENROTH/RAMMLER deutlich. Obgleich der Schwefelgehalt der in der Kokerei eingesetzten Braunkohlenbriketts nur 0,6—1% beträgt, weist das Braunkohlen-Hochtemperatur-Entgasungsgas (BHT-Gas) nach der Entbenzinierung durch Ölwäsche bis zu 100 g organischen Schwefel/100 m<sup>3</sup> auf. Tabelle 2 zeigt die Aufgliederung des organischen Schwefels des BHT-Gases in Einzelgruppen im Vergleich zu dem organischen Schwefel im Zwickauer Kokereigas. Beim Zwickauer Kokereigas ist der gute Wirkungsgrad der Benzolwäsche mit seinem Einfluß auf die Verminderung des Thiophens im Gas und damit auf die Zusammensetzung der im Reingas verbleibenden organischen Schwefelverbindungen zu beachten.



Die grundlegenden Unterschiede der Zusammensetzung des organischen Schwefels in den beiden Gasen erklären sich dadurch, daß ein wesentlicher Anteil des BHT-Gases wegen der niedrigen Entgasungstemperaturen der oberen Kammerabschnitte der stetig betriebenen Vertikalkammeröfen als Schwelgas anzusprechen ist, so daß an Stelle eines reinen Hochtemperatur-Entgasungsgases ein Mischgas aus Hochtemperatur-Entgasungsgas und Schwelgas gewonnen wird. Würde dem Schwelgas als Träger der Sulfide/Disulfide und der Merkaptane Gelegenheit gegeben, vor dem Abgang in das Steigrohr die Hochtemperaturzone der Kammer zu durchstreichen, ist — wie Untersuchungen gezeigt haben — eine Verschiebung der prozentualen Anteile der einzelnen Verbindungsgruppen des organischen Schwefels und außerdem eine Senkung des Gesamtgehaltes an organischem Gasschwefel zu erwarten.

Tabelle 2. Aufgliederung des organischen Schwefels in Verbindungsgruppen

Verbindungsgruppe	entbenziniertes BHT-Gas der Kokerei Lauchhammer		entbenzolttes Gas aus ZwickauerSteinkohle	
	g S/100 m <sup>3</sup>	%	g S/100 m <sup>3</sup>	%
Merkaptan	10,6	13	3,9	4
Sulfide/Disulfide	27,4	34	0	0
Thiophen	12,4	15	1,8	2
Schwefelkohlenstoff	3,5	4	44,3	49
Kohlenoxysulfid	27,5	34	41,5	45
Gesamt	81,4	100	91,5	100

Einblicke in die Abhängigkeit zwischen Schwefelgehalt des Einsatzmaterials und des Gases sind auch aus den Ergebnissen der Ölvergasung zu erwarten. Solche Angaben finden sich bisher in der Literatur nur vereinzelt. Daß bei schwefelreichen Ölen, insbesondere in rein thermisch arbeitenden Anlagen mit hohen Gehalten an anorganischem und organischem Gasschwefel zu rechnen ist, zeigt nachstehende Tabelle 3 [12].

Tabelle 3. Vergasung von Schweröl nach dem Semet-Solvay-Verfahren

Gehalt des Ölgases	
an Schwefelwasserstoff	18—23 g/m <sup>3</sup>
an organischem Schwefel	1 g/m <sup>3</sup>
Aufgliederung des organischen Schwefels in Verbindungsgruppen	
Merkaptane	4 %
Thiophen	69 %
Schwefelkohlenstoff	24 %
Kohlenoxysulfid	3 %



Hauptvertreter der organischen Schwefelverbindungen im organischen Gesamtschwefel sind Thiophen und Schwefelkohlenstoff.

Tabelle 4 läßt die Abhängigkeit des Schwefelwasserstoffgehaltes und des organischen Schwefels im Gas vom Schwefelgehalt des Öles und dem Kohlenstoffgehalt nach CONRADSON bei der Ölgaserzeugung nach dem Hall-Prozeß erkennen. Mit dem Schwefelgehalt des Öles steigen die Gehalte des Ölgases an anorganischem und organischem Schwefel [13]. Auch das Hall-Verfahren arbeitet rein thermisch.

Tabelle 4. Gehalt eines nach dem Hall-Ölgas-Prozeß erzeugten Gases an Schwefelwasserstoff und organischem Schwefel in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt des Öles

Kennwerte des Öles				
Dichtezahl		0,8772	0,9206	0,9888
Schwefelgehalt	%	1,095	1,694	2,964
Flammpunkt	°C	88	71	157
Fließpunkt	°C	-28,9	-26,1	+7,2
Conradson-Test	%	0,20	6,02	12,56
Kennwerte des Gases				
spezifische Gasmenge	m <sup>3</sup> /l	0,512	0,553	0,475
Schwefelwasserstoffgehalt	g/100 m <sup>3</sup>	492	730	770
Gehalt an organischem Schwefel	g/100 m <sup>3</sup>	52,5	51,5	119

Von besonderem Interesse sind in dieser Verbindung Angaben über die Abhängigkeit des anorganischen und organischen Gasschwefels vom Gesamtschwefel des Öles bei den thermisch-katalytisch arbeitenden Segas- und Onia-Gegi-Anlagen, da diese Anlagen für die DDR erhöhtes Interesse besitzen. Da bei diesen thermisch-katalytischen Anlagen in der Gaseperiode ein Teil des Schwefels vom Katalysator gebunden und in der Heizperiode wieder abgegeben wird, ist zu erwarten, daß der Schwefelgehalt des Gases niedriger liegt als bei rein thermischen Anlagen.

#### Auswirkungen des organischen Gasschwefels

Die unerwünschten Auswirkungen des organischen Schwefels erstrecken sich auf den gesamten Weg des Gases von den Aufbereitungsanlagen der Gaswerke bis zu den Gasgeräten der Verbraucher. Sowohl in den Anlagen für die Aufbereitung des Gases als auch in den Fortleitungs-, Regel- und Verbrauchseinrichtungen treten bereits bei normalen Gastemperaturen unter dem Einfluß des Gasschwefels Ablagerungen auf, die sich leider einer exakten Kontrolle hinsichtlich ihrer Ursache dadurch entziehen, daß im Gas vielfach organischer Schwefel und Schwefelwasserstoff gleichzeitig auftreten. Die in zähflüssigem oder festem Zustand auftretenden Ablagerungen führen insbesondere an Meß- und Regelorganen zu äußerst unangenehmen Störungen. Auch aus der Analyse dieser Ablagerungen ergibt sich nur selten ein Hinweis, daß es sich hierbei um die Auswirkung organischer Schwefelverbindungen handelt. Auf die möglichen Reaktionen der organischen Schwefelverbindungen mit den weiteren



Bestandteilen des Gases hat NAUSS hingewiesen [14]. In neuerer Zeit wird angenommen, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Gases, insbesondere das Cyklopentadien, mit organischen Schwefelverbindungen reagieren und dadurch zur Bildung von harzähnlichen Ablagerungen im Rohrnetz beitragen. Inwieweit die von NAUSS nachgewiesene Schwefelwasserstoffbildung aus organischem Schwefel ein nennenswertes Maß annimmt, ist noch umstritten. Sicher ist, daß der organische Schwefel zur Korrosion beiträgt, wobei Messing- und Kupferteile in den Zählern und Reglern besonders gefährdet sind. Verstärkt wird dieser Angriff unter dem Einfluß höherer Temperaturen. Kupfer bildet in Gegenwart von Schwefelwasserstoff und organischem Schwefel Kupfersulfid. Erscheinungen, die mit der Zerstörung der Werkstoffe einhergehen, wurden insbesondere an Sicherheits- und Regeleinrichtungen von Gasgeräten, z. B. Gasschaltern, Zündsicherungen und Temperaturreglern beobachtet, die im Bereich der Strahlungswärme der Gasflammen liegen. Auch die aus Messing gefertigten Rechenbrenner der Wasserdurchlauferhitzer fallen der Zerstörung anheim, wobei der Angriff im Inneren der Brennerrohre erfolgt. Diese Erscheinungen sind von OECHELHÄUSER ausführlich behandelt worden [15].

Bei der Verbrennung des Gases bilden die organischen Schwefelverbindungen in gleicher Weise wie der Schwefelwasserstoff Schwefeldioxyd. Unter dem Einfluß des sich aus dem Ammoniakgehalt des Gases bei der Verbrennung bildenden Stickoxyds und katalytisch wirkender Metalle bzw. Metalloxyde kann ein wesentlicher Teil des Schwefeldioxyds zu Schwefeltrioxyd oxydiert werden. Die schwefelsäurehaltigen Abgase führen bei Unterschreitung ihres Taupunktes zu erheblichen Korrosionen, sowohl im Gerät als auch in den Abgasleitungen. Bei Wasserdurchlauferhitzern ist diese Taupunktunterschreitung eine normale, betriebsbedingte Erscheinung, so daß besonders starke Korrosionen auftreten. Das bei diesem Vorgang gebildete Kupfersulfat führt neben der Verstopfung der Brenneröffnungen zur Verringerung der Abgasquerschnitte. Dadurch kann die Leistung der Geräte so weit vermindert werden, daß von einer einwandfreien Funktion nicht mehr gesprochen werden kann. Weiter entsteht infolge Stauung der Abgase Luftmangel am Brenner. Die mit der Bildung von Kohlenoxyd verbundene unvollkommene Verbrennung kann sich sowohl bei abzugslosen Gasgeräten als auch bei Geräten mit Abgasabführung lebensbedrohend auswirken. Auch bei einwandfreier Funktion abzugsloser Geräte wird bei hohem Gehalt des Gases an organischem Schwefel von den Gasverbrauchern die Geruchsbelästigung durch die in den Abgasen enthaltenen Oxyde des Schwefels störend empfunden. Die Realisierung der geplanten starken Ausweitung der Gasanwendung im Haushalt wird nicht zuletzt von einer Lösung dieses Problems abhängen.

Bei gewerblichen und industriellen Wärmeprozessen kann sich der Gehalt des Gases an organischem Schwefel schädlich auf das Erzeugnis auswirken. Einzelne Produkte, die einer Wärmebehandlung unterworfen werden, sind gegen Schwefelverbindungen in den Brenngasen empfindlich. Hierzu gehören z. B. bestimmte Glaswaren, Emailen, Buntmetalle und Speziallegierungen. Der sich aus dem Gehalt des Gases an organischem Schwefel für die Gaswirtschaft ergebende Nachteil ist darin zu sehen, daß die Wärmekosten bei der zum Schutz des Erzeugnisses gegen schädliche Einflüsse der Schwefelverbindungen in den Verbrennungsprodukten not-



wendigen indirekten Beheizung zu hoch sind, so daß auf die Gasanwendung verzichtet oder ein sehr niedriger Gaspreis gefordert wird [16] [17].

### Behandlung des organischen Schwefels in den Reinheitsvorschriften für Stadtgas

Sowohl der anorganische als auch der organische Schwefel des Gases sind als Verunreinigung anzusehen, deren weitgehende Entfernung erforderlich ist. Für die Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff stehen allen Gaswerken wirksame technische Verfahren zur Verfügung. Eine wesentliche Verringerung oder vollständige Entfernung der organischen Schwefelverbindungen des Gases ist dagegen ungleich schwieriger. Aus diesem Grunde haben nur wenige Länder eine Begrenzung des organischen Schwefels des Stadtgases in die Gütevorschriften für Stadtgas aufgenommen. Selbst Großbritannien, das sich mit Rücksicht auf die Notwendigkeit der Entgasung schwefelreicher Kohle seit einem halben Jahrhundert mit dem Problem des organischen Gasschwefels befaßt, hat eine vorübergehende Begrenzung des Gesamtschwefels im Stadtgas wieder aufgehoben, so daß heute lediglich sehr scharfe Forderungen hinsichtlich der Schwefelwasserstoffreinheit bestehen.

Die sich aus dem hohen Gehalt an organischem Gasschwefel insbesondere bei der Gasverwendung ergebenden Schwierigkeiten haben dazu geführt, daß sich das Gasfach Großbritanniens im besonderen Maße mit der Entwicklung von Verfahren zur Entfernung des organischen Gasschwefels befaßt hat und eine Reihe technischer Anlagen betreibt. In neuerer Zeit wirkt sich in Großbritannien der scharfe Wettbewerb der verschiedenen Energieformen um die Wärmeversorgung des Haushaltes im Streben nach einer Erhöhung der Qualität des Gases aus. In diesem Zusammenhang wird eine fühlbare Senkung des organischen Gasschwefels angestrebt. Auch in der Sowjetunion sind Anlagen zur Verminderung des organischen Schwefels von Schieferschwelgas errichtet worden [18].

Tabelle 5. TGL-Entwurf „Stadtgas“ (Auszug)

Chemische Eigenschaften des Stadtgases	
1. Wasserstoff	$\geq 35$ Vol.-%
2. Sauerstoff	$\leq 0,5$ "
3. Reinheit	
Bestandteile	zulässige Höchstmenge g/100 m <sup>3</sup>
Schwefelwasserstoff	
bei Niederdruckversorgung	2
bei Hochdruckversorgung	
bis 25 at	0,5
über 25 at	0,2
Organische Schwefelverbindungen	40
Cyanwasserstoff	15
Ammoniak	0,5
Naphthalin	
in Abhängigkeit vom Gasdruck	5
p in at	$\frac{5}{p}$
Teer- und Ölnebel	frei



Frankreich strebt im Hinblick auf eine Einschränkung der Störungen und Korrosionen in den mit hohen Drücken betriebenen Ferngasnetzen eine Begrenzung des organischen Gasschwefels auf 20 g/100 m<sup>3</sup> an [19].

Tabelle 5 zeigt, daß der Entwurf der TGL „Stadtgas“ für die DDR einen Höchstwert des organischen Gasschwefels von 40 g/100 m<sup>3</sup> Gas vorsieht [20]. Dieser Wert stellt einen Kompromiß dar. Im Augenblick stehen weder eine schwefelarme Kohle noch ein Verfahren, das eine ausreichende Verminderung des organischen Gasschwefels erwarten läßt, zur Verfügung. Untersuchungen haben ergeben, daß selbst der hohe Wert von 40 g/100 m<sup>3</sup> bei einzelnen Werken wesentlich überschritten wird. Die Anforderungen müssen verschärft werden, sobald die Voraussetzungen für eine Verminderung des organischen Gasschwefels durch Bereitstellung geeigneter Entschwefelungsverfahren gegeben sind.

Die vorgesehene Begrenzung des organischen Gasschwefels wird eine Reihe Fragen aufwerfen, deren Bearbeitung dazu beitragen wird, der Lösung des Gesamtproblems näherzukommen.

#### Bestimmungsverfahren für die organischen Schwefelverbindungen in Gasen

Die Bestimmung des organischen Gesamtschwefels in Gasen nach ROELEN-FEISST bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Allerdings ist zu beachten, daß die zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes vorzuschaltende Cadmiumacetatlösung kleinere Anteile des organischen Schwefels, insbesondere die Thiophenole, zurückhalten kann.

Zur Trennung der organischen Schwefelverbindungen in Verbindungsgruppen steht eine in Großbritannien für die Untersuchung von Stadtgas ausgearbeitete Methode zur Verfügung [21]. Sie arbeitet nach dem Prinzip der fraktionierten Absorption bzw. chemischen Umsetzung der einzelnen Schwefelverbindungen bzw. Verbindungsgruppen mit spezifischen Absorptionsmitteln. Die nicht zurückgehaltenen Schwefelverbindungen werden nach ROELEN-FEISST bestimmt. Die Ermittlung der in jeder Stufe zurückgehaltenen Schwefelverbindungen erfolgt durch Differenzbildung. Das Schema dieses Verfahrens ist aus Bild 2 ersichtlich.

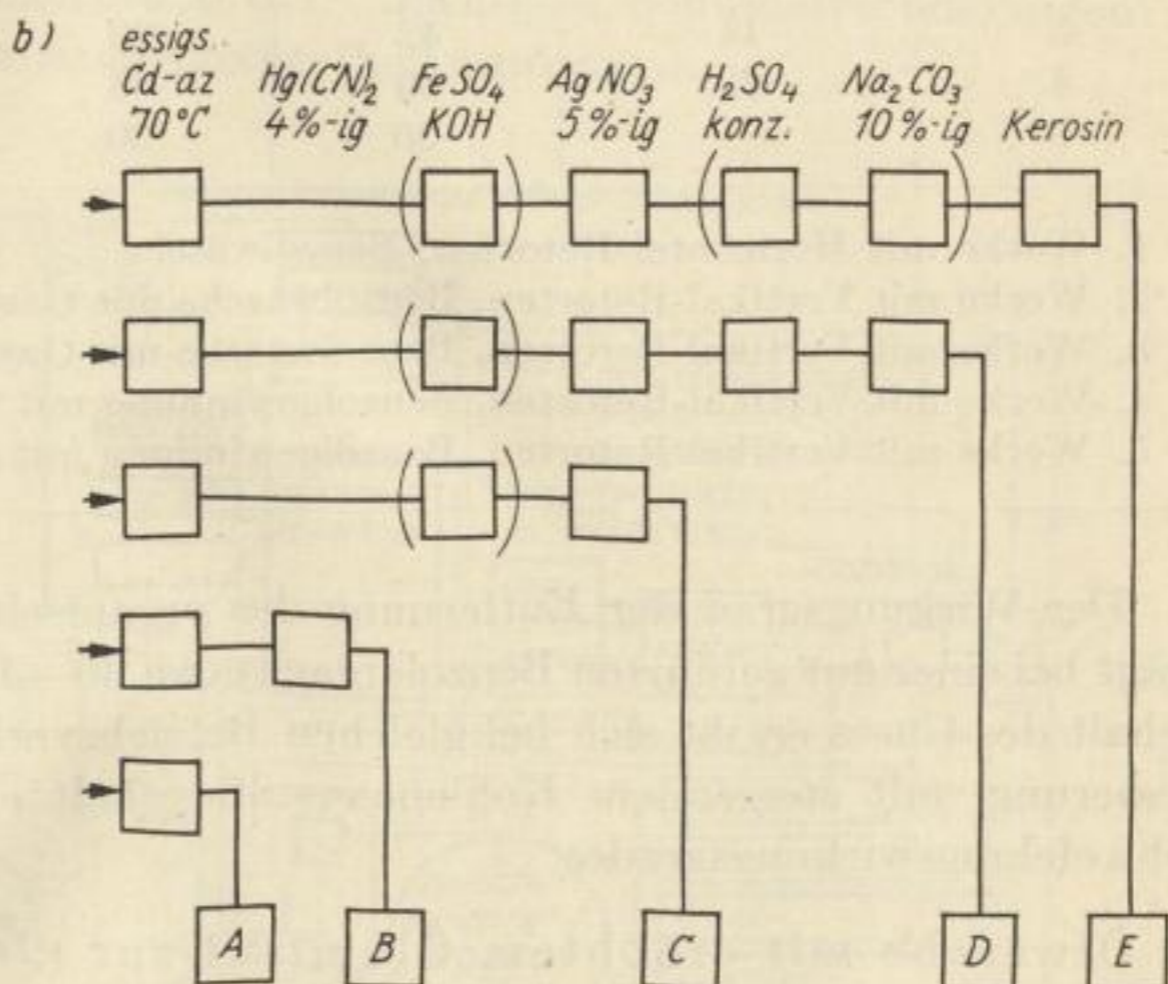
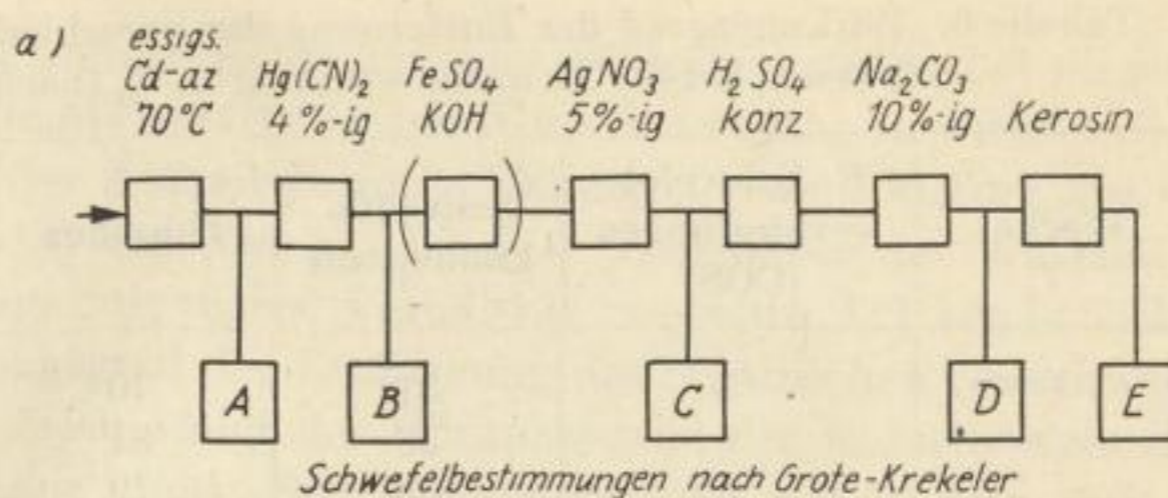
Als Absorptionsmittel dienen:

für Schwefelwasserstoff	essigsaure Cadmiumacetatlösung bei 70 °C;
für Mercaptane	4%ige Quecksilber-II-Cyanidlösung;
für Sulfide und Disulfide	5%ige Silbernitratlösung;
für Thiophen	konz. Schwefelsäure, nachgeschaltet 10%ige Natriumcarbonatlösung zum Zurückhalten von sauren Dämpfen;
für Schwefelkohlenstoff	Kerosin (schwefelarme Dieselölfraction).
Kohlenoxysulfid wird als Rest ermittelt.	

Die Methode ist gegenüber der ursprünglichen Vorschrift inzwischen geringfügig geändert worden. Sie bedarf jedoch einer weiteren Überprüfung. Es erscheint deshalb zweckmäßig, über die Genauigkeit des Verfahrens nach Abschluß der laufenden Untersuchungen zu berichten.



Bild 2. Analysenschema zur Aufgliederung der organischen Schwefelverbindungen in Gasen



- A = gesamter organischer Schwefel
- A - B = Mercaptanschwefel
- B - C = Sulfid- und Disulfidschwefel
- C - D = Thiophenschwefel
- D - E = Schwefelkohlenstoffschwefel
- E = Kohlenoxysulfidschwefel

### Verfahren zur Verringerung des organischen Schwefels im Gas

Die Herabsetzung des Gehaltes des Stadtgases an organischem Gasschwefel wird für die Gaswerke der Deutschen Demokratischen Republik dann erforderlich, wenn der Wert von 40 g/100 m<sup>3</sup> überschritten wird und der wirtschaftlichste Ausweg über den Einsatz eines schwefelärmeren Entgasungs- oder Vergasungsrohstoffes nicht besprochen werden kann.

Mit folgenden Verfahren ist eine Verringerung des organischen Schwefels im Stadtgas zu erreichen:

#### a) Ölwäsche zur Benzolgewinnung

Bei der Ölwäsche zur Benzolgewinnung werden, wie Tabelle 6 zeigt, ein wesentlicher Teil des Thiophens, etwa ein Drittel des Schwefelkohlenstoffs sowie der Mercaptane und nur wenig Kohlenoxysulfid ausgewaschen [22].



Tabelle 6. Wirkungsgrad der Entfernung der verschiedenen Gruppen des organischen Schwefels bei der Benzolgewinnung in % (nach WOOD und CLAYDON)

Werke	fl. Schwefelverbindungen (COS)	Schwefelkohlenstoff	Thiophen	Merkaptane	bezogen auf den gesamten org. Schwefel
1	3	37	70	41	35
	6	36	81	27	37
	5	28	79	33	33
2	5	26	94	52	32
3	11	42	80	71	41
4	22	89	64	40	62
5	—	35	60	40	28

1. Werke mit Horizontal-Retorten, Benzolwäsche  
 2. Werke mit Vertikal-Retorten, Benzolwäsche mit Gasöl  
 3. Werke mit Vertikal-Retorten, Benzolwäsche mit Gasöl, Spezialkohle  
 4. Werke mit Vertikal-Retorten, Benzolgewinnung mit neuer Aktivkohle  
 5. Werke mit Vertikal-Retorten, Benzolgewinnung mit gebrauchter Aktivkohle.

Der Wirkungsgrad der Entfernung des organischen Schwefels aus dem Gas beträgt bei einer gut geführten Benzolanlage etwa 30—40%. Mit steigendem Thiophengehalt des Gases ergibt sich bei gleichen Betriebsverhältnissen der Anlage eine Verbesserung, mit steigendem Kohlenoxysulfidgehalt eine Verschlechterung des Entschwefelungswirkungsgrades.

b) Ölwäsche mit erhöhtem Ölumlaufl zur gleichzeitigen Benzolgewinnung und zur Teilentfernung des organischen Schwefels

Der hohe Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs und der Merkapthane läßt erwarten, daß der Entschwefelungseffekt der Ölwäsche mit der Erhöhung der umlaufenden Waschölmenge steigt. Zur Gewinnung einwandfreier Zahlenwerte für dieses veränderte Waschverfahren wurde im Jahre 1937 in Kensal Green (Großbritannien) eine Waschölanlage für die volle Werkleistung errichtet [23]. Die Möglichkeit einer

Tabelle 7. Wirkungsgrad der Entfernung des organischen Schwefels nach Gruppenbestandteilen bei Ölwäsche mit erhöhtem Ölumlaufl (nach HOLLINGS, HUTCHISON, GRIFFITH)

Verbindungsgruppe	Gaserzeugungsanlage				Wirkungsgrad der Entfernung
	Vertikalretorten	Schrägretorten	Mischgas	Gasausgang	
	[g/100 m <sup>3</sup> Gas]				[%]
Merkaptane	5,1	2,5	4,1	1,1	70
Thiophen	11,5	19,1	14,0	1,8	87
Schwefelkohlenstoff	45,0	39,0	43,0	4,3	90
fl. Schwefelverbindungen	12,9	11,3	12,4	12,4	
Gesamtschwefel	74,5	71,9	73,5	19,6	73



wesentlichen Erhöhung der Waschölbeaufschlagung des Wäschers wurde bei dieser Anlage sichergestellt. Um den Dampfbedarf für den Abtreibevorgang in wirtschaftlichen Grenzen zu halten, steht der Abtreiber unter Vakuum (etwa 300 Torr abs.). Das Verhältnis Gas:Waschöl ( $\text{m}^3/\text{l}$ ) liegt bei 1:4 bis 1:5. Gegenüber der Waschölbeaufschlagung einer Benzolanlage mit einem Verhältnis von etwa 1:1 ergibt sich ein wesentlich günstigerer Wirkungsgrad der Entfernung des organischen Gasschwefels. Wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist, steigt der Wirkungsgrad der Entschwefelung bei den Komponenten „Merkaptane“ und „Schwefelkohlenstoff“ auf 70 bzw. 90%. Dagegen bleibt die Ölwäsche hinsichtlich der „flüchtigen Schwefelverbindungen“, also insbesondere hinsichtlich des Kohlenoxysulfids unwirksam.

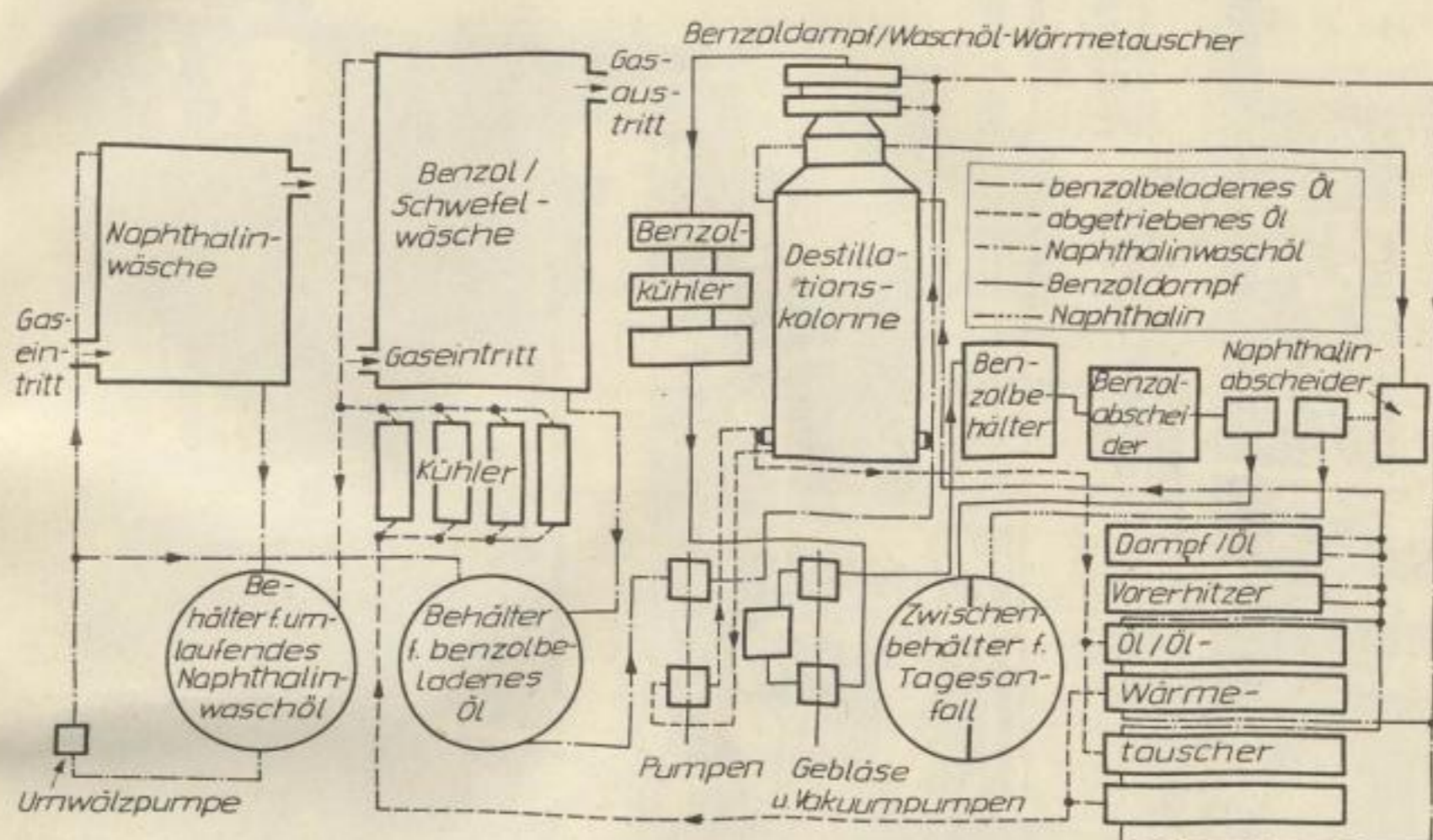


Bild 3. Fließschema einer Anlage zur Entfernung des organischen Schwefels

Das Fließschema einer im Jahre 1956 in Rotherham errichteten Anlage zeigt Bild 3, während Bild 4 ein Foto der Anlage darstellt [24]. Mit der Anlage in Rotherham wird bei einem Gas/Öl-Verhältnis ( $\text{m}^3/\text{l}$ ) von etwa 1:3 ein Gehalt an organischem Schwefel im Reingas von unter  $20 \text{ g}/100 \text{ m}^3$  bei einem Ausgangswert von etwa  $50 \text{ g}/100 \text{ m}^3$  erreicht, so daß sich ein Entschwefelungswirkungsgrad von 60% ergibt. Dieser für eine Anlage zur Intensiv-Ölwäsche verhältnismäßig geringe Wirkungsgrad ist auf das niedrige Gas/Öl-Verhältnis zurückzuführen. Eine Erhöhung der Schwefel-auswaschung wäre durch die Erhöhung der Ölbeaufschlagung des Wäschers ohne weiteres möglich. Für die gewählte Fahrweise sind wirtschaftliche Gesichtspunkte ausschlaggebend.

In Verbindung mit der intensiven Ölwäsche tritt eine nicht unerhebliche Minderung der Verbrennungswärme des Gases ein. In ungünstigen Fällen wird durch den Benzolentzug der vorgeschriebene Wert der Verbrennungswärme unterschritten. Da die Benzolgewinnung für die in Großbritannien gegebenen Verhältnisse wirtschaftlich ohnedies nicht interessant ist, wird bei einzelnen Werken das fraktioniert



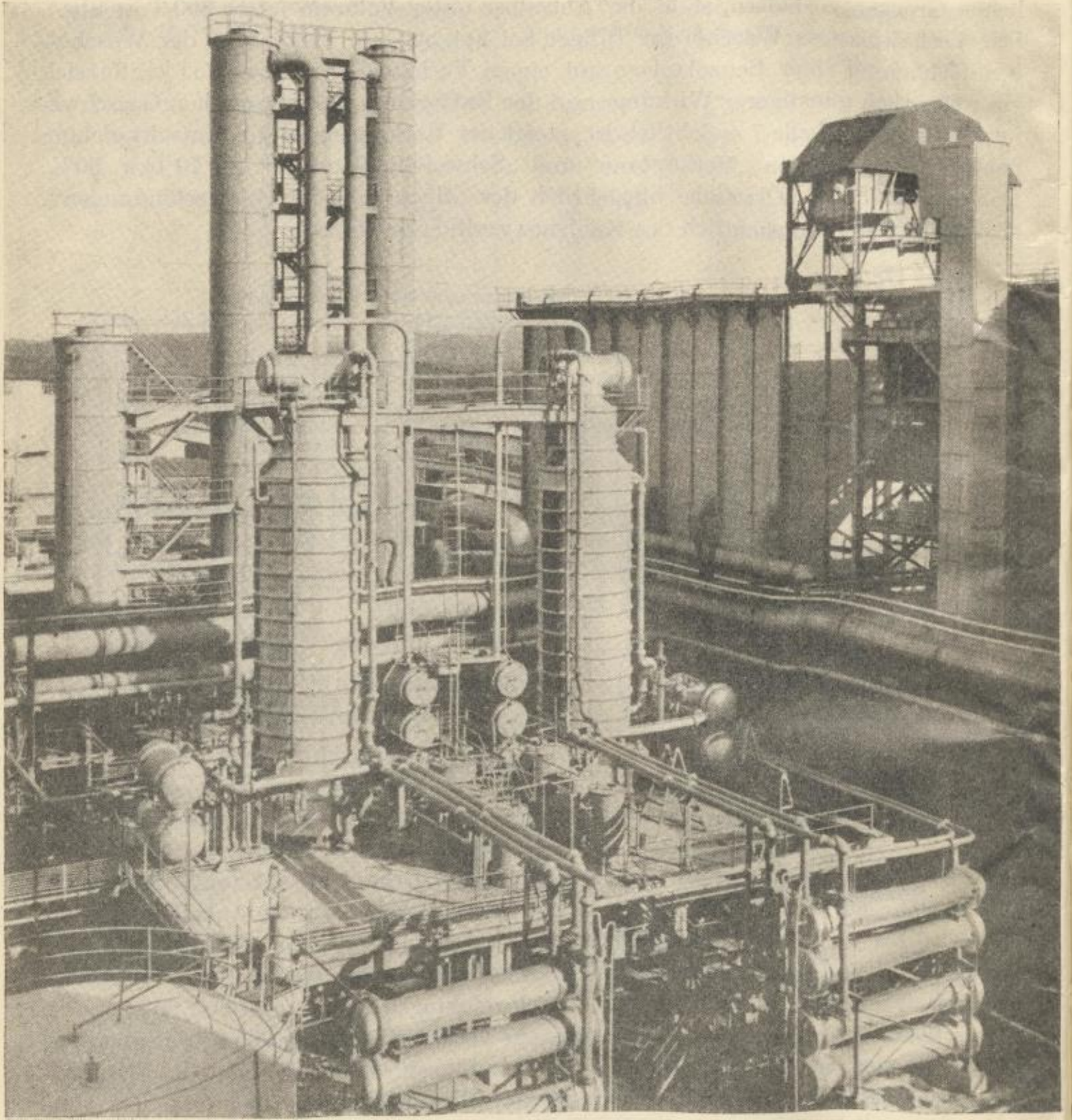


Bild 4. Gesamtansicht einer Benzolgewinnungs- und Entschwefelungsanlage mit den Benzolwäschern im Hintergrund. Rechts ist der Turmreiniger zu sehen



destillierte Benzol dem Gas wieder zugegeben. Bei dieser Arbeitsweise verbleibt allerdings der Thiophenschwefel im Benzol und wird dem Gas erneut zugeführt, wodurch der Wirkungsgrad der Entschwefelung verschlechtert wird. Günstiger wirkt sich der Zusatz von schwefelarmem Flüssiggas oder Erdgas aus.

#### c) Ölwäsche unter Druck

Der Wirkungsgrad der Entschwefelung des Gases durch Ölwäsche kann neben der Erhöhung der spezifischen Waschölmenge auch durch Steigerung des Gasdruckes verbessert werden. Über gute Erfahrungen mit dieser Betriebsweise wird berichtet.

#### d) Aktivkohleverfahren zur Benzolgewinnung

Das Aktivkohleverfahren zur Benzolgewinnung gestattet ebenfalls eine Teilentfernung der organischen Schwefelverbindungen. Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, hängt der Wirkungsgrad der Entfernung der einzelnen Verbindungsgruppen des organischen Gasschwefels durch Aktivkohle in gleicher Weise wie beim Waschölverfahren vom Dampfdruck der Gruppenbestandteile ab, so daß insbesondere ein größerer Teil des Thiophens und des Schwefelkohlenstoffs sowie etwa 40% der Merkaptane von der Kohle adsorbiert werden, während der Gehalt des Gases an Kohlenoxysulfid nur bei neuer Kohle etwas verringert wird. Der Entschwefelungswirkungsgrad ist in starkem Maße vom Alterungszustand der Kohle abhängig. Die zunehmende Unwirksamkeit der Kohle ist durch eine wachsende Ausschaltung der feinsten Poren durch Verstopfung mit Harzen, die sich aus einzelnen Gasbestandteilen bilden, zu erklären. Während mit neuer Kohle, bezogen auf den Gesamtschwefel, ein Wirkungsgrad der Entschwefelung von 60% erreicht wird, beträgt dieser für gebrauchte Aktivkohle nur 30%. Von der Verringerung der Adsorptionswirkung wird neben dem Kohlenoxysulfid insbesondere der Schwefelkohlenstoff betroffen.

#### e) Aktivkohleverfahren mit verkürztem Adsorptions-Zyklus zur Gewinnung von Benzol und zur Verringerung des organischen Gasschwefels

Bei der Benzolgewinnung nach dem Aktivkohleverfahren wird der Adsorptionszyklus beim Durchbruch des Benzols abgebrochen. Vor dem Erreichen dieses Punktes verdrängt das Benzol die leichter als Benzol siedenden Bestandteile von der Kohle. Zur Erhöhung des Wirkungsgrades der Entfernung des organischen Schwefels ist eine Verkürzung des Adsorptions-Abtreibezyklus erforderlich. Nach den Erfahrungen im Gaswerk BECKTON (London) kann bei dieser Arbeitsweise ein Wirkungsgrad der Entfernung des organischen Schwefels von etwa 70% erreicht werden [25]. Mit dem häufigeren Abtreiben des Benzols von der Kohle steigt der spezifische Dampfverbrauch. Damit ergeben sich gegenüber dem normalen Betrieb einer Aktivkohleanlage erhöhte Betriebskosten.

Auch für dieses Verfahren gilt der Einwand, daß die weitgehende Entfernung des Benzols zu einer unerwünschten Herabsetzung der Verbrennungswärme des Gases führt, so daß unter Umständen Maßnahmen ergriffen werden müssen, um durch Zugabe von heizwertreichem Flüssiggas bzw. fraktioniert destilliertem Benzol eine Wiedererhöhung der Verbrennungswärme auf den vorgeschriebenen Wert zu erreichen.



### f) Thermisch-katalytische Verfahren zur Entfernung der organischen Schwefelverbindungen

Während es sich bei den bisher geschilderten Verfahren um übliche Verfahrenswege der Gasaufbereitung handelt, die zum Teil der Aufgabe einer verstärkten Entfernung des organischen Gasschwefels angepaßt worden sind, ist die Entwicklung thermisch katalytischer Verfahren von vornherein im Hinblick auf die Entfernung der organischen Schwefelverbindungen erfolgt. Die bekanntesten Verfahren sind das Carpenter-Evans-Verfahren, das Verfahren der Gas Light and Coke Company (GLCC-Verfahren) und der Holmes-Maxted-Prozeß. Die ersten beiden Verfahren arbeiten unter Verwendung von Nickelsub-sulfid als Katalysator. Sie unterscheiden sich durch die Temperatur des Katalysatorbettes und die Art der Aufheizung des Gases. Beim Carpenter-Evans-Verfahren beträgt die Arbeitstemperatur etwa bis  $440^{\circ}\text{C}$ , beim GLCC-Verfahren  $230$  bis  $360^{\circ}\text{C}$ . Die Aufheizung des Gases erfolgt bei dem Carpenter-Evans-Verfahren indirekt. Beim GLCC-Verfahren wird dagegen dem Gas eine geringe Menge Luft zugegeben, so daß der Wärmebedarf durch Verbrennung eines Teiles des im Gas enthaltenen Wasserstoffs gedeckt wird. In Abhängigkeit von diesen Abweichungen der Wärmebereitstellung werden die organischen Schwefelverbindungen bei dem erstgenannten Verfahren in Schwefelwasserstoff, im zweiten Falle teilweise in Schwefeldioxyd und teilweise in Schwefelwasserstoff umgewandelt.

Bei dem Holmes-Maxted-Prozeß wird als Katalysator Nickelthiomolybdat bei Temperaturen von  $330$  bis  $380^{\circ}\text{C}$  verwendet. Die Bereitstellung der für die Aufheizung des Gases erforderlichen Wärme erfolgt durch indirekte Beheizung und durch innere Verbrennung unter Heranziehung des Sauerstoffgehaltes des Gases. Bei der Umformung der organischen Schwefelverbindungen entsteht — wie auch beim Carpenter-Evans-Verfahren — Schwefelwasserstoff. Es ergibt sich somit die Notwendigkeit, dem Verfahren eine kleine Trockenreinigung zur Entfernung des Schwefel-

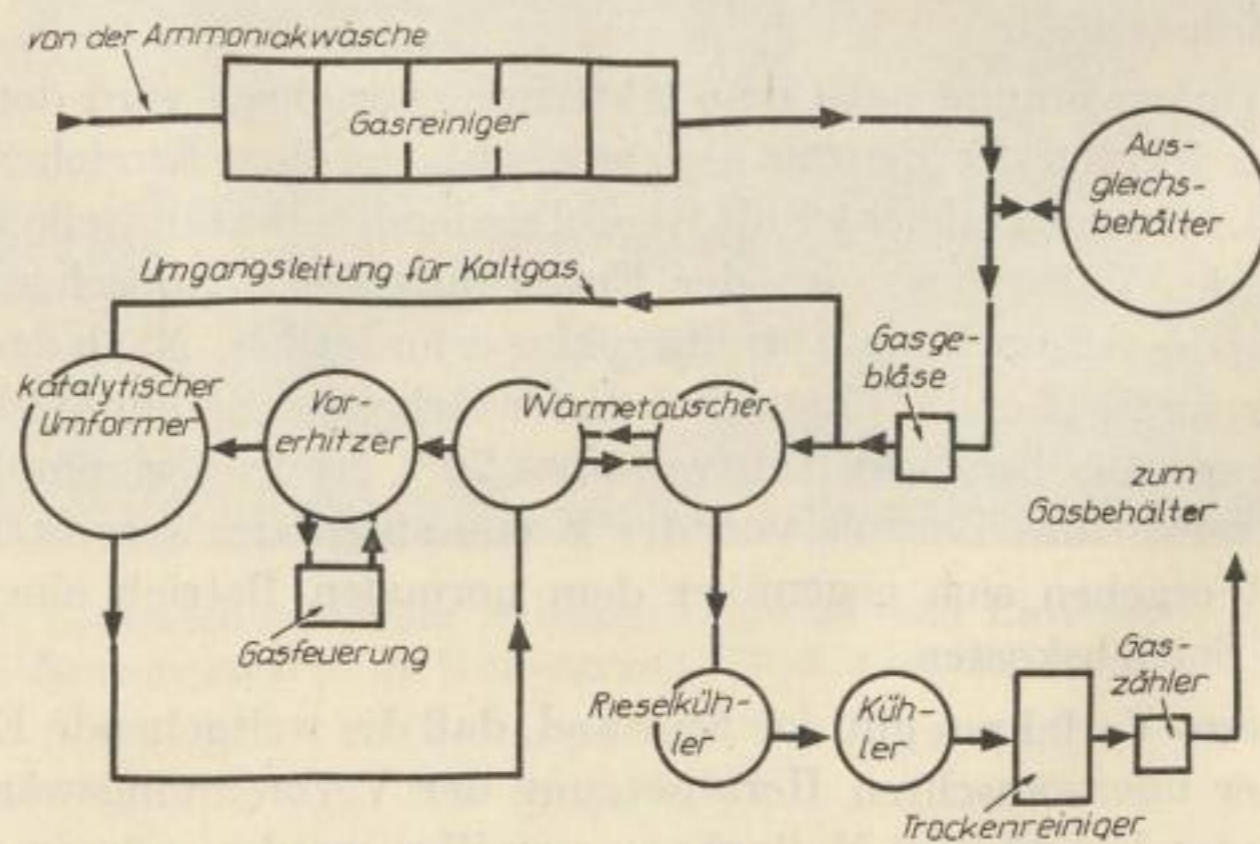


Bild 5. Fließschema einer Anlage zur katalytischen Entfernung des organischen Schwefels



wasserstoffes nachzuschalten. Im Falle des GLCC- und Holmes-Maxted-Verfahrens erfolgt die nachträgliche Gasreinigung mit einer alkalischen Waschlösung und mit Reinigungsmasse.

Von den drei geschilderten Prozessen ist das Carpenter-Evans-Verfahren inzwischen verlassen worden, weil bei den hohen Arbeitstemperaturen bereits eine starke Rußbildung auftritt. Auch die weiteren Prozesse haben sich nicht in dem erwarteten Maße eingeführt, da die Kosten der Verfahren noch verhältnismäßig hoch sind.

Bild 5 zeigt das Fließschema des Holmes-Maxted-Prozesses, der großtechnisch bei der Jersey-Gas Company angewendet wird [26].

Tabelle 8 läßt erkennen, daß bei diesem Verfahren Schwefelkohlenstoff mit 91% besonders weitgehend entfernt wird, während das Kohlenoxysulfid zu etwa 40% im Gas verbleibt. Im Gegensatz zu den günstigen Wirkungsgraden der Ölwäsche und des Aktivkohleverfahrens hinsichtlich der Entfernung des Thiophens ist die Umsetzung des Thiophens bei den katalytischen Verfahren mit etwa 20% und weniger recht ungünstig. Als Ursache hierfür wird eine Vergiftung des Katalysators durch Verunreinigungen des Gases angenommen, die sich insbesondere auf die Umsetzung dieses Bestandteiles des organischen Gasschwefels auswirkt.

Tabelle 8. Wirkungsgrad der Entfernung des organischen Schwefels nach Verbindungsgruppen beim Holmes-Maxted-Verfahren (nach CLARK) [27]

Verunreinigung	Eingang g/100 m <sup>3</sup>	Ausgang g/100 m <sup>3</sup>	Wirkungsgrad der Entfernung %
Thiophen	10,3	8,3	20
Schwefelkohlenstoff	33,3	3,0	91
Kohlenoxysulfid	9,4	4,1	56
	53,0	15,4	71

Die bei der katalytischen Teilentfernung des organischen Gasschwefels nach dem Holmes-Maxted-Verfahren möglichen Reaktionen sind in Tabelle 9 aufgeführt.

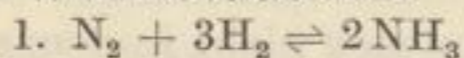
Der Umstand, daß beim adsorptiven und absorptiven Verfahren eine ungenügende Entfernung des Kohlenoxysulfids, beim katalytischen Verfahren dagegen eine unzureichende Entfernung des Thiophens zu verzeichnen ist, hat zu dem Gedanken geführt, dem Absorptions- bzw. Adsorptionsverfahren das katalytische Verfahren vor- oder nachzuschalten. Bei dieser technischen Lösung dürfte es in jedem Falle möglich sein, die Menge der organischen Schwefelverbindungen im Gas unter 10 g/100 m<sup>3</sup> Gas zu erhalten.

Anlagen zur katalytischen Entschwefelung des Stadtgases sind in Großbritannien bis zur Errichtung der Anlage der Jersey Gas Company, die am 25.5.1957 in Betrieb genommen wurde, nur für kleinere Leistungen in gasverbrauchenden Betrieben, die mit einer schädlichen Beeinflussung der Produkte durch die Oxyde des Schwefels in

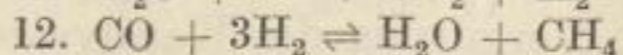
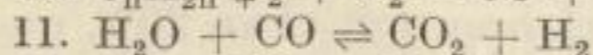
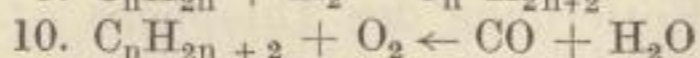
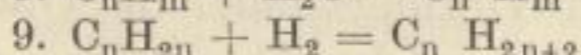
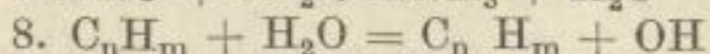
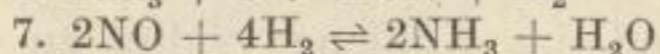
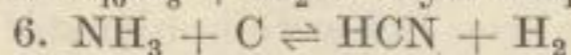
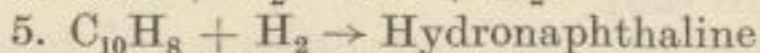
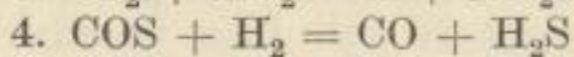
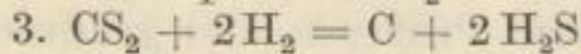
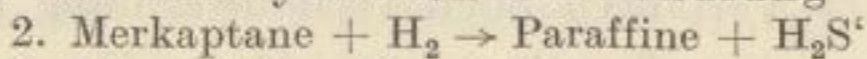


Tabelle 9. Chemische Reaktionen bei der katalytischen Entfernung des organischen Gasschwefels (nach WEDGWOOD)

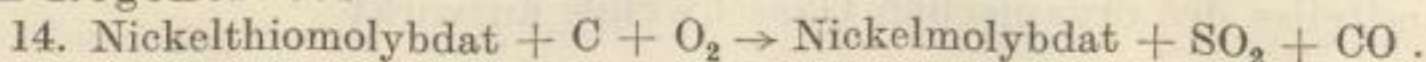
im Wärmetauscher



bei der katalytischen Umwandlung



im Regenerator



den Verbrennungsprodukten des Gases rechnen mußten, zur Aufstellung gelangt. Die Wahl einer katalytischen Anlage erfolgte von der Jersey Gas Company ausdrücklich unter Hinweis auf den hohen Kohlenoxysulfidgehalt des Gases, der — wie Tabelle 10 zeigt — den Einsatz einer Ölwäsche mit erhöhtem Ölumlaufl wegen des zu erwartenden niedrigen Wirkungsgrades von vornherein ausschloß. Weiter waren für die Wahl der katalytischen Anlage Schwierigkeiten hinsichtlich des Benzolabsatzes maßgebend.

Die mit der katalytischen Anlage gewonnenen Erfahrungen werden als gut bezeichnet. Die Inbetriebnahme der Anlage wurde zum Anlaß genommen, den Einfluß des besser gereinigten Gases auf die Verteilungsanlagen und auf die Verbrauchs-

Tabelle 10

Zusammensetzung des organischen Gasschwefels bei der Jersey Gas Company in  $\text{g}/100 \text{ m}^3$  (kontinuierlich arbeitende Vertikalretorten mit Wassergaserzeugung) (nach WEDGWOOD)

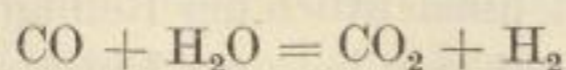
Thiophen	6,4
Schwefelkohlenstoff	33,4
Kohlenoxysulfid	38,6
Merkaptane	3,0
Gesamtschwefel	81,4



geräte schärfstens zu überwachen. Dabei hat sich gezeigt, daß sich die Teilentfernung der organischen Schwefelverbindungen außerordentlich günstig ausgewirkt und zu einer Erhöhung des Gasverkaufes geführt hat. Weiter hat sich ergeben, daß die Abstände für die Durchsicht der gegen schwefelhaltiges Gas besonders empfindlichen Geräte, z. B. Wasserdurchlauferhitzer, Zentralheizungskessel, gasbeheizte Boiler, wesentlich verringert werden konnten, da die Verschmutzung des Verbrennungsraumes dieser Geräte stark zurückgegangen ist. Die Klagen über Geruchsbelästigungen bei abzugslosen Gasgeräten hörten auf.

#### g) Konvertierung des Kohlenoxyds

Bei der Konvertierung des im Wassergas enthaltenen Kohlenoxyds nach der Gleichung



wird der organische Schwefel umgewandelt und entfernt. Einige der neueren Gaserzeugungsverfahren führen zu einem hohen Kohlenoxydgehalt des Gases. Versuche, das Kohlenoxyd teilweise zu konvertieren, zeigten, daß bei Wahl eines geeigneten Katalysators nicht nur ein guter Umsetzungswirkungsgrad des Kohlenoxyds, sondern gleichzeitig ein hoher Grad der Umsetzung der organischen Schwefelverbindungen erreicht wird (siehe Tabelle 11) [28] [29].

Tabelle 11. Wirkungsgrad der Entfernung der organischen Schwefelverbindungen bei der Konvertierung des Kohlenoxyds (nach PRIESTLEY und BOUCH)

Bestandteil	Wirkungsgrad der Entfernung %
Schwefelkohlenstoff	95
Kohlenoxysulfid	90
Thiophen	20

Diese Werte wurden an einem Gas mit einem Gehalt an organischen Schwefelverbindungen von etwa 63 g/100 m<sup>3</sup> ermittelt. Nach der Konvertierung des Gases sank der Gehalt an organischem Gasschwefel auf etwa 12 g/100 m<sup>3</sup>. Der durchschnittliche Wirkungsgrad der Entfernung der organischen Schwefelverbindungen ergibt sich somit zu etwa 80%. Die im Ausland vielfach erhobene Forderung, den Kohlenoxyd-gehalt des Gases unter einem bestimmten Grenzwert zu halten, läßt dieses Verfahren in einem interessanten Licht erscheinen.

#### h) Appleby-Verfahren zur gleichzeitigen Entfernung von Schwefelwasserstoff und organischem Schwefel

Von der Appleby-Frodingham Steel Co., Scunthorpe, ist ein Verfahren entwickelt worden, bei dem Eisenoxyd im Wirbelbett zur gleichzeitigen Entfernung von Schwefel-



wasserstoff und organischem Schwefel verwendet wird [30][31]. Das Verfahren arbeitet bei einer Temperatur von 350—400°C. Das sulfidierte Eisenoxyd wird in einem Regenerator bei einer Temperatur von 600—800°C abgeröstet und erneut zur Entschwefelung verwendet. Die Röstgase dienen zur Erzeugung von Schwefelsäure.

Der Entschwefelungswirkungsgrad wird sowohl für Schwefelwasserstoff (Ausgangswert 1400 g/100 m<sup>3</sup>) als auch für organischen Schwefel mit 95% angegeben.

Dieser dem Heißfeinreinigungsverfahren der Ruhrchemie nahekommende Prozeß dürfte ebenfalls besonderer Beachtung wert sein.

#### i) Rectisol-Verfahren

Ein bemerkenswerter Erfolg hinsichtlich der Reinigung des Gases unter Einschluß des organischen Gasschwefels hat sich bei dem Einsatz des bei tiefen Temperaturen und unter Druck mit Methanol als Waschflüssigkeit arbeitenden Rectisol-Verfahrens zur Reinigung von Synthesegas in Sasolburg gezeigt, wie Tabelle 12 entnommen werden kann [32]. Das Verfahren ist bevorzugt für Gase geeignet, an die hohe Reinheitsforderungen gestellt werden müssen, bzw. die Verunreinigungen enthalten, die mit den üblichen Verfahren nicht entfernt werden können.

Tabelle 12: Verunreinigungen von Druckgas vor und nach der Rectisolanlage (nach HERBERT)

Bestandteile	Rohgas mg/m <sup>3</sup>	Reingas mg/m <sup>3</sup>
Blausäure	48,0	nicht nachweisbar
Ammoniak	2,3	nicht nachweisbar
Benzin	5100	nicht nachweisbar
H <sub>2</sub> S	4700	nicht nachweisbar
organischer Schwefel	76	0,2—03
H <sub>2</sub> O	gesättigt	völlig trocken
Harzbildnertest	2 min*	nicht nachweisbar

\* Auftreten einer Braunfärbung beim Durchleiten des Gases durch 2 Vol.-% Formaldehyd enthaltende konzentrierte Schwefelsäure

#### k) Druckwasserwäsche und Waschprozesse mit alkalischen Lösungen

Bereits im ersten Abschnitt wurde darauf hingewiesen, daß der organische Gasschwefel im Druckvergasungsgas durch die Drucköl- und Druckwasserwäsche wesentlich vermindert wird. Mit alkalischen Lösungen arbeitende Waschprozesse, z. B. Pottasche- oder Sodawäschen, führen zur Verseifung eines Teiles der organischen Schwefelverbindungen. Bevorzugt tritt eine Verringerung von Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff ein.



### Wirtschaftliche Fragen der Entfernung des organischen Gasschwefels

Obgleich die Herabsetzung des Gehaltes des organischen Schwefels im Stadtgas auf ein erträgliches Maß von vielen Seiten im Hinblick auf den einwandfreien Betrieb der Fortleitungs-, Meß- und Regelanlagen sowie ein störungsfreies Arbeiten der Gasgeräte, weiterhin zur Erhöhung der Sicherheit der Gasanwendung und zur Schaffung besserer Luftverhältnisse in Räumen, in denen Gasgeräte ohne Abführung der Abgase betrieben werden, dringend gefordert wird, ist nicht von der Hand zu weisen, daß Bau und Betrieb der erforderlichen Anlagen mit Kosten verknüpft sind, die im ersten Augenblick als eine zusätzliche wirtschaftliche Belastung der Gasaufbereitung angesehen werden. In keinem Fall wird es leicht sein, den Nachweis der Wirtschaftlichkeit für eine solche Anlage zu führen.

Das Beispiel der Anlage der Jersey Gas Company läßt jedoch erkennen, daß der höhere Reinheitsgrad des Gases wesentliche Ersparnisse bringt, die allerdings nicht im unmittelbaren Erzeugungsbereich des Gases liegen. Die Verringerung des Aufwandes für Gerätedurchsichten sowie zur Beseitigung von Störungen in den Übertragungs- und Verteilungsanlagen und die zu erwartende und im Falle der Jersey Gas Company auch bestätigte Zunahme des Gasverkaufes müssen den Kosten der Verringerung des organischen Schwefels gegenübergestellt werden. Eine solche volkswirtschaftliche Betrachtungsweise bereitet in der Deutschen Demokratischen Republik keine Schwierigkeiten.

Tabelle 13. Gesamtkosten der Teilentfernung des organischen Gasschwefels bei verschiedenen Verfahren

Nr.	Verfahren	Schwefel- entfernung in %	Restgehalt an Schwefel n. d. Anlage [g S/100 m <sup>3</sup> ]	Gesamt- kosten [pence/ 3800 kcal]
1	Normale Ölwäsche zur Benzol- gewinnung	30	40,1	0,03
2	Intensive Ölwäsche, A-Kohle- Verfahren	66	19,5	0,045
3	Wie unter 2, bei Belastung von 50% der gewonnenen Benzolmenge m. d. Zollkosten	66	19,5	0,095
4	Katalytisches Verfahren	66	19,5	0,09
5	Normale Ölwäsche wie unter 1 mit vor- oder nachgeschalteter kataly- tischer Anlage	80	11,5	0,12
6	Aktivkohleverfahren mit verkürz- tem Adsorptionszyklus	80	11,5	0,06
7	Intensive Ölwäsche oder Aktiv- kohleverfahren mit nachgeschal- tetem Zinkoxyd-Kontaktverfahren	90	5,7	0,105
8	Katalytisches Verfahren mit erhöh- ter Wirksamkeit bei verbesserter Wärmeausnutzung	80	11,5	0,083



Tabelle 13 enthält die unter Annahme eines Ausgangsgases mit einem einheitlichen Gehalt an organischem Schwefel bei gleichen Anteilen der einzelnen Verbindungsgruppen für die bekannten Verfahren errechneten Restgehalte an organischem Schwefel und die Gesamtkosten der Teilentfernung der organischen Schwefelverbindungen [33]. Diese sind in Pence/3800 kcal wiedergegeben.

Da eine Umrechnung über die Parität der Währungen die wirklichen Kostenverhältnisse nicht widerspiegelt, soll die Übersicht vor allem einen kostenmäßigen Vergleich der Verfahren untereinander ermöglichen.

Es zeigt sich, daß von allen Verfahren das Aktivkohle-Verfahren mit verkürztem Adsorptionszyklus zu den niedrigsten Kosten führt. Nicht wesentlich höher werden allerdings die Kosten für einen noch zu entwickelnden katalytischen Prozeß mit erhöhter Leistung bei verbesserter Wärmeausnutzung geschätzt. Der heutige katalytische Prozeß sowie die kombinierten Verfahren erfordern dagegen einen gegenüber dem speziellen Aktivkohle-Verfahren erhöhten Kostenaufwand. Es erscheint verfrüht, den Versuch zu unternehmen, die Bau- und Betriebskosten einer solchen Anlage für die Verhältnisse der Deutschen Demokratischen Republik zu errechnen.

Die Perspektive der Gasversorgung der Deutschen Demokratischen Republik sieht den verstärkten Übergang von der Steinkohlenentgasung zur Braunkohlenent- und -vergasung vor. Der zusätzliche Gasbedarf der kommenden Jahre wird in erster Linie auf der Basis von Braunkohle gedeckt. Ein Teil der kleinen und mittleren Gaswerke wird stillgelegt, so daß im wesentlichen große Werke bestehen bleiben. Es muß angestrebt werden, den verringerten Bedarf an Steinkohle zur Versorgung der Gaswerke auf der Basis schwefelarmer Kohle zu decken. Sollte die allgemeine Bereitstellung schwefelarmer Kohle nicht möglich sein, ist diese in allererster Linie den Gaswerken zuzuführen, die auch in Zukunft über Möglichkeiten der Verringerung des organischen Gasschwefels nicht verfügen.

Für die übrigen Werke auf Steinkohlenbasis sind ausreichende Voraussetzungen für die Verminderung des organischen Gasschwefels zu schaffen, wobei dem Umbau vorhandener Benzolanlagen auf erhöhten Ölumlaufl bzw. einer veränderten Betriebsweise der Aktivkohleanlagen besonderes Interesse zuzuwenden ist.

Im Druckvergasungsgas des Kombines Böhlen, das auch in der Perspektive mittels Drucköl- und Druckwasserwäsche aufbereitet wird, dürfte ein Wert von 30 g org. Schwefel/100 m<sup>3</sup> im allgemeinen nicht überschritten werden. Durch die in der Perspektive vorgesehene Reinigung einer Teilmenge des Druckvergasungsgases nach dem Sulfosolvanverfahren ist mit einer Verringerung des organischen Gasschwefels im Reingas zu rechnen.

Die Kombinate Lauchhammer und Schwarze Pumpe führen die Aufbereitung des Gases mittels Rectisolanlagen durch. Die Inbetriebnahme der Rectisolanlage in Lauchhammer ist im zweiten Halbjahr 1961 vorgesehen. Die wesentlich größere Anlage für das Kombinat Schwarze Pumpe wird im Jahre 1964 betriebsfertig sein. In Lauchhammer wird das Rectisolverfahren zum ersten Mal für die Reinigung von Gas angewendet, das der öffentlichen Versorgung zugeführt wird. Es wird sich hinsichtlich der Beseitigung der unangenehmen Geruchsstoffe des Braunkohlen-Hochtemperaturgases besonders günstig auswirken.



Von den Kombinat Lauchhammer und Schwarze Pumpe kann in Zukunft somit die Lieferung eines Gases mit einer hohen Reinheit erwartet werden.

### Zusammenfassung

Im letzten Jahrzehnt ist bei den nach dem klassischen Entgasungsverfahren arbeitenden Werken unter dem Einfluß steigender Schwefelgehalte der Kohle ein wachsender Gehalt des Stadtgases an organischen Schwefelverbindungen aufgetreten. Auch das nach einem neuen Entgasungsverfahren erzeugte BHT-Gas weist einen hohen Gehalt an organischem Schwefel auf. Die Auswirkungen des organischen Gasschwefels auf die Gasaufbereitungs- und Fortleitungsanlagen sowie auf die Gasverbrauchsgeräte erfordern dringend eine Verringerung des Gehaltes dieser Verunreinigung im Gas. Eine im Entwurf vorliegende TGL „Stadtgas“ sieht eine Begrenzung des organischen Gasschwefels vor.

Auf die Zusammenhänge zwischen Menge und Bindungsform des Schwefels in den Einsatzstoffen für die Gaserzeugung einerseits und im Gas andererseits wird eingegangen. Die Gruppenbestandteile des organischen Gasschwefels werden im Verlauf der Entbenzolung des Gases in Abhängigkeit vom Dampfdruck in verschiedenem Maße, jedoch nicht in einem wesentlichen Umfange entfernt. Bei schwefelreichen Kohlen reicht die Verminderung des organischen Gasschwefels bei der Benzolgewinnung nach dem Waschöl- bzw. Aktivkohleverfahren nicht aus, den von der TGL „Stadtgas“ geforderten Reinheitsgrad für organischen Schwefel zu erreichen.

Das Problem der Verminderung des organischen Schwefels kann auf zwei Wegen gelöst werden. Neben dem wünschenswerten, das Problem sofort lösenden Einsatz schwefelarmer Kohle stehen Verfahren zur Verfügung, die eine weitgehende Entfernung der organischen Schwefelverbindungen gestatten. Diese Verfahren werden im einzelnen besprochen. Die niedrigsten Gesamtkosten für die Verringerung des organischen Gesamtschwefels sind beim Einsatz von Aktivkohle- bzw. Waschölanlagen zu verzeichnen. Dagegen sind die Kosten bei den rein katalytischen Verfahren bzw. bei den Ad- und Absorptionsverfahren mit vor- oder nachgeschalteter thermisch-katalytischer Anlage noch verhältnismäßig hoch, so daß der Wunsch offen bleibt, ein thermisch-katalytisches Verfahren mit erhöhter Leistung bei verbesserter Wärmeausnutzung zu entwickeln. Ein Katalysator, der den bei der Umformung der organischen Schwefelverbindungen entstehenden Schwefelwasserstoff bindet und damit den Bau einer besonderen Gasreinigungsanlage für das thermisch-katalytisch behandelte Gas überflüssig macht, wird im Hinblick auf eine Verminderung der Bau- und Betriebskosten der katalytischen Anlagen als erwünscht angesehen. Ein Vorteil des katalytischen Verfahrens gegenüber den Ab- und Adsorptionsverfahren ist die geringe Beeinflussung der Verbrennungswärme des Gases. Nachträgliche Maßnahmen zur Einstellung des vorgeschriebenen Wertes der Verbrennungswärme werden dadurch überflüssig.

Für das BHT-Gas der Kokerei Lauchhammer kommt ab 1961 eine Rectisolanlage in Betrieb. Auch im Kombinat Schwarze Pumpe ist die Reinigung des künftig zu erzeugenden Gases nach dem Rectisolprozeß vorgesehen. Der Rectisolprozeß führt



zu einer hohen Reinheit des Gases. Die Erhöhung der Gasqualität ist nicht nur mit Rücksicht auf die Fortleitung, Verteilung und Anwendung, sondern auch im Hinblick auf die geplante Untergrundspeicherung des Gases zu begrüßen.

Maßnahmen zur Verbesserung der Gasqualität unter Einschluß der Verringerung des organischen Gasschwefels sind vorrangig bei allen Werken durchzuführen, die neben den Kombinat Lauchhammer und Schwarze Pumpe in das Verbundnetz und damit in den Untergrundspeicher einspeisen. Die Möglichkeit der Versorgung mit schwefelarmer Kohle ist zu prüfen. Sofern dieser Weg nicht erfolgreich beschritten werden kann, ist die Umstellung der Benzolanlagen auf weitgehende Entfernung des Benzols mit gleichzeitiger Teilentfernung des organischen Schwefels erfolgreich.

#### Literatur

- [1] FOERSTER, Dr. F., und GEISLER, W.: Über das Verhalten des Schwefels der Kohlen bei ihrer trocknen Destillation. *Z. angew. Chemie* **35** (1922), S. 193—200.
- [2] MUHLERT, F.: Der Verbleib des Kohlenschwefels bei der Schwelung, Verkokung und Verbrennung der Kohlen. *Feuerungstechnik* **25** (1937), 5, S. 149—154.
- [3] MAINZ, HEINRICH: Über den Schwefel in Kohle und Koks. *Glückauf* **87** (1951), S. 1045 bis 1053.
- [4] LISSNER, ANTON: Neue Wege zur Entschwefelung von Braunkohlen. *Freib. Forsch.-H. A 14*, 1952, S. 35—38.
- [5] ANGELOVA, G.: Über die funktionellen Gruppen des organischen Schwefels in der Steinkohle. *Freib. Forsch.-H. A 141*, S. 97—107.
- [6] EATON, S. E., HYDE, R. W., und ROOD, M. H.: Tracer Techniques Used in Study of Coke Sulfur. *Chem. Anal.* **21** (1949), S. 1062—1066.
- [7] KULISCHENKOW, A. S., und MEDWEDEW, K. P.: Anwendung des Radioisotops S 35 für das Studium des Prozesses der thermochemischen Umwandlungen der Schwefelverbindungen von Kohlen bei der Verkokung. *Nachr. Akad. d. Wiss., UdSSR, Abt. Techn. Wissensch.* (1955), Nr. 7, S. 145—149.
- [8] MEDWEDEW, K. P., und PETROPOLSKAJA, W. M.: Das Verhalten des Pyrit- und organischen Schwefels beim Verkoken von Einzelkohlen und Kohlenmischungen. *Nachr. Akad. d. Wiss., UdSSR*, (1955), 8, S. 134—139.
- [9] REINTJES, HANNS JÜRGEN: Die Reaktionen des Schwefels in der Kohle beim Verkokungsvorgang. Eine Untersuchung mit dem radioaktiven Isotop S 35. *Arch. Eisenhüttenwes. E*, **29** (1958) **5**, S. 283—290.
- [10] CLARK, L. J., und SPIVEY, E.: Sulphur-1. The Sulphur Impurity in Town Gas. *Gas J.* **294** (1958), 4949, S. 398—401.
- [11] PARKINSON, JOHN: A Comparison of Carbonising Results Between Lancashire and Yorkshire Coals. *Gas J.* **297** (1959), 4991, S. 419—420.
- [12] NYHILL, A.R.: Processes for the manufacture of gas from oil. *Coke and Gas* (1957) Okt., S. 408—411.
- [13] „Gas“ Productivity Team Report, Brit. Council, London, 1953, S. 147.
- [14] NAUSS: Nachträgliche Bildung von Verunreinigungen im Stadtgas und ihre Folgen auf das Rohrnetz. *GWF* **75** (1932), S. 985—988.
- [15] OECHELHÄUSER, K.: Gasbeschaffenheit und Gaszusammensetzung und ihre Bedeutung für die Gasanwendung. *Energietechn.* **10** (1960), 7, S. 315.
- [16] WOOD, J. W., und CLAYDON, E. W.: A Survey of the Distribution of Organic Sulphur Compounds in Town Gas. The Gas Research Board, London, Publ. **17**, S. 5—6.
- [17] PURKIS, C. H.: Sulphur-2. Sulphur and Gas Appliances. *Gas J.* **294** (1958), 4949, S. 402—404.
- [18] Persönl. Mitteilung
- [19] Assoc. Technique de l'Industrie du Gaz en France: Problèmes techniques particuliers posés par le transport du gaz manufacturé à grande distance et à haute pression. *Internat. Gas Union (IGU)*, Rom, 1958, Ber. No. 9, 7 u. 12.



- [20] TGL 79—11 514 (Entw. April 1960): Gaserzeugung, Stadtgas, Güterwerte und Prüfmetho-  
den. Fachbereich-Standardisierung Energie 1 (1960), 2, Teil 2.
- [21] HOLLINGS, HUTCHISON, GRIFFITH: Removal of Sulphur Compounds from Gas. Inst. Gas  
Engr., London, Publ. 175/64, 37—43.
- [22] siehe [16], S. 19.
- [23] siehe [21], S. 8—36.
- [24] FLEMING, R., und HARRIS, P. G.: Town Gas Desulphurisation by Oil Washing. Gas J.  
297 (1959) 4984, S. 100—105.
- [25] HOLLINGS, H., und HAY, S.: The Recovery of Benzole by Active Carbon. Chem. and Ind.  
(1934), S. 143—155.
- [26] WEDGWOOD, W.: Sulphur-3. Actions, Reactions and Side Reactions of Catalytic Sulphur  
Removal. Gas J. 294 (1958), 4949, S. 404—411.
- [27] siehe [10], S. 400.
- [28] PRIESTLEY, J. J., und BOUCH, W. E.: Modern trends in gas purification. Gas J. 303 (1960),  
5056, S. 130—137.
- [29] CRIBB, G. S., und MARSH, J. D. F.: Carbon Monoxide removal from fuel gases. Gas J.  
301 (1960), 5027, S. 25—30.
- [30] REEVE, L.: Desulphurisation of Coke Oven Gas at Appleby Frodingham, J. Inst. Fuel  
31 (1958), S. 319.
- [31] Appleby-Frodingham Steel Co., Scunthorpe. Chem. Age, 1958. 17. May.
- [32] HERBERT, WILHELM: Das Rectisol-Verfahren zur Reinigung von Druckgasen. Erdöl u.  
Kohle 9 (1956), 2, S. 77—81.
- [33] siehe [10], S. 401.

## Diskussion

*Prof. Dr.-Ing. GRUSON, Freiberg (Sa.):*

Ich danke Herrn REINHARDT für seine sehr gründlichen Ausführungen. Gerade das Problem der Entfernung des organischen Gasschwefels beschäftigt uns außerordentlich stark. Es ist auch niemand besser dazu geeignet, uns hier einen Überblick zu geben, als Herr REINHARDT, der seit 6 Jahren intensiv auf diesem Gebiete arbeitet. Es sind sehr viele Probleme für den Bau von neuen Anlagen von Interesse. Denn neben den reinen Betriebskosten ist — wenn es in den Bereich größerer Anlagen reicht — die Frage der Investitionsaufwendungen von maßgebender Bedeutung.

*Dr. JOACHIM SCHMIDT, Leipzig:*

Herr REINHARDT hat zwei Möglichkeiten genannt, um den organischen Schwefel im Gas niedrig zu halten, wobei die erste Möglichkeit, der Einsatz von Kohlen mit normalem Schwefelgehalt, die einfachste ist. Es bedarf jedoch einer grundsätzlichen Klärung, ob in Zukunft ausreichend schwefelarme Kohlen zur Verfügung stehen. Wenn das nicht der Fall ist, muß die zweite Möglichkeit in Erwägung gezogen werden, den organischen Schwefel wenigstens teilweise zu entfernen. Die derzeitige Situation ist eigentlich verhältnismäßig günstig. Die Kohlen aus der ČSSR und Polen weisen normale Schwefelgehalte auf. Die Kohlen aus dem Kusnezsk-Gebiet zeichnen sich durch einen sehr geringen Schwefelgehalt aus. Es ist daher erstaunlich, daß trotzdem noch Gehalte an organischem Schwefel ermittelt wurden, die höher lagen, als sie in der TGL „Stadtgas“ vorgesehen sind. Meines Erachtens dürfte das daran liegen, daß in einem Teil der Werke, die in das Ferngasnetz einspeisen, die Benzolwaschung nicht in dem Maße betrieben werden kann, wie es notwendig wäre. Bei einer intensiven Benzolwaschung würde wahrscheinlich der Gehalt an organischem Schwefel niedriger sein.

In diesem Zusammenhang ist die Frage von Interesse, ob Sie gleichzeitig mit der Bestimmung des organischen Schwefels auch den Benzolgehalt im Gas ermittelt haben und daraus irgendwelche Zusammenhänge erkennen.



*Dipl.-Chem. REINHARDT, Leipzig:*

Zur Versorgung der Stadt London werden im Gaswerk Beckton täglich etwa 2 Mill. m<sup>3</sup> Gas erzeugt. Das Gas wird in einer Aktivkohleanlage mit verkürztem Adsorptionszyklus entbenzolt. Der Entschwefelungseffekt dieser Anlage liegt zwischen 70 und 80%. Zu den mit der Verringerung des organischen Schwefels verbundenen Kosten liegen auf die Kostenverhältnisse der DDR abgestimmte Werte nicht vor. Angaben in englischen Fachzeitschriften können nicht durch einfache Umrechnung nach der Parität der Währungen übernommen werden. Nur die Relation zwischen den Kosten der verschiedenen Verfahren hat eine beschränkte Aussagekraft.

Zur Frage des organischen Schwefels im Gas und zu seiner Bestimmung ist zu bemerken, daß der höchste Gehalt an organischem Schwefel augenblicklich in dem von der Kokerei Karl Marx in Zwickau erzeugten Gas auftritt. Diese Kokerei setzt sächsische Kohle ohne Zumischung einer schwefelärmeren Kohle durch. Der Gesamtschwefelgehalt dieser Kohle liegt ungefähr bei 2,7%, kann aber auch Werte über 3% erreichen. Der Gehalt des Gases an organischem Schwefel hinter der Benzolanlage erreicht Werte bis etwa 100 g/100 m<sup>3</sup> Gas. Letzte Messungen lagen bei etwa 60 g/100 m<sup>3</sup> Gas. Die Werte schwanken stark. Bei schwefelreichem Koks treten auch im Wassergas hohe Gehalte an organischem Schwefel auf. In den Berliner Gaswerken wurden ähnlich hohe Werte wie im Zwickauer Kokereigas gemessen. Die Bestimmung der organischen Schwefelverbindungen bereitet bei den Werken oftmals Schwierigkeiten. Das gilt nicht nur für die apparative Seite, sondern auch hinsichtlich der Einschränkungen, die sich durch die Brandgefahr in den Werkanlagen bei der Anwendung der Verbrennungsmethode ergeben. In der Kokerei Lauchhammer war die Durchführung umfassender Bestimmungen des organischen Gasschwefels — unterteilt nach Verbindungsgruppen — vor der Ölwäsche vorgesehen, jedoch konnte die Genehmigung zur Durchführung der Arbeiten nicht erreicht werden. Vielleicht ergibt sich die Möglichkeit, den Einfluß einer gut geführten Ölwäsche auf den Gesamtgehalt des organischen Schwefels im Gas und die Anteile der einzelnen Verbindungsgruppen in der Kokerei Karl Marx, Zwickau, zu untersuchen.

Der beim Einsatz schwefelreicher Kohlen erhöhte Gehalt des Gases an Schwefelwasserstoff kann durch eine Wäsche mit einer Eisenhydroxydsuspension, die vor der Trockenentschwefelung anzuordnen wäre, auf einen der Leistung der Reinigungsanlage angepaßten Wert gesenkt werden. Für die Verringerung des organischen Schwefels, dessen Gehalt bei ausschließlicher Verarbeitung dieser Kohle auf 60—100 g/100 m<sup>3</sup> geschätzt werden kann, müßte eine brauchbare Lösung gefunden werden. Auf keinen Fall darf das Problem des organischen Schwefels unberücksichtigt bleiben.

*Prof. Dr.-Ing. GRUSON, Freiberg (Sa.):*

Ich danke Ihnen, Herr REINHARDT, auch für Ihr Schlußwort. Uns hat ja eben gerade die Frage zusammengeführt: Was machen wir, wenn wir 1964 eine schwefelreichere Kohle bekommen? Es ist eine Frage der Technologie. Ich würde Ihnen, Herr REINHARDT, ganz besonders dankbar sein, wenn Sie die Ergebnisse Ihrer Arbeiten sowohl auf katalytischem Gebiet, die ja sehr umfangreich waren, als auch auf dem Gebiet der Aktivkohle, die technisch ausgeführt sehr große Erfolge gebracht haben, wie auch Ihre neuesten Arbeiten mit der Drucköl- und Druckwasserwäsche zusammengefaßt in nicht allzuferner Zeit zumindest in einer Teilveröffentlichung bekanntgeben würden. Ich würde das außerordentlich begrüßen, denn so interessante Zahlen aus anderen Ländern sind, das was wir selber gemacht haben, haben wir in der Hand. Wir kennen die Quellen und die Fehler, die darin stecken können und kennen vor allen Dingen auch die technologischen Folgerungen, die zu ziehen sind. Ich darf also die Bitte äußern, daß wir Sie möglichst bald zum gleichen Thema noch einmal hören.



# Überlegungen zur Technologie und Wirtschaftlichkeit der Aufbereitungsverfahren für Druckvergasungsgas

Von HELMUT FRANIK, Markkleeberg

## EINLEITUNG

Der Zeitabschnitt, in dem wir heute leben, ist durch eine allseitige Entwicklung unserer gesamten Volkswirtschaft gekennzeichnet. Überall entstehen neue Industriewerke, die den Grundstein darstellen für die weitere Verbesserung unserer Lebensbedingungen.

Der Gasversorgung kommt hierbei die außerordentlich wichtige Aufgabe zu, für einen Teil der unzähligen technologischen Prozesse die notwendige Wärmeenergie sicherzustellen.

Im Stadium der Perspektivplanung neuer Großgaswerke ist es notwendig, die gesamte Gasaufbereitung einer Analyse zu unterziehen, um die Gewähr zu haben, moderne wirtschaftlich arbeitende Anlagen aufzustellen.

Die folgenden Ausführungen stellen einen Versuch dar, drei verschiedene Technologien, die zur Ferngas-Aufbereitung von Sauerstoff-Druckgas eingesetzt werden können, kritisch zu betrachten.

Das Rohgas wird in Sauerstoff-Druckgas-Generatoren unter einem Druck von ca. 22 at erzeugt. Es durchläuft die Kondensation, um die mit dem Sammelbegriff Teer und Leichtöl bezeichneten schweren Kohlenwasserstoffe abzuscheiden und anschließend die Kühlung, wobei das Rohgas auf ca. 30° C abgekühlt wird.

Das Druckvergasungsgas, nachfolgend kurz Druckgas genannt, steht hinter der Kondensation und Kühlung unter etwa dem Generatordruck mit der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung zur Verfügung.

Es enthält an störenden bzw. unerwünschten Bestandteilen Benzin, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und organisch gebundenen Schwefel. Hier setzt die Gasaufbereitung ein, die das Gas erst für den ihm zgedachten Zweck verwendbar macht.

Die Gaswertstoffe Benzin und Schwefelwasserstoff sollten nicht nur aus dem Gas entfernt, sondern nach Möglichkeit weitgehend gewonnen werden, da sie für unsere Volkswirtschaft große Werte darstellen.

Da das Rohgas mit einem für eine Verwendung unzureichenden Heizwert erzeugt wird, ist es ferner notwendig, den größten Teil des Kohlendioxyds aus dem Gas zu entfernen.



Soll das Druckgas als Ferngas Verwendung finden, dann macht sich die Einschaltung einer weiteren Verfahrensstufe erforderlich, nämlich der Gastrocknung.

Tabelle I. Gasanalysen

	Dim.	Kohle-Raum Böhlen		Kohle-Raum Schwarze Pumpe	
		Rohgas	Reingas*	Rohgas	Reingas**
CO <sub>2</sub>	Vol. %	33,50	6,00	33,3	2,0
H <sub>2</sub> S	Vol. %	1,55	—	0,5	—
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	Vol. %	0,95	1,30	0,7	1,0
O <sub>2</sub>	Vol. %	0,04	0,05	—	—
CO	Vol. %	12,00	16,95	14,5	21,5
H <sub>2</sub>	Vol. %	36,50	52,80	38,0	56,4
N <sub>2</sub>	Vol. %	1,46	2,10	1,7	2,4
CH <sub>4</sub>	Vol. %	14,00	20,80	11,3	16,7
VW	kcal/Nm <sup>3</sup>	3100	4360	2760	4160
H	kcal/Nm <sup>3</sup>	2850	4020	2500	3700

\* wird mit Schwelgas verschnitten

\*\* wird mit Kokereigas verschnitten

Grundsätzlich sind also zur Aufbereitung des Druckgases die folgenden Verfahrensstufen erforderlich:

Entbenzinierung,  
H<sub>2</sub>S-Reinigung,  
CO<sub>2</sub>-Entfernung und  
Gastrocknung.

Den Umständen entsprechend ist evtl. noch eine Reinigungsstufe für die Entfernung der im Gas enthaltenen organischen Schwefelverbindungen vorzusehen.

Aus grundsätzlichen wirtschaftlichen Erwägungen heraus wird man die Gasaufbereitung in den einzelnen Stufen qualitativ nicht weitertreiben, als unbedingt notwendig. Es ist bei sämtlichen in der Technik vorkommenden Prozessen so, daß eine vernünftige Relation zwischen Aufwand und Erfolg geboten ist. Für die Verwendung als Stadtgas sind folgende Bedingungen anzustreben:

1. H<sub>2</sub>S-Gehalt 5 mg/Nm<sup>3</sup>;
2. Verbrennungswärme 3800 und 4000 kcal/Nm<sup>3</sup>;
3. Taupunkt + 5 °C.

Ein Taupunkt von 5° C bedeutet, daß erst bei Unterschreiten einer Gastemperatur von 5° C Wasserdampf-Kondensat ausfällt. Diese Temperatur wird im allgemeinen bei 1 m tiefverlegten Leitungen bei unseren relativ milden Wintertemperaturen nicht erreicht. Eine im Netz vor sich gehende Entspannung des Gases als Folge des Druckverlustes bringt weiterhin eine Verringerung der relativen Feuchte mit sich, so daß



die Gefahr der Wasserdampfkondensation mit ihren schädlichen Auswirkungen auf das Rohrleitungsnetz bereits bei Einhaltung dieses Taupunktes weitgehend verhindert wird.

Die genannten Werte sind dem TGL-Entwurf für Stadtgas entnommen. Die Vorschriften über Dichteverhältnis, Wobbezahl, Wasserstoffgehalt, HCN- und  $\text{NH}_3$ -Gehalt usw. werden bei den hier zu betrachtenden Technologien bzw. dem hier zur Diskussion stehenden Druckgas von vornherein eingehalten.

## Technologischer Teil

### 1. Die klassische Gasaufbereitung

Die großtechnische Druckvergasung von Braunkohle konnte vor zwei Jahren auf ihr 20jähriges Jubiläum zurückblicken. Es ist daher einleuchtend, daß sich in dieser Zeit eine ganz bestimmte Technologie der Gasaufbereitung herauskristallisiert hat, die man als klassische Fahrweise bezeichnen könnte.

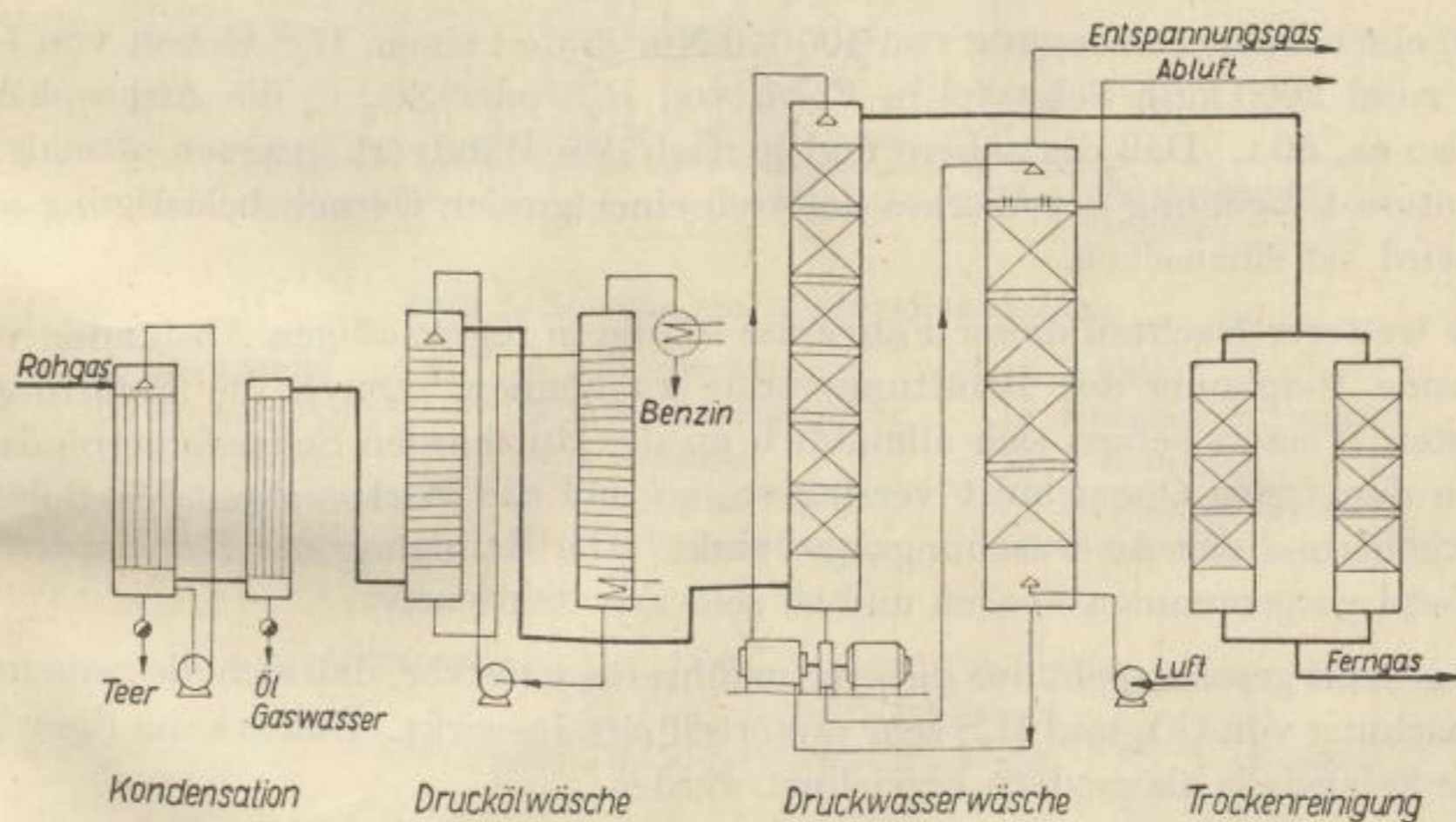


Bild 1. Klassische Gasaufbereitung von Druckgas auf Ferngasreinheit

Im Bild 1 ist das Prinzip dieser Technologie dargestellt. Wir sehen, daß das Gas hinter der Kondensation eine Druckölwäsche durchläuft, in der das Benzin bis auf etwa  $2\text{--}3\text{ g/Nm}^3$  ausgewaschen wird. Anschließend erfolgt in einer Druckwasserwäsche die Entfernung des Kohlendioxyds bis auf etwa  $6\%$ . Der im Gas vorhandene Schwefelwasserstoff wird in der Druckwasserwäsche gleichzeitig bis auf etwa  $0,2$  bis  $0,3\text{ g/Nm}^3$  mit ausgewaschen.

Der Restschwefel wird in einer nachgeschalteten Trockenreinigung entfernt. Eine Gastrocknung wurde zum damaligen Zeitpunkt nicht vorgesehen.

Diese Technologie enthält eine Schwäche, die darin besteht, daß die Druckwasserwäsche gleichzeitig zur Entschwefelung und  $\text{CO}_2$ -Reinigung herangezogen wird.



Dieser auf den ersten Blick offenbar vorhandene Widerspruch bedarf einer näheren Erläuterung: Das beladene Druckwasser wird über eine Pelton- oder Francisturbine entspannt, wobei rund 45% der Pumpenenergie wiedergewonnen werden. Bei der Entspannung wird das sogenannte E-Gas im oberen Teil des Belüftungsturmes frei. Da es ca. 4%  $\text{H}_2\text{S}$  enthält, kann es nicht in die Atmosphäre geblasen werden. Man hilft sich, indem man es in betrieblichen Feuerstätten, z. B. im Dampferhitzer oder im Kraftwerk verbrennt. Dieses Verfahren stellt jedoch in mehrfacher Hinsicht keine besonders glückliche Lösung dar. Der Heizwert des  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigen E-Gases liegt bei 700 kcal/ $\text{Nm}^3$ . Da es zu ca. 85...90% aus  $\text{CO}_2$  besteht, wird es wirklich nur ungerne von den Kraftwerkern abgenommen.

Vom Standpunkt einer sorgfältigen Ausnutzung aller vorhandenen Inhaltsstoffe sollte darauf gedrungen werden, daß der aus dem Rohgas entfernte Schwefelwasserstoff in irgendeiner Form gewonnen wird. Eng mit diesem Problem verbunden ist die Forderung der Hygieneinspektion, die Luftverunreinigungen auf ein möglichst geringes Maß zu beschränken.

Bei einer Rohgaserzeugung von 100000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  und einem  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt von 1,55% gehen rund 2000 kg/h Schwefel in Form von  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{SO}_2$  in die Atmosphäre, je Tag also ca. 50 t. Daß die nähere und je nach den Windverhältnissen oftmals auch entferntere Umgebung des Werkes dadurch einer großen Geruchsbelästigung ausgesetzt wird, ist einzusehen.

Als weiterer Nachteil dieser Fahrweise ist die in regelmäßigen Abständen vorzunehmende Reinigung der Belüftungstürme zu nennen. Durch die Belüftung des entgasten Wassers setzen sich allmählich an die Holzhorden Schwefelverbindungen an, die den freien Querschnitt verringern, so daß die Wirksamkeit der Belüftung zurückgeht und der Auswaschungsgrad sinkt. Die Reinigung der Holzhorden muß von Hand vorgenommen werden und ist sehr arbeitsintensiv.

Insgesamt gesehen geht aus diesen Ausführungen hervor, daß sich die gemeinsame Auswaschung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  sehr unvorteilhaft auswirkt. Daher kann diese Technologie keinesfalls als modern bezeichnet werden.

## 2. Verbesserte klassische Gasaufbereitung (Variante I)

Die im Jahre 1944 in Böhlen mit Erfolg durchgeführten Versuche, das Druckgas mit Alkazidlauge selektiv zu entschwefeln, wiesen den Weg, die aufgezeigten Nachteile der Druckwasserwäsche durch vorherige Herausnahme des Schwefelwasserstoffs zu vermeiden. Die Alkazid-Druckwäsche hat in der Zwischenzeit im Druckgaswerk Dorsten großtechnische Anwendung gefunden. Diese Druckentschwefelung liefert ein Reingas mit einem Restgehalt von 0,3 bis 0,5 g/ $\text{Nm}^3$  Schwefelwasserstoff. Dies entspricht einem Entschwefelungsgrad von ca. 98%. Es ist jedoch zu erwarten, daß mit dem Alkazid- bzw. dem Sulfosolvanverfahren, wie es bei uns heißt, noch höhere Endreinheiten erreicht werden können. Die nachgeschaltete Feinreinigung wird dann nur einen geringen Aufwand verursachen und eine Belastung der Atmosphäre mit  $\text{SO}_2$  überhaupt nicht mehr auftreten. Das Schema einer Drucksulfosolvananlage zeigt Bild 2.



Das Austreibergas der Sulfosolvananlage hat eine  $H_2S$ -Konzentration von ca. 40% und kann wahlweise auf Schwefelsäure oder elementaren Schwefel verarbeitet werden. Unseren Sulfosolvananlagen ist stets eine Anlage zur Gewinnung von elementarem Schwefel nach dem Clausverfahren nachgeschaltet (Bild 3).

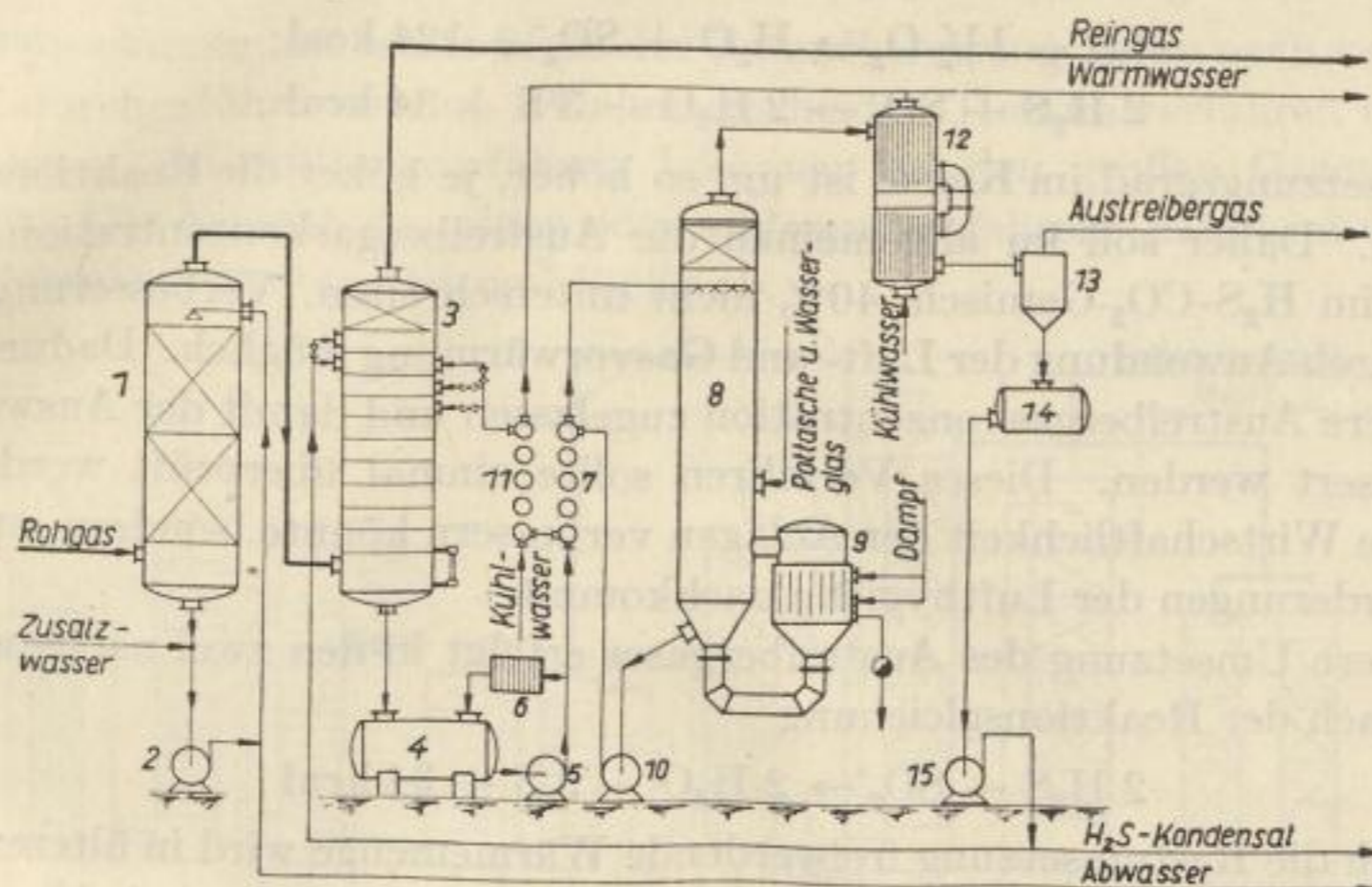


Bild 2. Schema einer Sulfosolvananlage

- |                 |                    |                      |
|-----------------|--------------------|----------------------|
| 1 Vorwäsche     | 6 Filterpresse     | 11 Kühler            |
| 2 Umwälzpumpe   | 7 Wärmeaustauscher | 12 Brüdenkondensator |
| 3 Waschturm     | 8 Austrieber       | 13 Abscheider        |
| 4 Vorlage       | 9 Umlaufkocher     | 14 Kondensatbehälter |
| 5 Kaltlaugpumpe | 10 Heißlaugpumpe   | 15 Kondensatpumpe    |

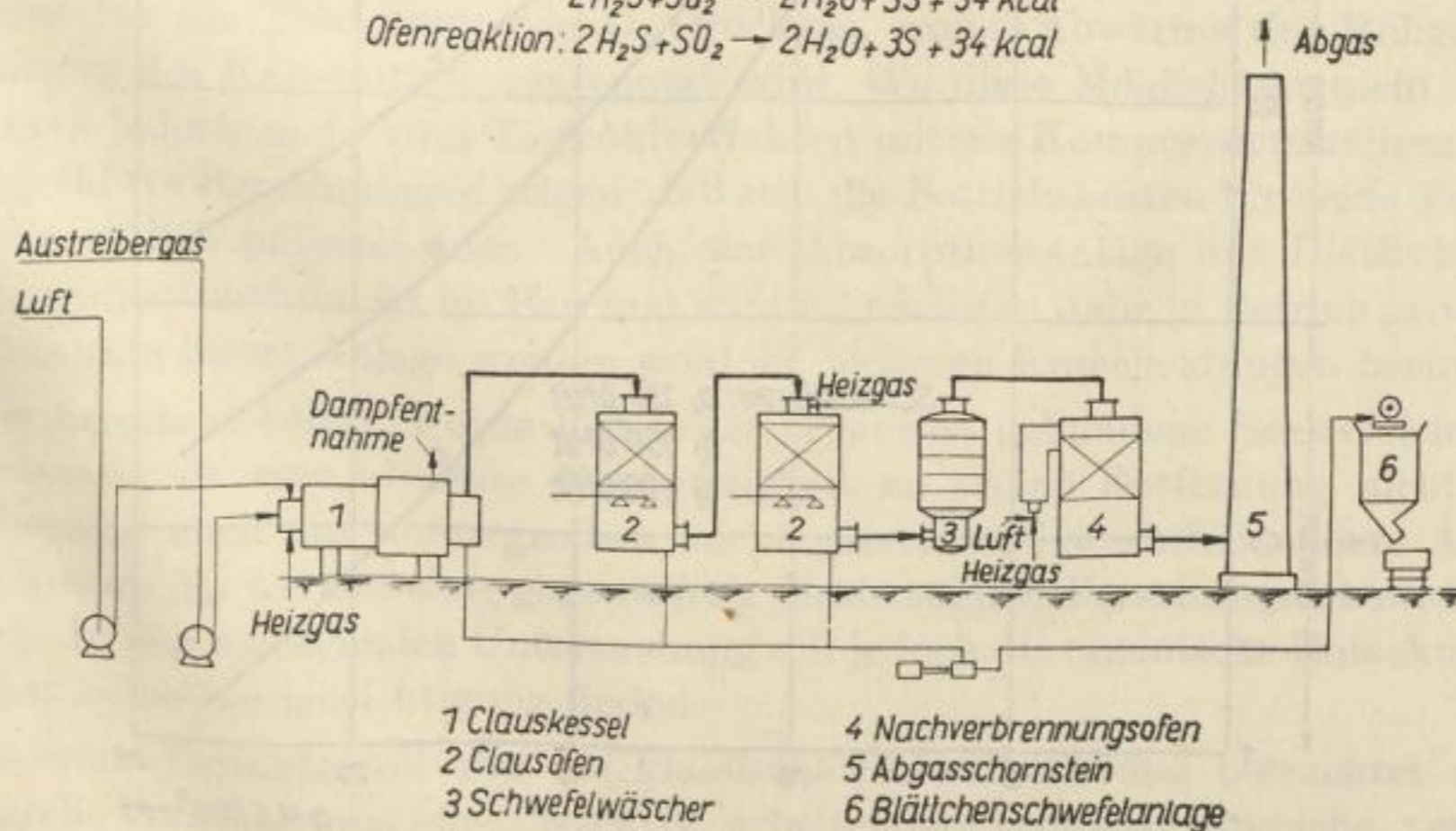
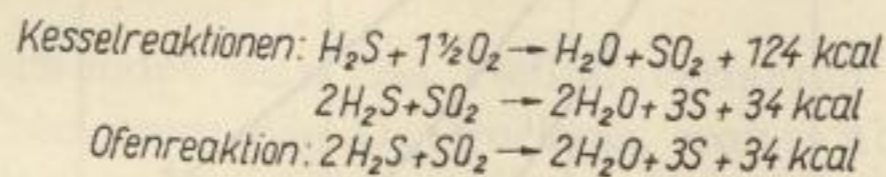
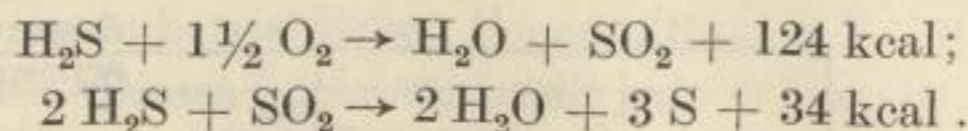


Bild 3. Clausanlage

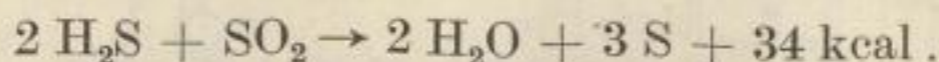


Der Schwefelumsetzungsgrad der Clausanlage beträgt je nach gewählter Technologie 90...97%. Die Anlage besteht im wesentlichen aus dem Clauskessel und den 2 oder 3 Kontaktöfen. Im Kessel findet durch Zufuhr einer genau dosierten Menge Luft bereits eine etwa 70%ige Umwandlung des  $\text{H}_2\text{S}$  in elementaren Schwefel statt. Dabei laufen die zwei im Bild angegebenen Reaktionen gleichzeitig ab:



Der Umsetzungsgrad im Kessel ist um so höher, je höher die Reaktionstemperaturen liegen. Daher soll im allgemeinen die Austreibergaskonzentration, also der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt im  $\text{H}_2\text{S}$ - $\text{CO}_2$ -Gemisch, 40% nicht unterschreiten. Verbesserungen wären hier u. U. durch Anwendung der Luft- und Gasvorwärmung möglich. Dadurch könnte eine niedrigere Austreibergaskonzentration zugelassen und damit der Auswaschungsgrad verbessert werden. Dieses Verfahren sollte einmal überprüft werden, da es nicht nur die Wirtschaftlichkeit der Anlagen verbessern könnte, sondern auch besonders den Forderungen der Lufthygiene nachkommt.

Die weitere Umsetzung des Austreibergases erfolgt in den zwei nachgeschalteten Clausöfen nach der Reaktionsgleichung



Die durch die Restumsetzung freiwerdende Wärmemenge wird in älteren Anlagen durch Eindüsen von hochohitztem Kondensat abgeführt. Neuere Anlagen verwenden hierzu Wärmeaustauscher oder wenden andere Maßnahmen an, um das Einspritzen von Wasser zu umgehen, weil dadurch das Reaktionsgleichgewicht zu Ungunsten der Schwefelbildung verschoben wird.

Der gewonnene flüssige Schwefel wird zu Blättchenschwefel verarbeitet. Er besitzt eine außerordentlich hohe Reinheit von über 99,5%.

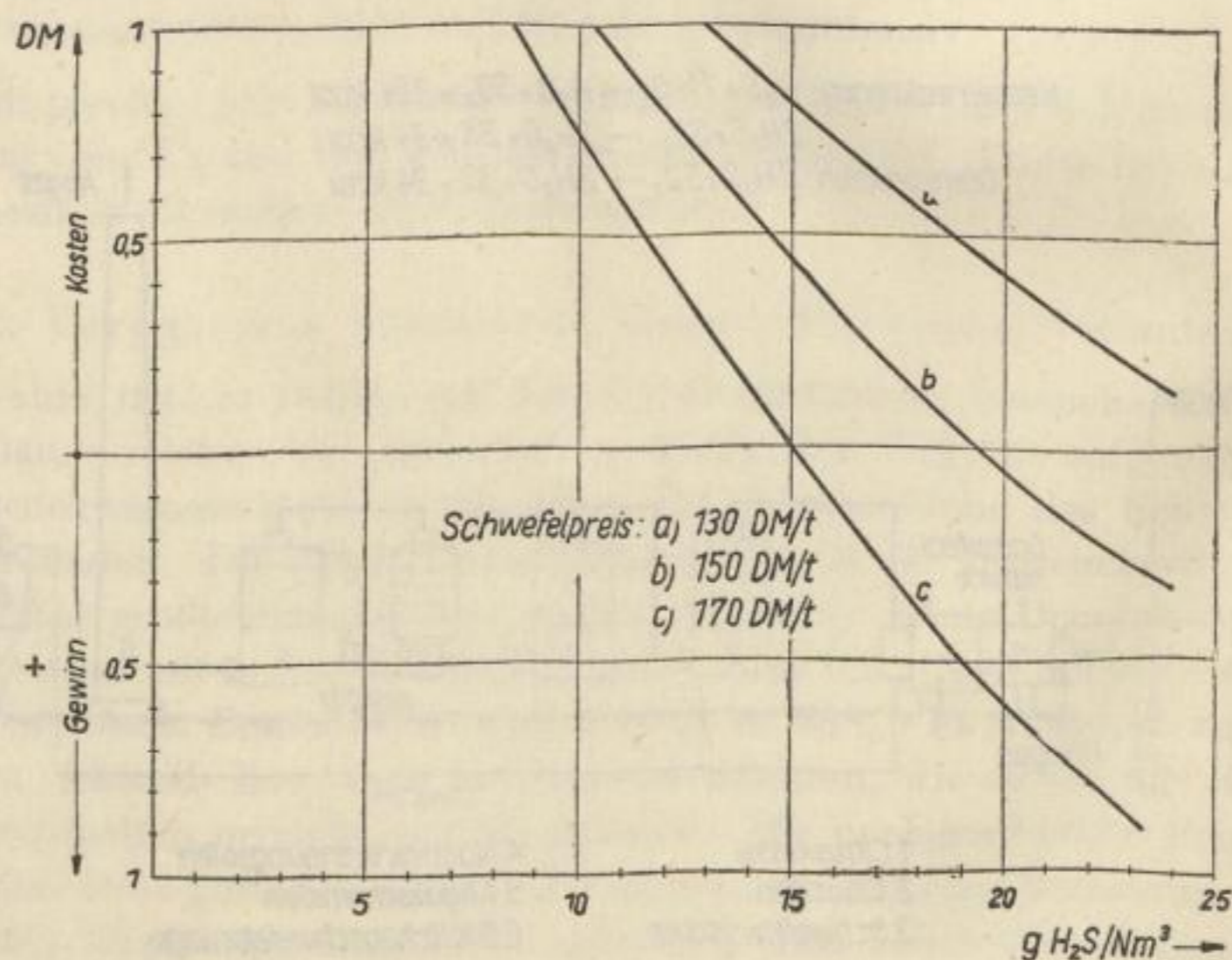


Bild 4. Reinigungskosten für das Sulfosolvanverfahren je 1000  $\text{Nm}^3$  Druckgas



Im Bild 4 sind die Kosten der Naßentschwefelung einschl. der Schwefelgewinnung nach dem Clausverfahren in Abhängigkeit von dem  $H_2S$ -Gehalt des Rohgases dargestellt. Als Parameter dient der Schwefelpreis. Sie erkennen, daß bei einem Schwefelabgabepreis von 170 DM/t die gesamte Entschwefelung ab  $15 \text{ g/Nm}^3 H_2S$  im Rohgas mit Gewinn arbeitet. Der Einfluß des Schwefelpreises ist sehr groß.

Die Gastrocknung, die letzte Stufe der Gasaufbereitung, kann nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden. Wir unterscheiden Tiefkühlverfahren und Absorptionsverfahren. Adsorptionsverfahren kommen bei den großen Gasmengen nicht in Betracht. Der Einsatz des einen oder anderen Verfahrens hängt im wesentlichen von den Energiepreisen an Ort und Stelle ab.

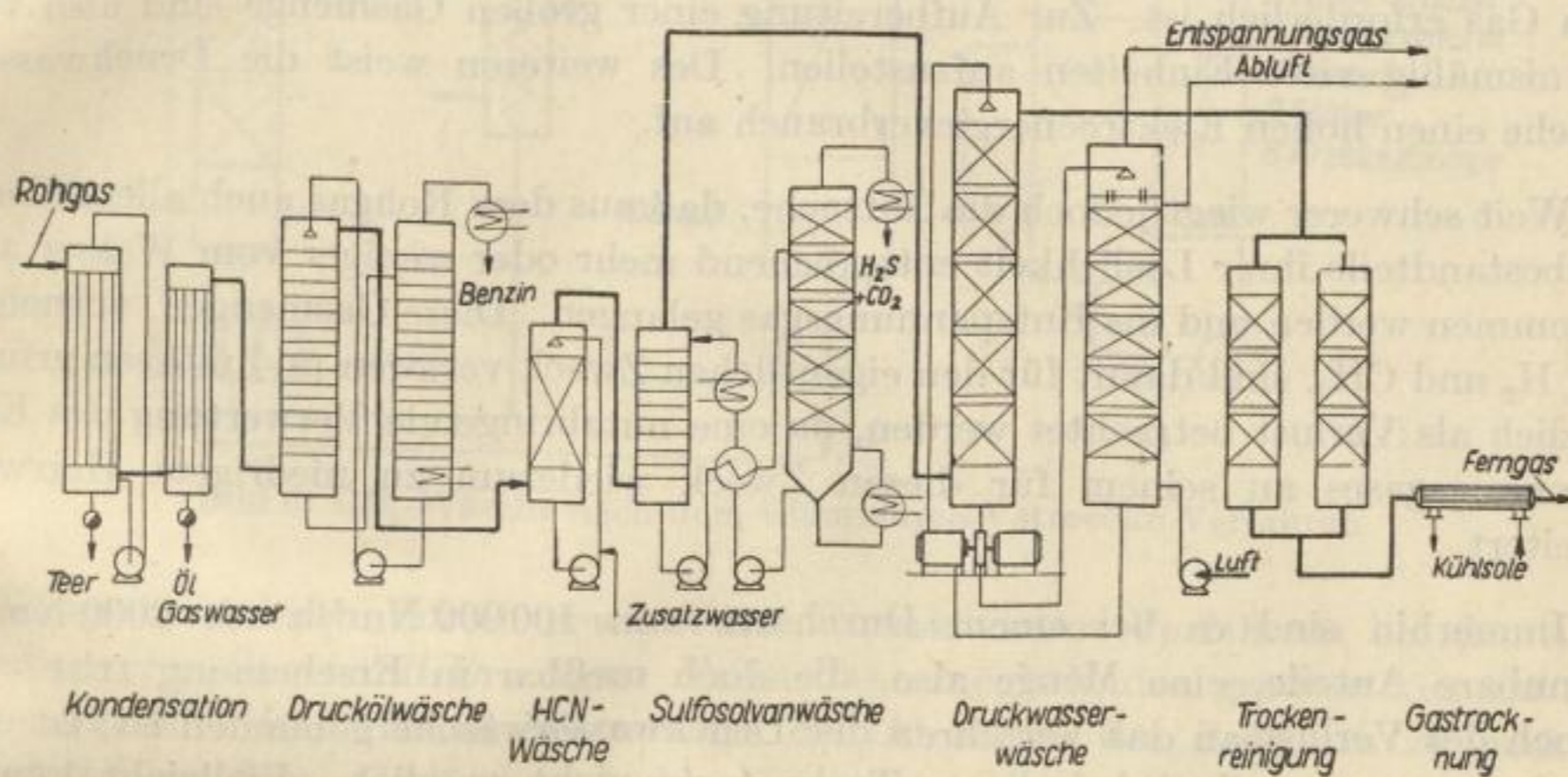


Bild 5. Durch Drucksulfosolvananlage und Gastrocknung verbesserte klassische Gasaufbereitung

In der DDR verwendet man das Tiefkühlverfahren mittels Absorptionskältemaschine für die Trocknung von  $O_2$ -Druckgas, wobei Abwärme des Rohgases zur Aufheizung des Kältemittels ausgenutzt wird. Wo diese Möglichkeit nicht besteht, neigt man jedoch mehr zum Tiefkühlverfahren mittels Kompressionskältemaschine. Durchgeführte Berechnungen zeigen, daß sich die Betriebskosten für beide Verfahren nicht wesentlich unterscheiden. Auch eine Absorptionsanlage mit Diäthylenglykol als Absorptionsmedium ist im Bau und wird im nächsten Jahr in Betrieb genommen. Die Resultate dieser Anlage werden wohl die weiteren Entscheidungen beeinflussen.

Wie bereits erwähnt, wurde bisher der organisch gebundene Schwefel im Ferngas belassen, da eine absolute Notwendigkeit zu seiner Entfernung nicht vorlag und dieselbe auch nur unter großem, nicht gerechtfertigt erscheinendem Aufwand möglich war. Es werden aber gegenwärtig diesbezüglich Forschungsarbeiten durchgeführt. In der vorliegenden Untersuchung soll jedoch die organische Entschwefelung zunächst keine Berücksichtigung finden.

Als erste Variante soll also die klassische Gasaufbereitung betrachtet werden, die durch Vorschaltung einer selektiv arbeitenden Sulfosolvanwäsche verbessert wurde (Bild 5).



### 3. Die modifizierte klassische Gasaufbereitung (Variante II)

Die modifizierte klassische Gasreinigung, die zweite Variante unserer Betrachtung, unterscheidet sich von Variante I durch die Verwendung einer Heißpottaschewäsche zur CO<sub>2</sub>-Entfernung statt der Druckwasserwäsche. Den Anlaß dafür, neue Wege zur CO<sub>2</sub>-Entfernung aus Druckgas zu beschreiten, gaben noch einige weitere Schwächen der Druckwasserwäsche.

Wie später noch näher gezeigt wird, ist die Durchlafhigkeit der Druckwasserwäsche gegenüber den anderen Verfahrensstufen relativ gering. Der Grund hierfür liegt in der großen Umlaufwassermenge, die zur Auswaschung der Kohlensäure aus dem Gas erforderlich ist. Zur Aufbereitung einer großen Gasmenge sind also verhältnismäßig viele Einheiten aufzustellen. Des weiteren weist die Druckwasserwäsche einen hohen Elektroenergieverbrauch auf.

Weit schwerer wiegt jedoch die Tatsache, daß aus dem Rohgas auch alle anderen Gasbestandteile ihrer Löslichkeit entsprechend mehr oder weniger vom Wasser aufgenommen werden und ins Entspannungsgas gelangen. Diese Gasmengen, vornehmlich H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>, sind damit für den eigentlichen Zweck verloren und müssen grundsätzlich als Verlust betrachtet werden, da eine nutzbringende Verwertung des Entspannungsgases an seinem für diesen Zweck wiederum zu niedrigem Heizwert scheitert.

Immerhin sind es bei einem Durchsatz von 100 000 Nm<sup>3</sup>/h rd. 2000 Nm<sup>3</sup>/h brennbare Anteile, eine Menge also, die doch meßbar in Erscheinung tritt. Da jedoch der Verlust an das Verfahren der Druckwasserwäsche gebunden ist, ist eine Verringerung desselben bei dieser Technologie nicht möglich. Vielleicht könnte durch stufenweise Entspannung ein Teil der wertvollen Gasbestandteile in einer höheren Konzentration wiedergewonnen und somit nutzbar gemacht werden. Versuche dieser Art sind in einem anderen Zusammenhang bereits vor längerer Zeit angeregt worden.

Diese Nachteile der Druckwasserwäsche gaben Anlaß zur Suche nach neuen Verfahren, die sie weitgehend vermeiden.

Seit einigen Jahren sind in der Literatur zwei verschiedene Prozesse bekannt, die mit der gleichen Waschlösung — heißer Pottasche — arbeiten. Es handelt sich um das von der Firma Pintsch-Bamag in Lizenz der italienischen Firma Giammarco-Vetrocoke vertretene Verfahren der Heißpottaschewäsche und das in den Vereinigten Staaten von Amerika entwickelte Benfield-Verfahren. Die Technologie beider Verfahren ist grundsätzlich gleich.

Die Wäsche erfolgt bei relativ hohen Temperaturen, so daß zum Abtreiben des aufgenommenen Kohlendioxyds nur wenig Wärme zugeführt werden muß. Die CO<sub>2</sub>-Aufnahme der heißen Pottaschelösung, ist 5mal größer als die des Wassers. Daraus resultiert eine wesentliche Erhöhung des Gasdurchsatzes und damit eine Verringerung der Apparateanzahl. Ein Gasverlust wie bei der Druckwasserwäsche tritt infolge der hohen Washtemperaturen praktisch nicht ein.



Bei einer Modifikation des Vetrocoke-Verfahrens wird die Regeneration der verbrauchten Lösung mit Luft durchgeführt (Bild 6)<sup>1</sup>.

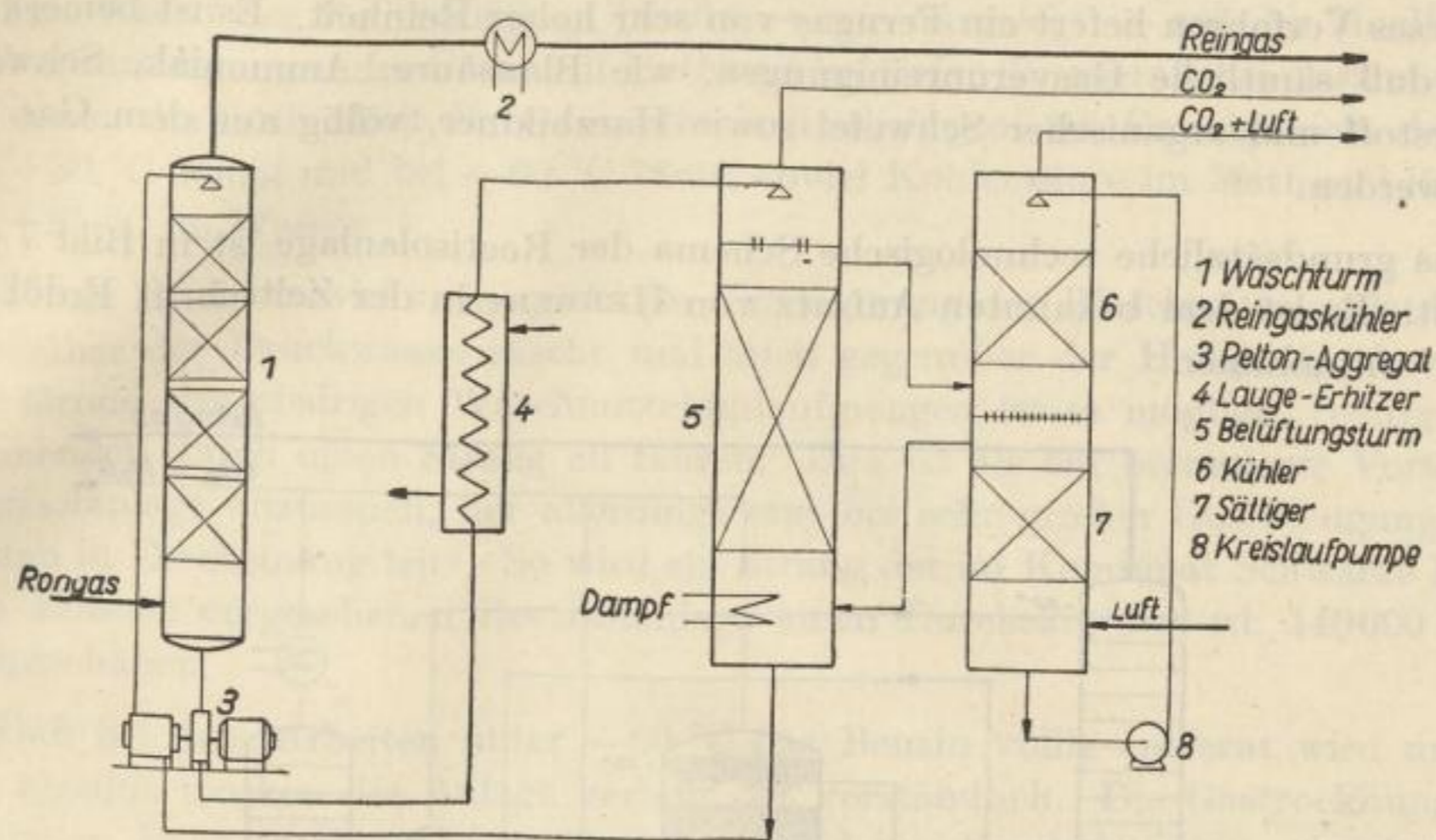


Bild 6. CO<sub>2</sub>-Wäsche nach dem Giammarco-Vetrocoke-Verfahren

Einen besonderen Vorteil gewinnt der Einsatz dieses Verfahrens bei der Aufbereitung von Sauerstoff-Druckgas. Es ist dann möglich, den größten Teil der zur Regeneration erforderlichen Wärme aus der Abwärme des Rohgases zu decken, indem hinter dem Abhitzekegel des Gasgenerators ein Wärmeaustauscher eingeschaltet wird. Es ist einleuchtend, daß dadurch die Betriebskosten des Verfahrens wesentlich gesenkt werden können. Inwieweit die Kosten für die Abwärme der Heißpottaschanlage angelastet werden, soll hier vorerst nicht untersucht werden. Vermerkt sei jedoch, daß auch diese Kosten wenigstens zum Teil in Rechnung gestellt werden müssen, da durch diese Maßnahme die Dampferzeugung bzw. Speisewasservorwärmung im Abhitzekegel beschnitten wird.

Bei Verwendung dieses Verfahrens ist es notwendig, die Trockenreinigung vor die CO<sub>2</sub>-Wäsche zu schalten. Dadurch muß die Trockenreinigung gegenüber Variante I etwas größer ausgelegt werden.

Zusammenfassend kann also als Variante II die klassische Technologie festgehalten werden, die durch eine Drucksulfosolvanwäsche ergänzt ist und bei der die CO<sub>2</sub>-Entfernung durch das Heißpottascheverfahren erfolgt.

#### 4. Das Rectisolverfahren (Variante III)

Während die bisherigen Ausführungen Technologien behandelten, die für jede Gasverunreinigung eine besondere Anlage vorsehen, wenden wir uns nunmehr dem Verfahren zu, das die genannten Verunreinigungen mit einem einzigen Waschmittel

<sup>1</sup> Pintsch-Bamag, Techn. Information 3



entfernt. Gemeint ist das Rectisol-Verfahren der Lurgi-Gesellschaft, das als Variante III betrachtet werden soll.

Dieses Verfahren liefert ein Ferngas von sehr hoher Reinheit. Es ist bemerkenswert, daß sämtliche Gasverunreinigungen, wie Blausäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und organischer Schwefel sowie Harzbildner, völlig aus dem Gas entfernt werden.

Das grundsätzliche technologische Schema der Rectisolanlage ist in Bild 7 dargestellt. Es ist dem bekannten Aufsatz von HERBERT in der Zeitschrift Erdöl und Kohle<sup>2</sup> entnommen.

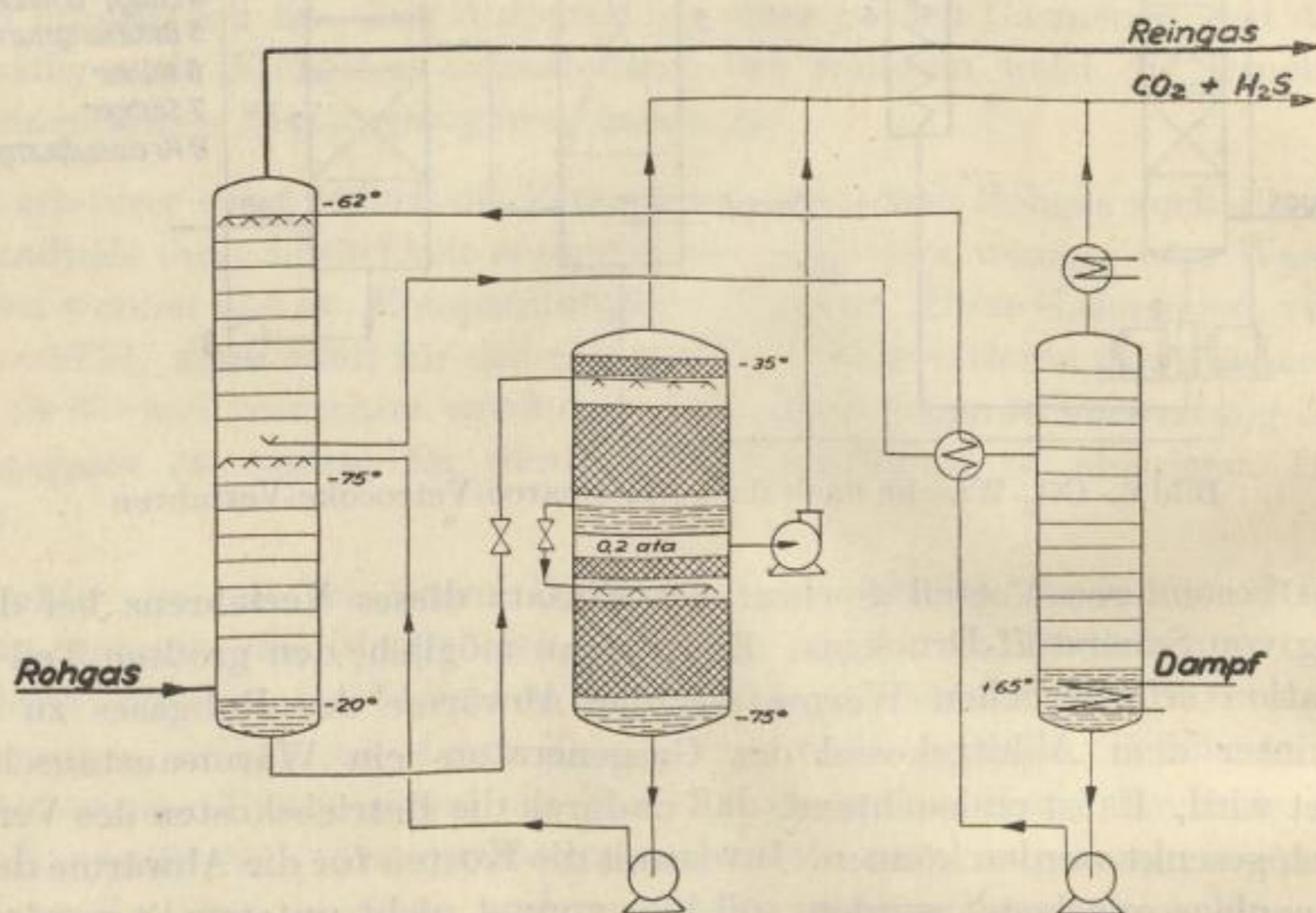


Bild 7. Prinzipieller Aufbau des Rectisolverfahrens

Das Rohgas tritt mit 20 atü und einer Temperatur von  $-20^{\circ}\text{C}$  im unteren Teil des Methanol-Waschturmes ein. Bis zum Erreichen dieser Temperatur sind durch die in diesem Schema nicht gekennzeichneten ersten zwei Kühlstufen bereits Teer und Leichtöl abgeschieden worden. Im mittleren Teil des Turmes wird kaltes Methanol mit einer Temperatur von  $-75^{\circ}\text{C}$  eingedüst. Dieses erwärmt sich beim Herabrieseln durch die Absorptionswärme des  $\text{CO}_2$  auf  $-20^{\circ}\text{C}$  und wird dann im Entspannungsturm in der ersten Stufe auf Atmosphärendruck und in der zweiten Stufe mit Hilfe einer Vakuumpumpe auf 0,2 ata entspannt. Das bei der Entspannung freiwerdende  $\text{CO}_2$  verläßt die Anlage, nachdem es seine Kälte in einem hier nicht eingezeichneten Wärmeaustauscher an das Rohgas abgegeben hat.

Durch die Ausgasung des Kohlendioxydes kühlt sich das Methanol wieder auf  $-75^{\circ}\text{C}$  ab und wird dem Wäscher erneut zugeführt. In der folgenden Waschstufe,

<sup>2</sup> HERBERT, Rectisolverfahren zur Reinigung von Druckgasen, Erdöl und Kohle 9, 1956 Heft 2.



dem Oberteil des Waschturmes, findet die Endreinigung des Gases statt, indem das Gas mit scharf regeneriertem Methanol gewaschen wird.

Das Wesen der Rectisolanlage beruht — wie dargelegt — auf der Möglichkeit, die Verunreinigungen des Gases mit Methanol bei tiefen Temperaturen auszuwaschen, bei denen die Löslichkeit für Gase außerordentlich groß ist. Es zeigt sich, daß sich bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  20mal und bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  75mal soviel Kohlensäure im Methanol löst, wie bei  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Wasser.

Dieser Effekt bewirkt eine radikale Verringerung der Waschmittelumlaufmenge gegenüber der Druckwasserwäsche und auch gegenüber der Heißpottaschewäsche. Auf Grund der niedrigen Waschmittelumlaufmengen ist es möglich, relativ große Gasmengen durch einen Strang zu fahren. Dies ist als ein besonderer Vorteil der Rectisolanlage anzusehen, der allerdings erst bei sehr großen Gaserzeugungskapazitäten in Erscheinung tritt. So wird ein Strang der im Kombinat Schwarze Pumpe zum Einsatz vorgesehenen Rectisolanlage einen Durchsatz von rd.  $140\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$  Rohgas haben.

Daß bei dem Arbeiten unter  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  das Benzin völlig entfernt wird und das Gas absolut trocken die Anlage verläßt, ist verständlich. Die Gastrocknung wird in diesem Falle gratis — ohne Sonderaufwand und Sonderkosten — durchgeführt.

Durch die Anwendung von tiefen Waschttemperaturen werden aber auch Anteile der im Gas vorhandenen höheren Kohlenwasserstoffe mit ausgewaschen. Die Folge ist ein Absinken des Heizwertes des Reingases, der durch weitergehende  $\text{CO}_2$ -Auswaschung kompensiert werden muß.

Aus der Auswaschung der höheren Kohlenwasserstoffe resultiert ein Entspannungsgas mit relativ hohem Heizwert. Da jede Rectisolanlage 4 Waschkreisläufe besitzt, die getrennt entspannt werden, fallen 4 Entspannungsgase unterschiedlicher Zusammensetzung und verschiedener Heizwerte an. Insgesamt enthalten diese Gase ca. 6—7% der nutzbaren Gaswärme.

Im Kombinat „Schwarze Pumpe“ sind wir in der Lage, das heizkräftige E-Gas als Unterfeuerungs gas der Kokerei zu verwenden.

Diese Möglichkeit steht aber nicht immer offen.

Die Entspannungsgase der einzelnen Waschstufen enthalten als für die Weiterverarbeitung wichtigsten Anteil den Schwefelwasserstoff, der aus den bereits dargelegten Gründen entfernt werden muß. Zur Vervollständigung des Verfahrens bedarf es also noch eines zweiten Waschmittels und damit einer zweiten Anlage, in der der Schwefelwasserstoff aus den Entspannungsgasen der Rectisolanlage ausgewaschen und gewonnen wird.

Störend tritt hierbei in Erscheinung, daß der Schwefelwasserstoff in den verschiedenen Gasen in unterschiedlichster Konzentration auftritt. Es ist aufschlußreich, diese Frage etwas näher zu beleuchten:

Wir gehen davon aus, daß die selektive  $\text{H}_2\text{S}$ -Entfernung aus den E- Gasen durch das Sulfosolvanverfahren erfolgt, das in der DDR mit bestem Erfolg angewendet



wird. Dieses Verfahren arbeitet um so wirtschaftlicher, je höher der Anfangsschwefelgehalt ist und um so selektiver, je niedriger das  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Verhältnis im Gas ist. In Tabelle 2 sind die interessierenden Zahlen zusammengestellt (Werte für Schwarze Pumpe).

Tabelle 2. Entspannungsgasmengen und  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalte (Rectisolanlage „Schwarze Pumpe“)

	E-Gas- menge $\text{Nm}^3/\text{h}$	$\text{H}_2\text{S}$ - Gehalt $\text{g}/\text{Nm}^3$	$\text{H}_2\text{S}$ - Menge %	$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ - Verhält- nis	Auswa- schungs- grad %	$\text{H}_2\text{S}$ -Rest- gehalt $\text{g}/\text{Nm}^3$
1. Entspannungsstufe	36016	4,5	4	300	—	4,5
2. und 3. Entspannungs- stufe	142600	22,8	75	65,4	70	6,9
Feinreinigungsstufe	5670	66,2	9	14,4	92	5,6
Vorwäsche	7450	69,9	12	20,0	86	10,6
	191736		100			6,6

Die Tabelle sagt folgendes aus:

1. Die Entschwefelung des E-Gases der 1. Stufe lohnt nicht, da sowohl der absolute  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt wie auch der Auswaschungsgrad zu niedrig ist. Vier Prozent des Gesamtschwefels sind daher von vornherein als Verlust zu buchen.
2. Das E-Gas der 2. Stufe bringt 75% des Gesamtschwefels. Infolge der geringen  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration in diesem Gas ergibt sich ein für die Entschwefelung sehr ungünstiges  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Verhältnis. Die Folge davon ist ein relativ niedriger Auswaschungsgrad, der hier nur etwa 70% beträgt. Ca. 30% der Absolutmenge an  $\text{H}_2\text{S}$  muß verloren gegeben werden.
3. Die E-Gase der Feinreinigungs- und Vorwaschstufe lassen sich gut entschwefeln. Leider sind in diesen Gasen nur insgesamt 21% der gesamten  $\text{H}_2\text{S}$ -Menge enthalten, so daß die Entschwefelung dieser Gase die Gesamtausbeute an Schwefel nicht wesentlich verbessert.

Insgesamt können also nach dem heutigen Stand unserer Erfahrungen und Kenntnisse über diesen Prozeß nur ca. 71% der dargebotenen Schwefelmenge bei Wahl dieses Verfahrens — Rectisolanlage mit Sulfosolvanwäsche und Schwefelgewinnung gekoppelt — gewonnen werden.

Dies ist sowohl vom volkswirtschaftlichen als auch vom lufthygienischen Standpunkt aus noch nicht befriedigend.

Der Aufwand für die drucklose Entschwefelung dieser Gase ist nicht unbedeutend. Nimmt man als Grenzwert für den Waschturmdurchmesser 3200 mm an, so ist ein Turm in der Lage, ca. 25000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Gas durchzusetzen. Ein Strang der Rectisolanlage benötigt also noch etwa 2 Waschtürme zur Entschwefelung der Entspannungsgase mit entsprechenden Austreibern und Wärmetauschern.

Halten wir also fest, daß die E-Gasverwertung bei Anwendung des Rectisolverfahrens einen wichtigen Faktor bei der Gesamtbeurteilung darstellt.



**Wirtschaftlicher Teil**

Zur besseren Übersicht sind im Bild 8 noch einmal die untersuchten Varianten dargestellt.

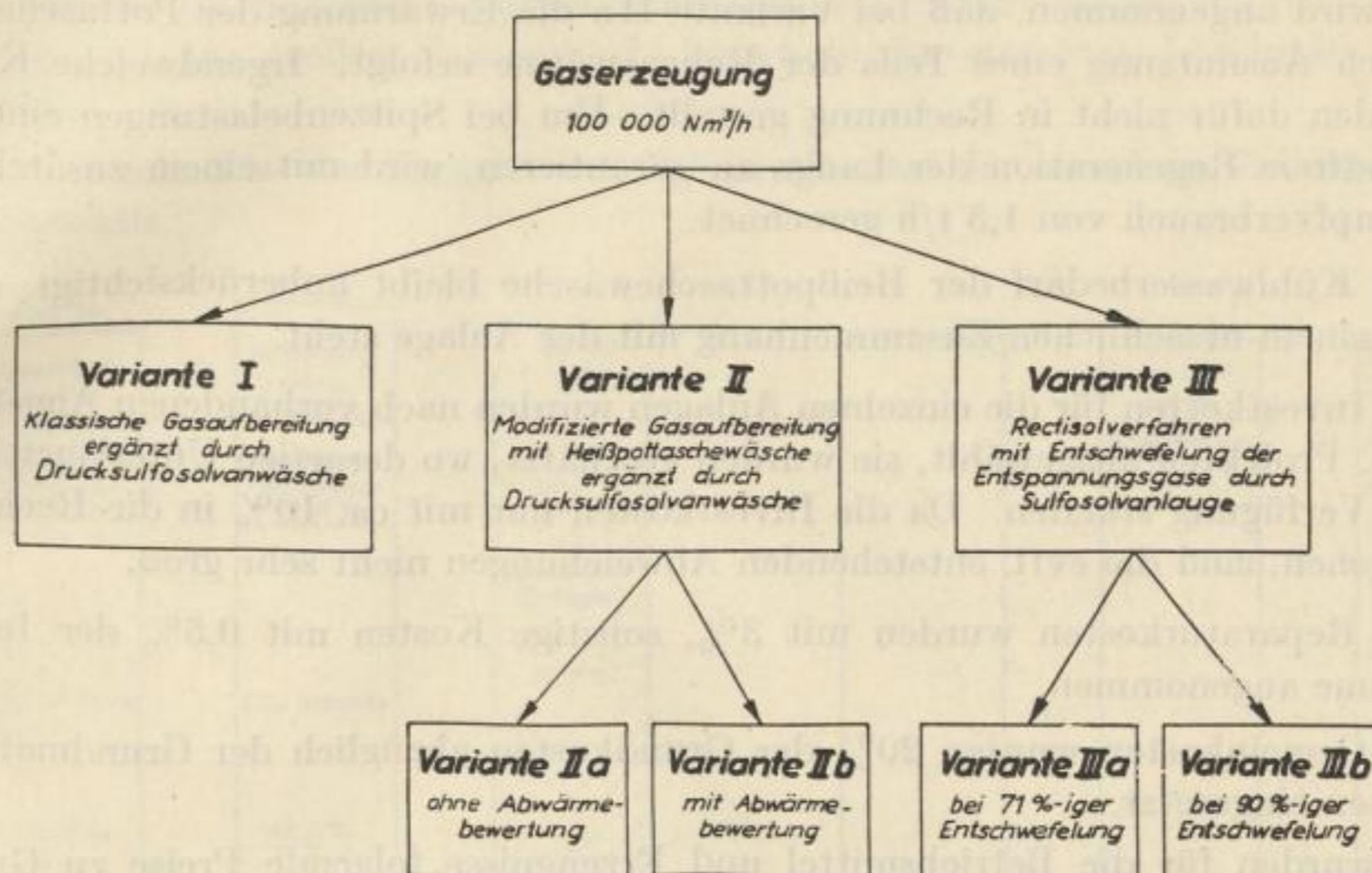


Bild 8. Übersicht der Varianten

Die Variante I beinhaltet die klassische Gasaufbereitung, die durch die Drucksulfosolvanwäsche verbessert wurde.

Die Variante II unterscheidet sich von Variante I durch Anwendung des Heipottascheverfahrens zur CO<sub>2</sub>-Entfernung. Sie enthält zwei Untervarianten: Variante IIa ohne Bewertung der zur Laugeregeneration erforderlichen Wärme und Variante IIb mit Bewertung dieser Wärme.

Die Variante III — das Rectisolverfahren — enthält ebenfalls zwei Untervarianten: Variante IIIa bei Annahme einer 71%igen Entschwefelung, wie es unserem heutigen Stande entspricht, und Variante IIIb bei Annahme einer maximal erreichbaren Entschwefelung von 90%.

**1. Voraussetzungen**

Zur Wirtschaftlichkeitsberechnung selbst wurden folgende Festlegungen getroffen:

- a) Die Berechnungen wurden für einen Gasdurchsatz von 100000 Nm<sup>3</sup>/h Sauerstoffdruckgas durchgeführt.  
H<sub>2</sub>S-Gehalt des Gases rd. 22 g/Nm<sup>3</sup>.
- b) Als Ausnutzungsfaktor wurde  $b = 0,82$  angenommen.  
Dies entspricht einer Reingaserzeugung von rd.  $500 \cdot 10^6$  Nm<sup>3</sup>/J.



- c) Das Rectisolverfahren bringt eine restlose Gewinnung des Gasbenzins. Die Mehrausbeute gegenüber Variante I und II wird mit 0,40 DM/1000 Nm<sup>3</sup> Reingas in der Rechnung berücksichtigt.
- d) Es wird angenommen, daß bei Variante IIa die Erwärmung der Pottaschelauge durch Ausnutzung eines Teils der Rohgaswärme erfolgt. Irgendwelche Kosten werden dafür nicht in Rechnung gestellt. Um bei Spitzenbelastungen eine einwandfreie Regeneration der Lauge zu garantieren, wird mit einem zusätzlichen Dampfverbrauch von 1,5 t/h gerechnet.
- e) Der Kühlwasserbedarf der Heißpottaschewäsche bleibt unberücksichtigt, da er in keinem ursächlichen Zusammenhang mit der Anlage steht.
- f) Die Investkosten für die einzelnen Anlagen wurden nach vorhandenen Angeboten bzw. Projekten ausgewählt, sie wurden geschätzt, wo derartige Unterlagen nicht zur Verfügung standen. Da die Investkosten nur mit ca. 10% in die Rechnung eingehen, sind die evtl. entstehenden Abweichungen nicht sehr groß.
- g) Die Reparaturkosten wurden mit 3%, sonstige Kosten mit 0,5% der Investsumme angenommen.
- h) Als Gemeinkosten wurden 20% der Grundkosten abzüglich der Grundmaterialkosten eingesetzt.
- i) Es wurden für die Betriebsmittel und Erzeugnisse folgende Preise zu Grunde gelegt:

Methanol	340 DM/t
Sulfosolvanlage	1 345 DM/t
Trockenreinigungsmasse	35 DM/t
Pottasche	515 DM/t
Frischwasser	40 DM/Tm <sup>3</sup>
Rückkühlwasser	20 DM/Tm <sup>3</sup>
Kondensat	170 DM/Tm <sup>3</sup>
Dampf	4,50 DM/t
Strom	20 DM/Tkwh
Heizgas	12 DM/T Nm <sup>3</sup>
Blättchenschwefel	170 DM/t
k) Löhne	6000 DM/Ak, J

## 2. Ergebnisse

Im Bild 9 sind die Höhe der Investkosten und den Arbeitskräftebedarf der verschiedenen Varianten dargestellt.

Die Investkosten unterscheiden sich nur um wenige %. Die Unterschiede sind so gering, daß sich eine Diskussion über die absolute Höhe derselben erübrigt.

Daneben ist der Arbeitskräftebedarf der einzelnen Varianten gegenübergestellt. Man erkennt, daß die Rectisolvariante ca. 33% der Arbeitskräfte gegenüber der ver-



besserten klassischen Variante einspart. Die Einsparung durch Verwendung des Heißpottasche-Verfahrens beträgt ca. 20% gegenüber Variante I. Es handelt sich hierbei nur um das für den Betrieb der Anlage erforderliche Bedienungspersonal. Das Reparatur- und das Laborpersonal fand keine Berücksichtigung, da hier wahrscheinlich keine großen Unterschiede innerhalb der einzelnen Varianten auftreten dürften.

In Tabelle 3 ist der Energie- und Hilfsstoffbedarf der einzelnen Varianten gegenübergestellt.

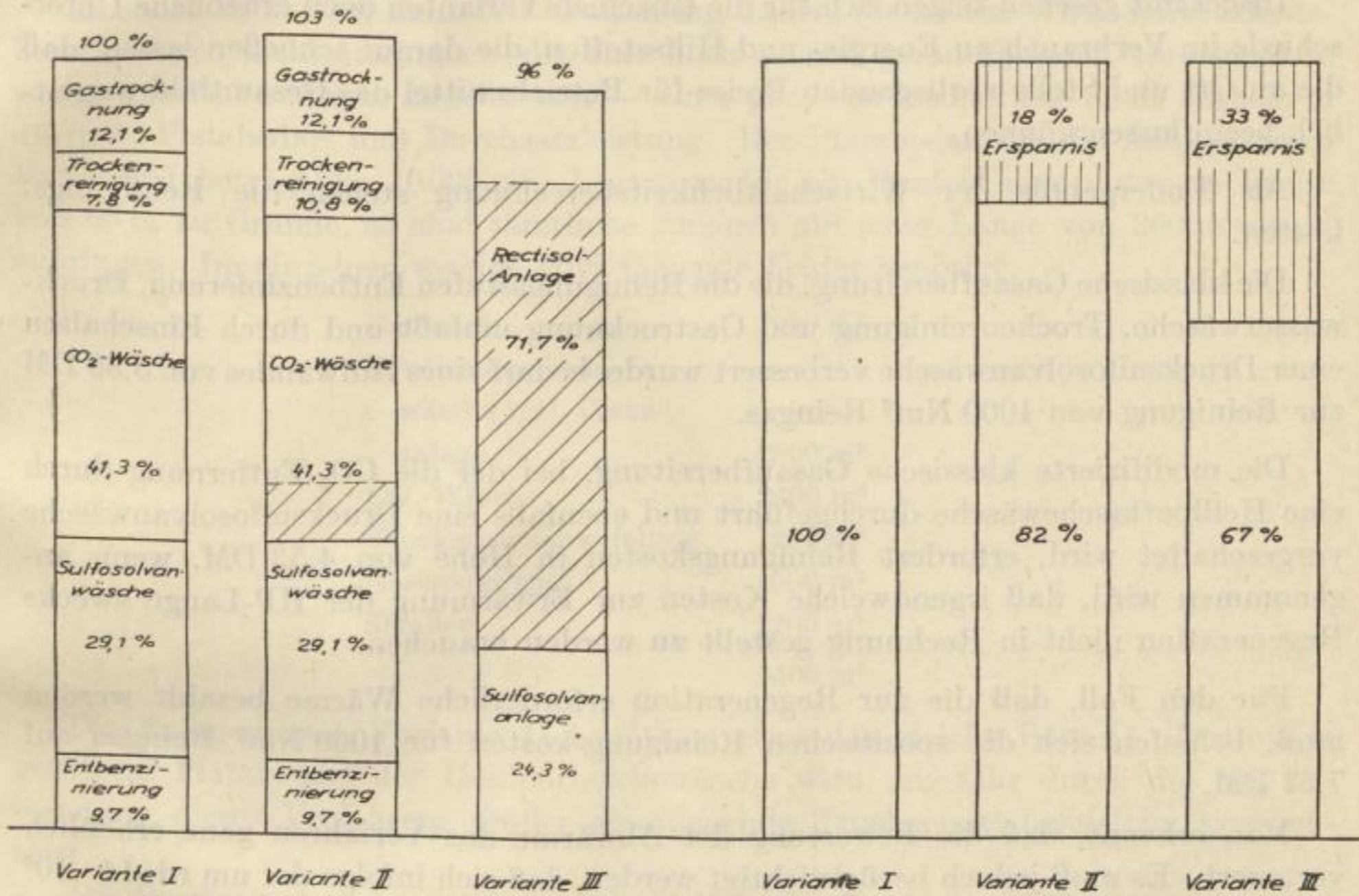


Bild 9. Investkosten und Arbeitskräftebedarf [links (//// Westimportanteile)]

Tabelle 3. Energie- und Hilfsstoffverbrauch der einzelnen Verfahren

Variante	Dim	I	II		III
			a	b	
Dampf	t/h	24	25,5	74	37
Frischwasser	m <sup>3</sup> /h	830	560	560	540
Rückkühlwasser	m <sup>3</sup> /h	890	890	890	1100
Strom	kW	5130	3460	3460	2620
Heizgas	Nm <sup>3</sup> /h	1500	1500	1500	—
Methanol	kg/h	—	—	—	52,5
Sulfosolvanlauge	kg/h	3	3	3	3
Reinigermasse	t/h	0,005	0,05	0,05	—
Kondensat	t/h	—	30	30	—
Pottasche	t/Tag	—	1	1	—



Aus dieser Tabelle ist zu entnehmen, daß die Druckwasserwäsche durch einen sehr hohen Elektroenergiebedarf gekennzeichnet ist. Er beträgt fast das Doppelte der beiden anderen Varianten. Deshalb wird man in Ländern, in denen der Preis für Elektroenergie hoch liegt, der Druckwasserwäsche ablehnend gegenüberstehen. Dagegen weist die Variante I den geringsten Dampfverbrauch auf. Er beträgt nur rd. 35% des Verbrauches der Variante IIb. Kann Abwärme zur Laugeerwärmung nutzbar gemacht werden, dann tritt praktisch zwischen Variante I und II hinsichtlich des Dampfverbrauches kein Unterschied auf.

Insgesamt gesehen zeigen sich für die einzelnen Varianten doch erhebliche Unterschiede im Verbrauch an Energie- und Hilfsstoffen, die darauf schließen lassen, daß die an Ort und Stelle vorliegenden Preise für Betriebsmittel das Gesamtbild wesentlich beeinflussen können.

Als Endergebnis der Wirtschaftlichkeitsberechnung stehen die Reinigungskosten.

Die klassische Gasaufbereitung, die die Reinigungsstufen Entbenzinierung, Druckwasserwäsche, Trockenreinigung und Gastrocknung umfaßt und durch Einschalten einer Drucksulfosolvanwäsche verbessert wurde, bedarf eines Aufwandes von 5,89 DM zur Reinigung von 1000 Nm<sup>3</sup> Reingas.

Die modifizierte klassische Gasaufbereitung, bei der die CO<sub>2</sub>-Entfernung durch eine Heißpottaschewäsche durchgeführt und ebenfalls eine Drucksulfosolvanwäsche vorgeschaltet wird, erfordert Reinigungskosten in Höhe von 4,53 DM, wenn angenommen wird, daß irgendwelche Kosten zur Erwärmung der HP-Lauge zwecks Regeneration nicht in Rechnung gestellt zu werden brauchen.

Für den Fall, daß die zur Regeneration erforderliche Wärme bezahlt werden muß, belaufen sich die spezifischen Reinigungskosten für 1000 Nm<sup>3</sup> Reingas auf 7,57 DM.

Man erkennt, daß die Bewertung der Abwärme das Verfahren ganz erheblich verteuert. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß sich infolge der um rd.  $14 \cdot 10^6$  Nm<sup>3</sup>/J höheren Reingasproduktion die jährliche Akkumulation gegenüber den Varianten I und III erhöht.

Die Kosten für die Reinigung von 1000 Nm<sup>3</sup> Reingas bei Anwendung des Rectisolverfahrens betragen 6,15 DM bei Annahme einer 71%igen Entschwefelung des E-Gases. Bei einer 90%igen SchwefelAuswaschung — das dürfte die maximal erreichbare Menge bei Anwendung eines verbesserten Verfahrens sein — ergeben sich Reinigungskosten in Höhe von 5,52 DM. In diesen Kosten sind als Gutschriften gegenüber den anderen Varianten die Benzinmehrausbeute in Höhe von 0,4 DM/1000 Nm<sup>3</sup> Reingas und gegenüber der klassischen Variante eine Bewertung der heizkräftigen Entspannungsgase der Vorreinigungs- und der Feinreinigungsstufe enthalten.

Die genannten Kosten gelten bei den Varianten I und II nur für den Fall, daß der organische Schwefel im Gas belassen werden kann. Da dies für das Gas aus der Schwarzen Pumpe und Lauchhammer nicht zutrifft, verteuern sich die Reinigungskosten für Variante I und II um rd. 1,2 DM/1000 Nm<sup>3</sup> Reingas.



Hieraus ergeben sich die Reinigungskosten für

Variante I	7,19 DM/1000 Nm <sup>3</sup> ,
IIa	5,73 DM/1000 Nm <sup>3</sup> ,
IIb	8,77 DM/1000 Nm <sup>3</sup> ,
IIIa	6,15 DM/1000 Nm <sup>3</sup> ,
IIIb	5,52 DM/1000 Nm <sup>3</sup> .

### 3. Platzbedarf und Durchsatzleistung

Es sollen noch zwei Faktoren Erwähnung finden, die in den Wirtschaftlichkeitsberechnungen nicht erscheinen, die aber doch — und gerade bei den vorliegenden, wenig unterschiedlichen Ergebnissen — einer gewissen Bedeutung nicht entbehren dürften: Platzbedarf und Durchsatzleistung. Der Platzbedarf für die Anlagen nach Variante I beträgt ca. 10000 m<sup>2</sup>. Legt man für ein Baufeld eine nutzbare Breite von 50 m zu Grunde, so sind sämtliche Anlagen auf einer Länge von 200 m unterzubringen. Im einzelnen werden etwa folgende Felder benötigt:

Entbenzinierung	200 m <sup>2</sup>
Drucksulfosolvan- wäsche incl. Claus- anlage	2500 m <sup>2</sup>
CO <sub>2</sub> -Wäsche	2400 m <sup>2</sup>
Trockenentschwefelung	1200 m <sup>2</sup>
Gastrocknung	900 m <sup>2</sup>
Straßen	2200 m <sup>2</sup>
	<hr/> 9400 m <sup>2</sup> .

Die Anlagen nach Variante II benötigen etwa das gleiche Baufeld. Der etwas geringere Platzbedarf der Heißpottaschewäsche wird ungefähr durch die bei Anwendung dieses Verfahrens größer auszulegende Trockenentschwefelung kompensiert.

Die Rectisolanlage braucht etwa ein Feld in der Größe von 120 × 50 m, das sind 6000 m<sup>2</sup>. Hinzu kommt jedoch noch der erforderliche Platz von rd. 2500 m<sup>2</sup> für die Entspannungsgasentschwefelung. Für den hier diskutierten Gasdurchsatz zeigen sich im Platzbedarf keine nennenswerten Unterschiede der einzelnen Varianten.

Es wurde bereits erwähnt, daß ein Strang der Rectisolanlage, die für das Kombinat „Schwarze Pumpe“ vorgesehen ist, eine Gasmenge von rd. 140000 Nm<sup>3</sup>/h durchsetzen kann. Hierfür ist ein Platz von 220 × 60 m = 13200 m<sup>2</sup> erforderlich. Die klassische Gasaufbereitung hingegen würde einen Platz von rd. 18000 m<sup>2</sup> erfordern. Man erkennt, daß bei Anlagen mit einer Kapazität von mehr als 100000 Nm<sup>3</sup>/h die Rectisolanlage einen merkbar geringeren Platzbedarf aufweist (Bild 10).

#### Durchsatzleistung

Bei den in Frage kommenden großen Gasmengen ist es zweckmäßig, an die technisch und technologisch möglichen Grenzabmessungen der vom Gas durchströmten Apparate heranzugehen.



Bei der Naßentschwefelung unter Druck könnte z. B. ein einziger Waschturm von 2400 mm Durchmesser die gesamte Gasmenge — 100 000 Nm<sup>3</sup>/h — durchsetzen. Aus betriebstechnischen Gründen wird man jedoch zwei Waschtürme aufstellen, die bis je 66 000 Nm<sup>3</sup>/h überlastbar sind. Daraus ergibt sich eine Aufteilung der gesamten Rohgasmenge auf zwei Stränge, die bei Ausfall einzelner Aggregate immer

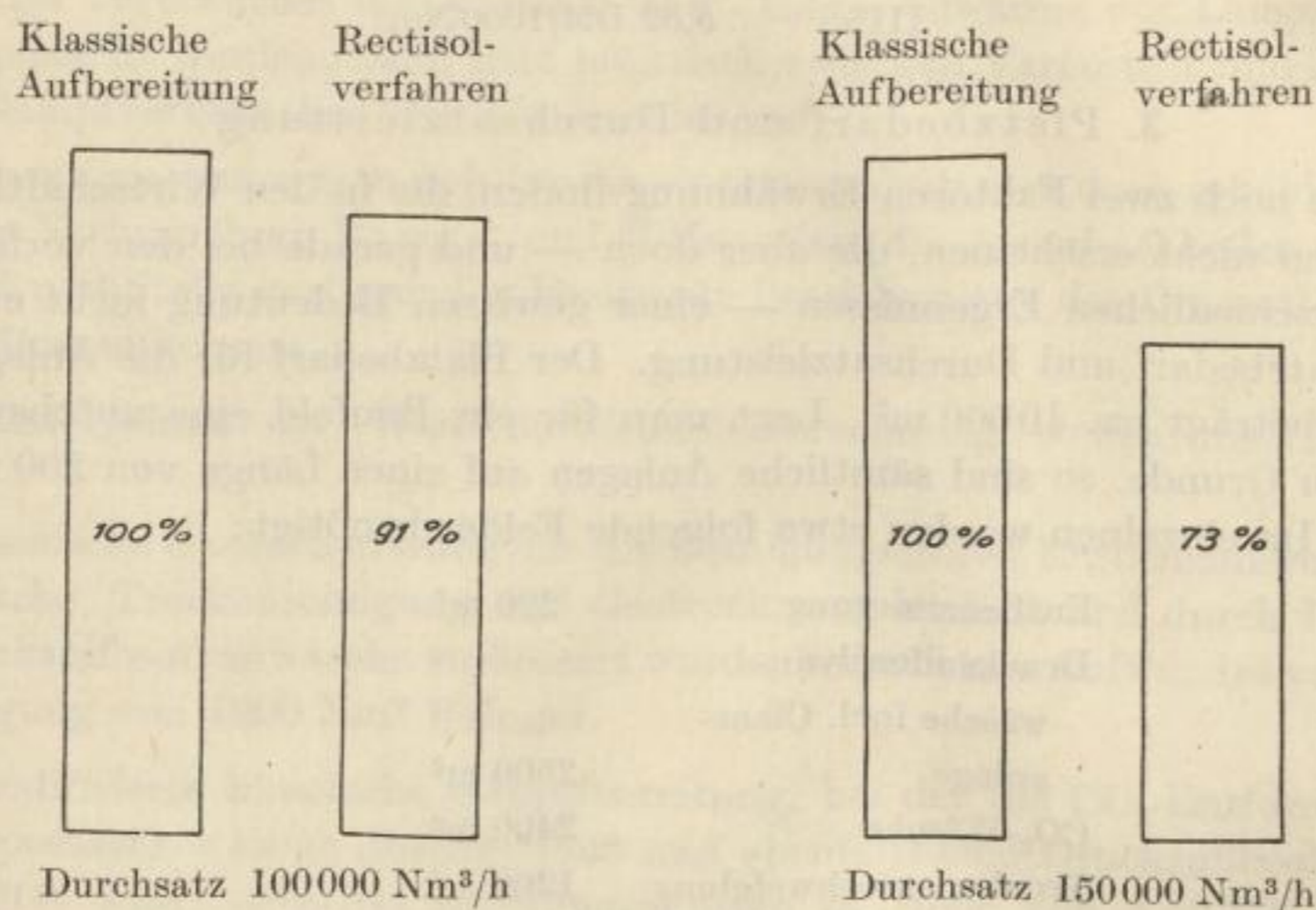


Bild 10. Platzbedarf

noch einen einwandfreien Gasdurchsatz von mindestens  $\frac{2}{3}$  der Nennleistung garantieren. Ein Waschturm der Druckwasserwäsche von normaler Ausführung mit gleichem Durchmesser kann mit maximal 13 000 Nm<sup>3</sup>/h Rohgas beaufschlagt werden. Jeder Strang müßte demnach mit vier parallel geschalteten Waschtürmen ausgestattet werden.

Auch die nachgeschaltete Trockenentschwefelung könnte so ausgelegt werden, daß sie sich in die 2-Strang-Konzeption einordnet.

Die Verhältnisse bei Anwendung der Heißpottaschewäsche nach Variante II sind die gleichen, so daß hierauf nicht näher eingegangen zu werden braucht.

Die Rectisolanlage kann die gesamte Gasmenge in einen Strang durchsetzen. Da bei den tiefen Arbeitstemperaturen Korrosionen nicht zu befürchten sind, dürften Ausfälle einzelner Apparate kaum eintreten.

Zusammenfassend kann zu diesen zwei Problemen gesagt werden, daß die Rectisolanlage prädestiniert ist für die Aufbereitung sehr großer Gasmengen, an die hohe Reinheitsanforderungen gestellt werden.

### Schlußbemerkung

Zu den Ergebnissen der angestellten Rechnungen ist zu bemerken, daß gegenwärtig noch nicht alle technologischen Verbesserungsmöglichkeiten ausgeschöpft



sind, die sich — und zwar bei allen Varianten — anbringen lassen. Im wesentlichen handelt es sich hierbei um:

1. Stufenweise Entspannung bei der Druckwasserwäsche mit dem Vorteil der Verringerung des Gaswärmeverlustes.
2. Verwertung des Kohlendioxydes zur Trockeneisherstellung. Anwendbar bei der Heißpottaschewäsche und der Druckwasserwäsche bei Verwirklichung der stufenweisen Entspannung.
3. Verbesserung der Schwefelauswaschung aus den E-Gasen der Rectisolanlage durch Versuche mit niedrigkonzentriertem Austreibergas in der Clausanlage.

Alle drei genannten Möglichkeiten verbessern die Wirtschaftlichkeit der Anlagen gleicherweise.

In Tabelle 4 sind die wichtigsten Vorteile und Nachteile noch einmal gegenübergestellt.

Tabelle 4. Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der einzelnen Varianten

	Variante I Verbesserste klass. Gasaufbereitung	Variante II Modifizierte klass. Gasaufbereitung	Variante III Rectisolverfahren
Vorteile:	Gute Schwefelauswaschung, d. h. keine nennenswerte Luftverunreinigung Druckwasserwäsche vielfach erprobt, billiges, leicht zu behandelndes Waschmedium	Gute Schwefelauswaschung, d. h. keine nennenswerte Luftverunreinigung, sehr geringe Gaswärmeverluste, Arbeitskräftebedarf geringer	Hohe Gasreinheit durch Entfernung der org. Schwefelverbindungen und Harzbildner, Platzbedarf geringer, geringster Arbeitskräftebedarf
Nachteile:	Org. Schwefel und Harzbildner verbleiben zum größten Teil im Gas, Platzbedarf groß, Elektroenergieverbrauch hoch, Arbeitskräftebedarf groß	Org. Schwefel und Harzbildner verbleiben zum größten Teil im Gas, Platzbedarf groß, Dampfbedarf u. U. groß	Schwefelgewinnung aus E-Gasen unbefriedigend, hierdurch Luftverunreinigung

Wir kommen zu folgendem Ergebnis:

1. Die klassische Technologie, bei der die H<sub>2</sub>S- und CO<sub>2</sub>-Entfernung gemeinsam in der Druckwasserwäsche erfolgt, ist infolge ihrer zahlreichen Nachteile nicht zu empfehlen.
2. Unter der Voraussetzung, daß der organische Schwefel im Gas verbleiben kann — und diese Frage muß von Fall zu Fall geprüft werden — kann bei geringeren Gasdurchsätzen sowohl das verbesserte klassische als auch das Rectisolverfahren verwendet werden.

Bergakademie  
-  
Bücherei  
Freiberg i. Sa.



Besteht die Forderung nach Entfernung des organischen Schwefels, dann zeichnet sich jedoch ein sichtbarer Vorteil für die Rectisolanlage ab.

3. Unter der Voraussetzung, daß die zur Regeneration der Lauge benötigte Wärme eine Bewertung erfährt, ist das Heißpottascheverfahren der Druckwasserwäsche wirtschaftlich unterlegen. Eine unmittelbare Notwendigkeit, das Heißpottasche-Verfahren einzuführen, ergibt sich dann nicht.

### Zusammenfassung

Es werden vier verschiedene Technologien zur Aufbereitung von Druckvergasungsgas auf Ferngasreinheit einer kritischen Untersuchung unterzogen.

Die Gasaufbereitung hat nicht nur die Aufgabe, das dargebotene Rohgas den bestehenden Anforderungen für Heizgas anzupassen, ihr obliegt es auch, die im Gas enthaltenen Kohlewertstoffe zu gewinnen. Besonderes Augenmerk verdient dabei die Forderung, die Luftverunreinigungen durch Abgase auf ein möglichst geringes Maß zu beschränken.

Ein für die Auswahl des Verfahrens entscheidendes Kriterium ist die Frage, ob der organische Schwefel im Gas belassen werden kann oder nicht. Besteht die Forderung, den organischen Schwefel zu entfernen, so ist die Anwendung des Rectisolverfahrens ohne wesentliche Einschränkung zu empfehlen.

Ist der Gehalt an organischem Schwefel so niedrig, daß seine Entfernung aus dem Gas keine unbedingte Notwendigkeit darstellt, dann verspricht der Einsatz einer Rectisolanlage Vorteile, wenn es sich um die Aufbereitung großer Gasmengen handelt.

Für Gasmengen unter  $100\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  besitzt das Rectisolverfahren unter diesen Umständen keine unbedingte Überlegenheit gegenüber dem durch Vorschalten einer selektiv arbeitenden  $\text{H}_2\text{S}$ -Wäsche verbesserten klassischen Verfahren.

Die Entscheidung, Druckwasserwäsche oder Heißpottaschewäsche zur  $\text{CO}_2$ -Entfernung, hängt von der Bewertung der für die Regeneration der H.-P.-Lauge benötigten Wärme ab.

### Diskussion

*Dr. DALLÜGE, Berlin:*

Auf Grund von Kostenangeboten durch die Lizenzträger für das Rectisol- bzw. Vetrocoke-Verfahren hat PKM ebenfalls eine Wirtschaftlichkeitsuntersuchung für die Reinigung von  $400\,000 \text{ Nm}^3$  Rohgas/h nach dem Rectisol- und dem konventionellen Verfahren mit Heißpottaschewäsche durchgeführt. Nach dem Ergebnis unserer Untersuchung ist die Gasreinigung nach dem Rectisolverfahren um etwa  $\text{DM } 2,-/1000 \text{ Nm}^3$  Rohgas billiger als die Reinigung nach dem klassischen Verfahren, wobei eine Weiterverarbeitung der Entspannungsgase in beiden Fällen unberücksichtigt blieb und die Entfernung des org. Schwefels und der Gumbildner für das klassische Verfahren nicht in Rechnung gestellt wurde. Bei einer zu reinigenden Rohgasmenge von  $400\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  bedeutet dies eine Kosteneinsparung von  $\text{DM } 800,-/\text{h}$  bzw.  $\text{DM } 6,8 \cdot 10^6/\text{Jahr}$ .

Die von der IZ Böhlen einerseits und vom PKM andererseits getrennt durchgeführten Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen zeigen etwa ähnliche Ergebnisse, wenn man berücksichtigt, daß Herr FRANIK Böhlener Verhältnisse, d. h.  $22 \text{ g H}_2\text{S}/\text{Nm}^3$  und PKM die Verhältnisse im Kombinat Schwarze Pumpe, d. h.  $7 \text{ g H}_2\text{S}/\text{Nm}^3$ , zugrundegelegt haben. Durch den geringeren  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt wird die Sulfosolvanwäsche zusätzlich mit etwa  $\text{DM } 1,-/1000 \text{ Nm}^3$  belastet.



Es besteht also kein Zweifel, daß für große Gasmengen das Rectisolverfahren überlegen ist. Ein nicht einzuholender Vorteil des Rectisolverfahrens besteht darin, daß das Gas in wenigen parallelen Strängen, z. B. 6 Stränge im Kombinat Schwarze Pumpe, verarbeitet wird. Demgegenüber erfordert das klassische Verfahren nicht nur 6 verschiedene hintereinanderliegende Anlagen, sondern auch mehrere parallele Einheiten in jeder dieser Anlagen.

Die Vorteile des Rectisol-Verfahrens für große Gasmengen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Geringerer Kapitaldienst,
2. Geringerer Aufwand an Bedienungspersonal,
3. Bessere Gasreinigung, insbesondere hinsichtlich Harzbildner und der org. Schwefelverbindungen,
4. Höhere Benzinausbeute infolge der Tiefkühlung,
5. Sehr niedriger Wasserdampfdruckpunkt,
6. Keine nennenswerten Korrosionen durch die physikalische Wäsche bei tiefen Temperaturen, dadurch geringere Anfälligkeit der Anlage.

Nachteilig gegenüber dem klassischen Verfahren ist der höhere Gasverlust, jedoch können heizwertkräftige Entspannungsgase für die Kälteerzeugung nach dem Absorptionsverfahren herangezogen werden.

Auch die Möglichkeit, reines  $\text{CO}_2$ , z. B. für eine Harnstoffsynthese, Trockeneis usw. zu erzeugen, kann innerhalb der Rectisolanlage durch Verfahrensumstellungen vorgenommen werden. Eine weitere Möglichkeit wäre vielleicht dadurch gegeben, daß das Rohgas nach der Kaltwasserwäsche in der Rectisolanlage einer selektiven Naßentschwefelung, z. B. Sulfosolvanwäsche, unterworfen wird, um  $\text{H}_2\text{S}$ -freies  $\text{CO}_2$ -Gas zu erhalten.

*Dipl.-Chem. REINHARDT, Leipzig:*

Hinsichtlich der Frage, inwieweit ein anderes Gasaufbereitungsverfahren dem Rectisolverfahren vorzuziehen ist, geht meine Auffassung dahin, daß zur Aufbereitung des nach dem Verfahren von RAMMLER/BILKENROTH erzeugten Gases das Rectisolverfahren unbedingt erforderlich ist. Leider werden bei der Methanolwäsche neben den Verunreinigungen des Gases auch Anteile der eigentlichen Gaskomponenten entfernt. Die sich hieraus ergebende Minderung der Verbrennungswärme des Gases liegt voraussichtlich bei  $200 \text{ kcal/m}^3$ . Trotz der weitgehenden Verminderung des Kohlendioxydgehaltes des Gases dürfte nach Inbetriebnahme der Rectisolanlage die Verbrennungswärme des BHT-Gases  $3800 \text{ kcal/m}^3$  unterschreiten. Damit ergeben sich jedoch weitgehende Auswirkungen auf die Gestaltung der im Entwurf vorliegenden TGL „Stadtgas“. Da für das in das Ferngas-Verbundnetz einzuspeisende Gas eine Verbrennungswärme von  $4000 \text{ kcal/Nm}^3$  vorgesehen ist, muß für das BHT-Gas eine Sonderregelung vorgesehen werden. Inwieweit die Verbrennungswärme von  $4000 \text{ kcal/Nm}^3$  nach Aufnahme der Gaslieferung durch das Kombinat Schwarze Pumpe erreicht wird, ist im Augenblick noch nicht abzusehen.

*Prof. Dr.-Ing. GRUSON, Freiberg (Sa.):*

Ich darf Herrn FRANIK nochmals für die klare Zusammenstellung seines Vortrages unseren ganz besonderen Dank aussprechen.

Damit sind wir am Schluß unserer Zusammenkunft angelangt. Ihnen allen darf ich recht herzlich für Ihr Erscheinen danken. Ich denke, daß wir unsere Zusammenkünfte in Zukunft etwas öfter und regelmäßiger durchführen, wie wir es ja ursprünglich einmal vorgesehen hatten.

Ich wäre Ihnen dankbar, wenn von Ihrer Seite aus Vorschläge für Themen gebracht würden. Es gibt viele Probleme, die die Werke direkt interessieren und die man dann in der Zusammenfassung in der entsprechenden Form darstellen und der Allgemeinheit darbieten kann.



# FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

A 168

## BRIKETTIERUNG TECHNISCHE BRENNSTOFFVERWERTUNG

Format 17×24 cm — 112 Seiten — 93 Bilder — 29 Tabellen — DM 12,—

Erschienen September 1960

RAMMLER: Zur Kenntnis der Brikettiereigenschaften der Braunkohle — VIII. Eigenschaften und Brikettierverhalten der Maritza-Ostfeld-Kohle (Bulgarien) — RAMMLER/  
KNOPFE: Brikettier- und Schwelversuche mit Xylit aus dem Maritza-Ostfeld (Bulgarien) —  
RAMMLER/WÜNSCH: Vergleich der Eigenschaften, insbesondere der Abriebfestigkeit und  
Härte, von Braunkohlenkoks aus verschiedenen Kohlevarietäten — WAGNER/BEEGER/  
RAMMLER: Zum Einfluß von Korngröße und Art des Xylites auf die Festigkeit von Feinst-  
kornbriketts und BTH-Koks — RAMMLER/KLOSE: Über Definition und Berechnung von  
„Effekten“ und „Graden“ in der Kohleverarbeitung.

A 186

## BRIKETTIERUNG TECHNISCHE BRENNSTOFFVERWERTUNG

Format 17×24 cm — 93 Seiten — 62 Bilder — 7 Tabellen — DM 11,—

Erschienen März 1961

RAMMLER/KNOPFE: Zur Kenntnis der Brikettiereigenschaften der Braunkohle. XIII.  
Hochdruckbrikettierversuche mit einer bulgarischen Glanzbraunkohle — RAMMLER/  
MARVAN: Über die Auswirkung der Aufweitung von Elektrofilterstaub durch Roh-  
feinkohle auf die Brikettqualität — Untersuchungen zur Mischbrikettierung I — RAMM-  
LER/GÖHLER: Versuche zur Nachrocknung von Braunkohle in einem Vakuumtrockner —  
SCHMIDT/SCHERER: Stand und Probleme der automatischen Wassergehaltsbestimmung  
in den Brikettfabriken — FISCHER: Über einen Sonderrechenchieber zur Beurteilung von  
Mahlgut auf Feinheit und Gleichmäßigkeit.

A K A D E M I E - V E R L A G . B E R L I N











Bücherei  
• Bergakademie •  
Freiberg i. Sa.



