

Dr.-Ing. Heinrich HOFFMANN

*Herrn Chemiker August Kinkel
mit herzlichem Grüßen
überreicht von
H. Hoffmann 18.7.1953*

Die chemische Veredlung
der Steinkohle
durch Verkokung

Aus: Band „Steinkohle“ der Westdeutschen Wirtschafts-Monographien, Verlag Köln-Lindenthal.

Folge 1, 164 pp. Konstantin Stauber (ed.)

1953

Dr.-Ing. Heinrich HOFFMANN:

Die chemische Veredlung der Steinkohle durch Verkokung.

I. Teil: Der Verkokungsprozeß und seine geschichtliche Entwicklung.

Die Anfänge der Kokerei

Als der Herzog Julius von Braunschweig-Lüneburg in einer eigenhändigen Schrift empfahl

„ . . . man solle Steinkohlen nehmen, dieselben mit verdembten Feuer wohl verlutieret glühen, damit der Dunst und der spiritus sulphuris mit verrauche . . .“

und dieses selbst „expracitierte“, da war in deutschen Landen — so weit unsere historischen Kenntnisse zurückreichen — zum erstenmal die Verkokung der Steinkohle durchgeführt und Steinkohlenkoks erzeugt worden. Der Ort dieser Handlung war Hohenbüchen am Harz, und man schrieb das Jahr 1584.

Der experimentierfreudige Herzog erkannte auch schon, daß das neue Produkt, welches er hergestellt hatte, sich vorteilhaft von der Steinkohle dadurch unterschied, daß

„ . . . es viel bequemer zum Stubenheizen, Feuerkaminen und Schornsteinen ohne großen Rauch und bösen Gestank . . .“

zu gebrauchen war.

Dieser erfolgreiche Versuch stellte den ersten chemischen Veredlungsprozeß dar, der mit Steinkohle unternommen wurde. Seine besonderen Kennzeichen bestanden in der Anwendung von Wärme und in dem Abschluß der Luft. Beide Voraussetzungen waren notwendig, um zu dem Veredlungserfolg zu gelangen, der von der Kohle

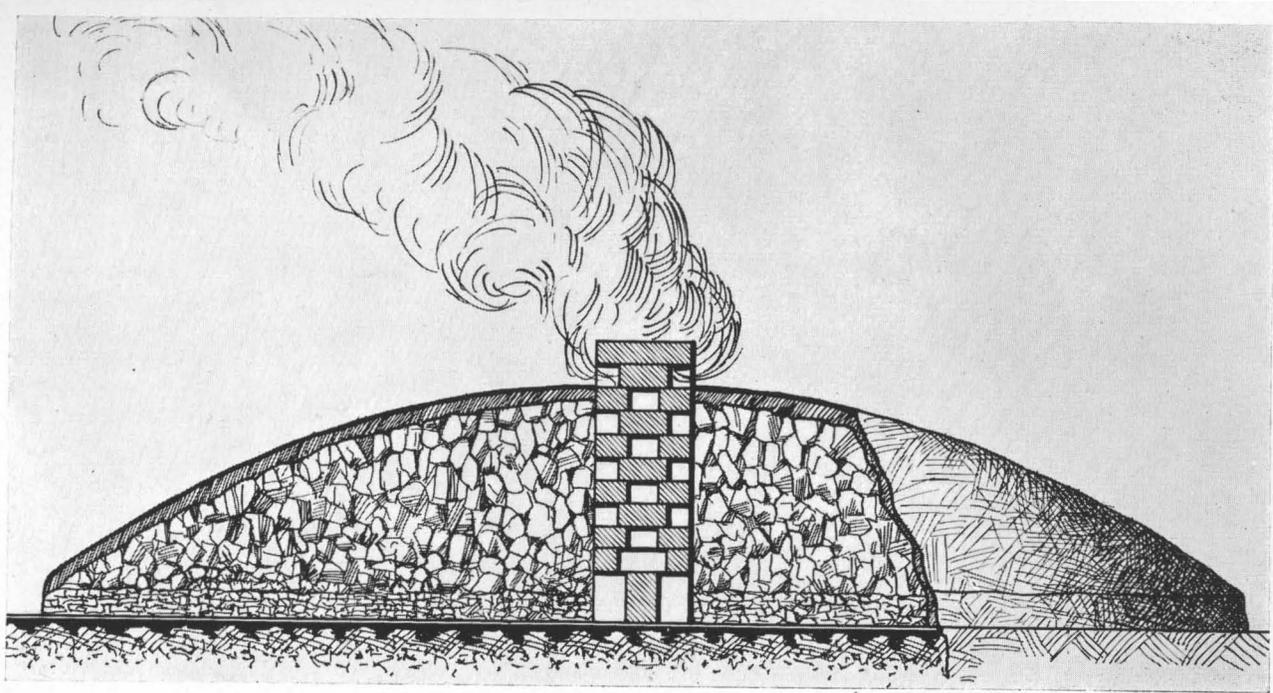


Abb. 1: Kohlenmeiler.

als Ausgangsstoff zum Steinkohlenkoks als Endprodukt mit völlig verschiedenen und verbesserten Eigenschaften führte.

Ungefähr zu gleicher Zeit kam die Verkokung der Steinkohle in England auf. Während der „herzogliche Chemiker“ am Harz seine Studien mit der Steinkohle aus Liebhaberei und aus eigenem Forscherdrang heraus betrieb, war es in England der Mangel an Holz, der zu der Suche nach einem Ersatz für Holzkohle zwang. Der Vorrang des in lebhafter Entwicklung befindlichen Schiffbaues gegenüber der Eisengewinnung brachte Einschränkungen in der Herstellung von Holzkohle mit sich, welche die Hüttenleute veranlaßte, die Steinkohlenverkokung näher zu studieren. Nach anfänglich wenig befriedigenden Versuchen gelang es Dud DUDLEY 1619, zu einem Erfolg zu kommen und ein englisches Patent auf die Verwendung von „Coaks“ zum Eisenschmelzen zu erhalten. In dem Namen „Coaks“ soll die Wurzel des Wortes „Kochen“ stecken, so daß man an „gekochte Steinkohlen“ bei dieser Bezeichnung denken kann.

Warum Steinkohlenkoks und nicht Steinkohle?

Die Gewinnung des Eisens aus oxydischen Erzen beruht auf dem Sauerstoffentzug (= Reduktion) mit Kohlenstoff, ein Vorgang, der anfangs in Rennfeuern und später großtechnisch in Schachtöfen — sogenannten Hochöfen — durchgeführt wurde. Als Reduktionsmittel war die Holzkohle jahrhundertlang mit bestem Erfolg in Gebrauch gewesen, da sie sich durch besonders günstige Eigenschaften, wie große Reaktionsfähigkeit und hohe Reinheit bei gleichzeitiger Schwefelarmut, auszeichnete. Der Versuch, Holzkohle durch Steinkohle zu ersetzen, führte nicht zu befriedigenden Ergebnissen, da viele Kohlen zum Backen und Blähen neigen und dadurch den

Verlauf des Reduktionsprozesses stören, was beim Hochofen beispielsweise im ungleichmäßigen Absinken der Beschickung in Erscheinung tritt. Auch hat Kohle gegenüber Koks den Nachteil geringerer Festigkeit und niedrigerer Kohlenstoffkonzentration. Alle diese Gründe, die dem Steinkohlenkoks den Vorzug gegenüber der Steinkohle bei der Verhüttung des Eisens gaben, machten das Problem einer einwandfreien Koksherstellung aus Steinkohlen so bedeutsam.

Die Entwicklung der Koksöfen

Nachdem die grundlegenden Erkenntnisse zur Gewinnung von Steinkohlenkoks um 1600 herum vorlagen, blieb die Entwicklung stetig, wenn auch langsam, in Fluß. Eine nennenswerte Produktion setzte jedoch erst ein, als 1735 in England der erste Hochofen mit Koks von Abraham DARBY in Betrieb genommen wurde. Zahlreiche weitere Kokshochöfen folgten und trugen dazu bei, die Entwicklung der Verkokung in England stark zu fördern. Zwei Verfahren waren in Gebrauch: Das eine Verfahren lehnte sich an die Meilerverkokung an, wie sie für Holzkohle bekannt war, und die andere Methode benutzte geschlossene Öfen von muffelartiger Form. Auf deutschem Boden war es das Saargebiet, wo die Verkokung frühzeitig Fuß faßte. 1765 besaß der Koks aus Duttweiler Kohlen, die im Muffelofen verarbeitet wurden, bereits guten Ruf. (Abb. 1)

Die offene Meilerverkokung, die durch starke Rauch- und Rußentwicklung die Umgebung belästigte, kam immer mehr in Mißkredit. Man ging daher dazu über, dem Meiler eine seitliche Begrenzung aus Mauerwerk zu geben, eine Form, die nach dem Fundort der verarbeiteten Kohle Schaumburger Ofen genannt wurde. Doch auch dieser Ofen, der oben noch offen war, beseitigte die Klagen über die Rauchbelästigung nicht. Man ging deshalb noch einen Schritt weiter und schloß den Ofen mit einer gewölbten Decke völlig ab. Solche Öfen, die aus England über Belgien um das Jahr 1830 nach Deutschland kamen, wurden hier mit Backöfen und in England und Amerika mit Bienenkorbföfen bezeichnet. Der Bienenkorbföfen hat sich wegen seines hervorragenden Koks großer Beliebtheit erfreut und ist in den angelsächsischen Ländern, vor allem in Amerika, bis in die jüngste Zeit hinein in Betrieb gewesen. (Abb. 2)

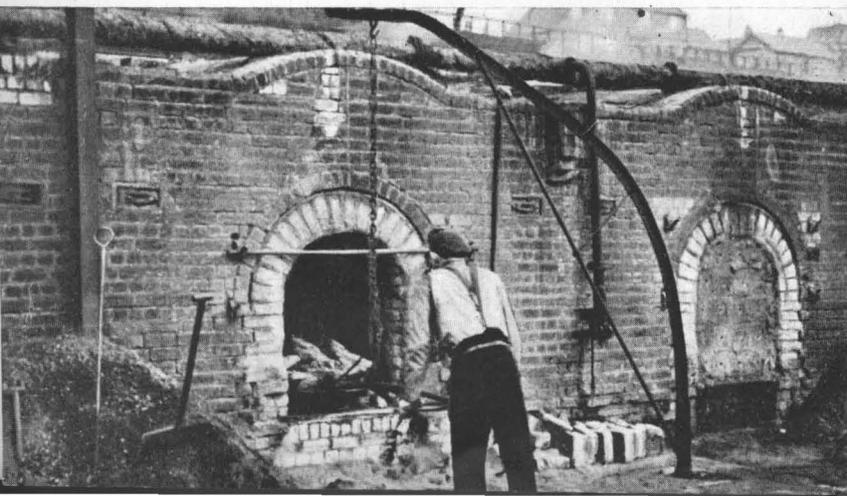


Abb. 2: Bienenkorbföfen

Der Hauptnachteil des Bienenkorbofens bestand darin, daß die Verbrennung der Destillationsgase im Verkokungsraum selbst stattfand, was zur Folge hatte, daß die Koksausbeute gering blieb. Auch waren keine hohen Temperaturen erzielbar, so daß nur leicht backende Kohlen verarbeitet werden konnten. Es war aber erwünscht, sowohl das Koks ausbringen zu steigern, wie auch schwerbackende Kohlen, die hohe Temperaturen erforderten, durchzusetzen. APPOLT bildete deshalb 1855 den Verkokungsraum als schmale, stehende Kammer aus, die erstmalig von außen durch Heizzüge, die um die Kammer herumführten, mit Destillationsgasen beheizt wurde.

Ein weiterer Fortschritt in der Ausgestaltung der Koksöfen war der Übergang von der stehenden zur liegenden Verkokungskammer und die Ablösung der waagerechten durch die senkrechten Heizzüge. Dieses System, welches von FRANCOIS-REXROTH eingeführt und von COPPÉE weiter ausgebildet wurde, stellte eine sehr brauchbare Ofenkonstruktion dar und hat zu seiner Zeit große Verbreitung gefunden. Bis heute ist die Form der schmalen und hohen Horizontalkammer mit vertikalen Heizzügen, die durch weitgehende Teilung des Heizstromes eine gleichmäßige Beheizung der Kammer anstreben, in seinen Grundgedanken mustergültig geblieben.

Aber die Entwicklung im Koksofenbau sollte noch nicht zur Ruhe kommen. Die teilweise Abhängigkeit vom Ausland in Koksofensteinen, bedingt durch die erfolgreiche Einführung des belgischen Coppée-Ofens in Deutschland durch die Firma COLLIN und vornehmlich durch Dr. OTTO, zudem der Wunsch, die zur Verkokung aufzuwendende Energie immer mehr einzuschränken, waren der Anlaß, eine eigene ausreichende Steinindustrie aufzubauen und an der betriebstechnischen Verbesserung der Koksöfen weiterzuarbeiten. Hinzu kam, daß in Frankreich schon Ofenkonstruktionen in Anwendung waren, die die Gewinnung von Teer und Ammoniak als sogenannte Nebenprodukte gestatteten. Bereits 1865 arbeitete eine derartige Anlage erfolgreich in Bessèges, die von CARVÈS erbaut worden war.

Das Interesse für diese Anlage mit Nebenproduktengewinnung, der in Frankreich bald weitere folgten, war bei den Fachleuten recht lebhaft, und doch blieb dieser Fortschritt in Deutschland vorläufig ungenutzt. Der Grund für die abwartende Haltung war mehrfacher Art. Vor allem benötigten alle bisherigen sogenannten Flammöfen das gesamte, bei der Verkokung entwickelte Gas zur Beheizung der Kammern. Ein Gasüberschuß war nicht vorhanden. Wollte man aber den Teer aus dem Gas entfernen, so mußte man den dadurch hervorgerufenen Heizwertentzug des Gases von etwa 14% durch zusätzliche Beheizung mit Koks oder anderen Heizmaterialien ausgleichen.

Auch glaubte man, daß durch den Entzug von Teer und Ammoniak aus dem Gas die Qualität des Koks sich verschlechterte — ein Urteil, welches durch Verwendung ungeeigneter Kohle aufgekommen und nur schwer zu überwinden war. Die Gewinnung der Nebenprodukte stand in dem Ver-

dacht, mit der geheimnisvollen Chemie in Verbindung zu stehen. COLLIN erzählt in seinen Erinnerungen eine Episode, die für die damalige Einstellung kennzeichnend ist. Auf ein Angebot für Koksöfen mit Nebenproduktengewinnung, welches er einem Direktor machte, äußerte dieser mit lebhafter Ablehnung: „Glauben Sie vielleicht, ich hätte Lust, mich auf meine alten Tage noch mit einem verrückten Chemiker herumzuschlagen?“

Die Situation für die Einführung der Koksöfen mit Nebenproduktengewinnung war also denkbar ungünstig.

Das bedeutungsvolle Jahr 1881

In dieser Lage zeigte sich wieder einmal, daß der technische Fortschritt wagemutigen Männern zu danken ist, die — von der Richtigkeit ihrer Ideen überzeugt — alles daransetzen, um ihre Pläne zu verwirklichen.

In Deutschland gebührt Dr. Carlos OTTO und Albert HUSSENER gemeinsam das Verdienst, die Nebenproduktengewinnung aus der Kohle eingeführt zu haben. Beide arbeiteten völlig unabhängig voneinander an diesem Problem, und es ist ein seltener Zufall, daß beide zu gleicher Zeit Gelegenheit zum Beweis der Richtigkeit ihrer Ideen erhielten: Dr. OTTO auf der Zeche Holland in Wattenscheid und Albert HUSSENER bei der A.G. für Kohlendestillation in Bulmke.

Albert HUSSENER benutzte den Ofen von CARVÈS und mußte im Anfang 15% des gewonnenen Koks zur Unterfeuerung aufwenden. Durch einige Verbesserungen in der Heizgasführung und in der Verbrennung des Gases gelang es ihm jedoch, den zusätzlichen Koksbedarf überflüssig zu machen und noch einen kleinen Überschuß an Eigengas für andere Zwecke frei zu bekommen. Er verfiel aber im Anfang in den gleichen Fehler wie CARVÈS, gasreiche Kohlen einzusetzen, um möglichst viel Teer zu bekommen und erhielt daher schlecht absetzbaren Koks.

Dr. OTTO verwendete einen Ofen eigener Konstruktion mit Zwillingssägen, stufenweiser Luftführung und mit einer Einrichtung zur Wassergaserzeugung in den Kammern, bei dem eine noch primitive rekuperative Luftvorwärmung vorgesehen war. In der richtigen Erkenntnis, daß Koks als Hauptprodukt der Kokerei anzusehen ist und Teer als „Nebenprodukt“, benutzte er grundsätzlich nur gut backende Fettkohlen, die vorzüglichen Koks lieferten und widerlegte damit die Ansicht, daß Koksöfen mit Nebenproduktengewinnung keinen brauchbaren Hüttenkoks herstellen könnten.

Der Otto-Hoffmann-Regenerativ-Ofen

Doch kaum waren die Ofen 1881 in Betrieb genommen, als ein neues Ereignis eintrat, welches wiederum einen wichtigen Abschnitt in der Geschichte der Kokerei einleitete. Gustav HOFFMANN kam auf den fruchtbaren Gedanken, die mit den Abgasen der Koksöfen verlustig gehende Abhitze für die Vorwärmung der Verbrennungsluft auszunutzen. Zu diesem Zweck baute er auf beiden Seiten der Ofenkammer nach dem Vorbild von Wilhelm SIEMENS Wärmespeicher, die abwechselnd mit heißen Abgasen und mit kalter Verbrennungs-

luft beaufschlagt wurden. Die ersten Versuchsöfen mit Regeneratoren errichtete Gustav HOFFMANN in Neulessig bei Gottesberg auf den schlesischen Kohlen- und Kokswerken.

Dr. OTTO erkannte sofort den hohen Wert der Hoffmannschen Erfindung, erwarb sein Patent und rüstete auch seine Öfen mit Regeneratoren aus. Der Otto-Hoffmann-Regenerativ-Ofen wurde ein großer Erfolg und darf als Vorbild aller Regenerativöfen bezeichnet werden. Für die Einführung der Nebenproduktengewinnung ist er zweifellos der Wegbereiter gewesen.

Es ist aber ein Irrtum, zu glauben, daß es nur der Schaffung des Regenerativ-Koksofens bedurfte, um damit die Destillationskokerei mit Gewinnung der Nebenprodukte auf breiter Basis zum Einsatz zu bringen. Die wirtschaftliche Lage im Ruhrgebiet war in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts sehr ungünstig. Absatzschwierigkeiten, Arbeitslosigkeit, Preisverfall — ja — man kann sagen — eine allgemeine Notlage herrschte im Revier, die lähmend jeden Entwicklungskeim befahl. Die Bergwerksgesellschaften verfügten unter dem Einfluß dieser Depression nicht über die Mittel zu großen Kapitalinvestitionen, die für die Einführung der Nebenproduktengewinnung auf den Kokereien erforderlich waren, obgleich die guten Preise für Teer und

Ammoniak durch die Entwicklung der Teerfarbenindustrie und der künstlichen Düngung durchaus einen Anreiz zur Gewinnung dieser Grundstoffe boten.

Unter diesen schwierigen Verhältnissen faßte Dr. OTTO einen kühnen Entschluß, der die eingetretene Erstarrung in der Ausweitung der Nebenproduktverkokung löste und den Anstoß zu einem neuen Aufschwung gab. Er baute die Nebengewinnungsanlagen auf eigene Kosten und verlangte als Entgelt dafür lediglich das Recht, über die Nebenprodukte für die Dauer von 10 bis 15 Jahren frei verfügen zu können. Nach dieser Zeit gingen die Anlagen kostenlos in den Besitz der Zechen über. Auf diese Weise wurde der fortschrittlichen Kokereitechnik der Weg in die Zukunft gebahnt.

Der Otto-Unterbrenner-Ofen

Der Otto-Hoffmann-Regenerativofen erfüllte in der Praxis nicht ganz die Erwartungen, die man an die gleichmäßige Ausgarung des Kokses stellte. Man erkannte, daß eine vollkommener Verbrennung der Heizgase und eine gleichmäßigere Beheizung der Kammern vonnöten war. Mit dem Otto-Unterbrenner-Ofen, den 1896 HILGENSTOCK einführte, wurden diese Wünsche der Erfüllung ein gutes Stück näher gebracht. Während beim Otto-Hoffmann-

Abb. 3: Zentralkokerei mit zwei Ofenbatterien und Kohlenbunkeranlage.



Ofen jeweils nur eine einzige große Gasflamme in den Sohlkanal jeder Heizwand hineinbrannte, hatte der neue Ofen für jede Heizwand mehrere gut regulierbare Bunsenbrenner und war so konstruiert, daß Gas und Luft in kleinen Mengen gleichmäßig auf die ganze Ofenlänge verteilt werden konnten. Eine bedeutsame Neuerung war der Unterbau, der aus begehbaren überwölbten Gängen bestand, von denen aus die in die Heizkanäle mündenden Brenner bedienbar waren. Wegen der guten Gasverteilung stand genügend Destillationsgas für die Beheizung zur Verfügung, so daß auf die Regeneratoren verzichtet werden konnte. Bis zum Jahre 1905 wurden daher die Unterbrenneröfen meist für Abhitze gebaut, was bedeutete, daß die Verbrennungsgase zur Erzeugung von Dampf direkt unter die Kessel geleitet wurden.

Neuer Schwerpunkt: Überschußgas

Die Abkehr vom Regenerativofen sollte jedoch nur vorübergehend sein. Um die Jahrhundertwende setzte eine Entwicklung ein, die dem Kokereigas neue große Absatzmöglichkeiten erschloß und den Ruf nach Überschußgas trotz gelegentlicher Krisenzeiten nicht mehr verstummen ließ. Die Forderung nach möglichst sparsamer Verwendung des Kokereigases für die Unterfeuerung der Ofen

und das Bestreben, geringwertige, fremde Gase, wie Generatorgas oder Gichtgas der Hochöfen, für den Energiebedarf des Verkokungsprozesses nutzbar zu machen, um hochwertiges, kalorienreiches Koks-ofengas, beispielsweise für die Beheizung der Siemens-Martin-Ofen, freizustellen, führte auch zu neuen und bedeutsamen Ofenkonstruktionen.

Schon 1895 hatte Hugo STINNES in einer Patentschrift den Gedanken niedergelegt, liegende Koksöfen mittels der vom Ofen selbst erzeugten Gase oder, wo diese zu anderen Zwecken verwendet werden, mittels besonderer Generatorgase zu beheizen. 1899 meldete Heinrich KOPPERS sein erstes Patent für einen liegenden Koksofen mit getrennter Zufuhr von Heizgas und Verbrennungsluft an, der das gesamte Destillationsgas für Beleuchtungs- oder Kraftzwecke abgeben konnte.

Beide Vorschläge verfolgten das gleiche Ziel, und so war es naheliegend, daß sich beide Erfinder zu einer Verwirklichung ihrer Ideen zusammenschlossen. Auf Veranlassung von Hugo STINNES erbaute Heinrich KOPPERS auf der Kokerei Mathias Stinnes 1/2 in Essen-Karnap 1900 eine Versuchsanlage, die allerdings noch nicht den Beweis erbringen konnte, daß es möglich war, die Ofen mit besonderem Generatorgas zu beheizen, um das ganze

Abb. 4: Großkokerei mit Löschturm.



hochwertige Koksofengas für metallurgische und Beleuchtungszwecke freizumachen.

Der Versuch in Karnap mißlang, nicht aber, weil der Gedanke falsch war, sondern weil das heiße Generatorgas ungereinigt in die Ofen gelangte und die unzugänglichen Düsen in den Heizzügen verstopfte. Eine neue Ofenkonstruktion beseitigte die aufgetretenen Mängel, und zehn Jahre später war mit dem Regenerativ-Verbundofen von KOPPERS für wahlweise Beheizung mit „starkem“ Kokereigas oder „schwachem“ Generatorgas das Versprechen von 1899 eingelöst. Der Plan von Hugo STINNES, die Städte des Ruhrgebietes mit überschüssigem Kokereigas zu versorgen, konnte nun seiner Erfüllung entgegengehen.

Die moderne Entwicklung

Die Hauptmerkmale in der Entwicklung der Koksofen nach dem 1. Weltkrieg waren durch das Bestreben gekennzeichnet, den Kohlendurchsatz zu steigern, um zu einer möglichst vorteilhaften Ausnutzung der kostspieligen Anlagen zu gelangen. Die Mittel hierzu waren: Die Verkürzung der Garungs-

von Sorten und Arten, die sich in ihrem geologischen Alter, ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und in ihrer petrographischen Beschaffenheit weitgehend voneinander unterscheiden. Da die überwiegende Menge des erzeugten Kokses für die Gewinnung des Eisens im Hochofen dient, kommen für die Verkokung nur solche Kohlen in Betracht, die einen festen und reaktionsfähigen Koks zu liefern vermögen. Hierzu zählen in erster Linie die Fettkohlen, die den Reichtum des Ruhrgebietes ausmachen.

Während man in den Anfängen der Meilerverkokung Stückkohle einsetzte, wird heute ausschließlich feinkörnige Kohle unter 10 mm Teilchengröße verwendet, die in einem Waschprozeß von ihren mineralischen Beimengungen soweit befreit wird, daß der Aschegehalt 7% nicht überschreitet. Diese Feinkohle muß nun, um stückigen Koks bilden zu können, eine wichtige Eigenschaft besitzen: Sie muß bei ganz bestimmten Temperaturen „erweichen“ und sich nachträglich wieder verfestigen. Dieses „Erweichen“ ist die Ursache des „Backens“ einer Kohle, worunter man ihre Eigenschaft versteht,

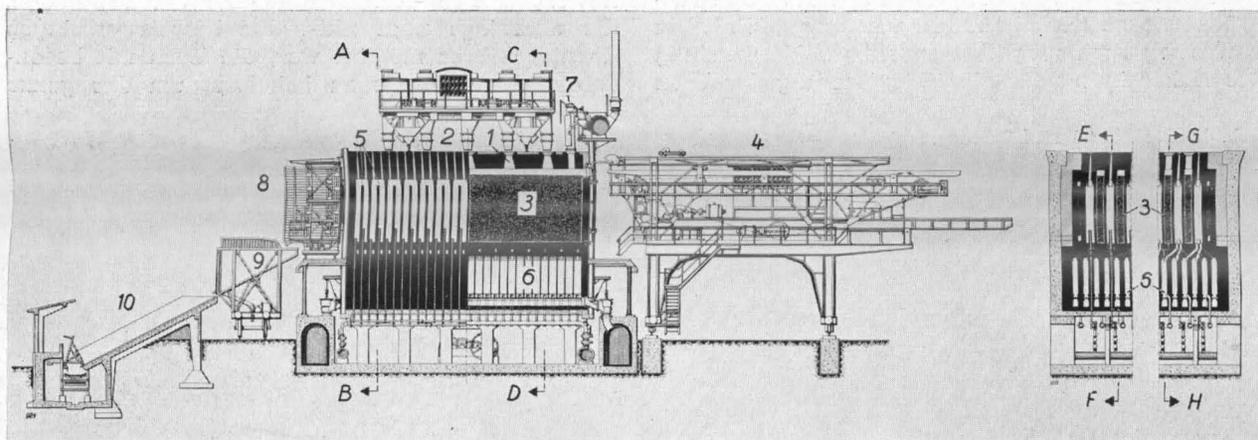


Abb. 5: Schnitte durch einen Regenerativ-Koksofen mit Maschinenzubehör.

zeit und die Vergrößerung des Füllraumes der Ofenkammern. Während beispielsweise bei dem Bienenkorbofen der Kohleneinsatz 6 t betrug und die Abgarung 2—3 Tage erforderte, haben die modernen Großkammeröfen ein Fassungsvermögen von 15—27 t Kohle. Bei Kammerlängen von 13 m und Kammerbreiten von 400 bis 500 mm wurde die Ofenhöhe auf 4 m, bei einer Großanlage unter Verwendung der STILL'schen Stufenbeheizung sogar auf 6 m gesteigert. Durch die Verwendung von Silikasteinen an Stelle von Schamottmaterial konnte die Heizzugtemperatur wesentlich erhöht und die Abgarung auf 15—20 Stunden verkürzt werden. Aber besser noch, als diese Zahlen, beweist ein Blick auf die Abbildungen, welche Fortschritte im Koksofenbau vom primitiven Meilerofen bis zum technisch vollendeten Großraumofen im Laufe der Zeit erzielt worden sind. (Abb. 3 und 4)

Auswahl der Kohlen und Vorgänge bei der Koksbildung

Nicht jede Kohle ist für die Verkokung geeignet, denn Kohle ist ein Sammelbegriff für eine Vielzahl

beim Erhitzen einen zusammenbackenden Koks zu geben. Ist der Koks dagegen schaumig, leicht zerreibbar und ungewöhnlich stark aufgetrieben, so spricht man von „Blähen“ der Steinkohle. Wissenschaftliche Untersuchungen haben ergeben, daß das „Backen“ mit sogenanntem „Olbitumen“ und das „Blähen“ mit sogenanntem „Festbitumen“ der Kohle in Zusammenhang steht. Am günstigsten für die Erzielung eines festen Steinkohlenkokses ist es, wenn die Zersetzung des Festbitumens mit der Verdampfung des Olbitumens in dem Temperaturbereich von 350—450° C zusammenfällt.

Die technischen Betriebsmittel des Koksofens und der Betriebsablauf

Zum besseren Verständnis dieser Vorgänge soll ein Schema herangezogen werden, welches in Abb. 5 wiedergegeben ist.

Die Beschickung des Koksofens geschieht durch vier oder fünf im Ofengewölbe ausgesparte Füllöffnungen (1) mit Hilfe elektrisch betriebener Füll-

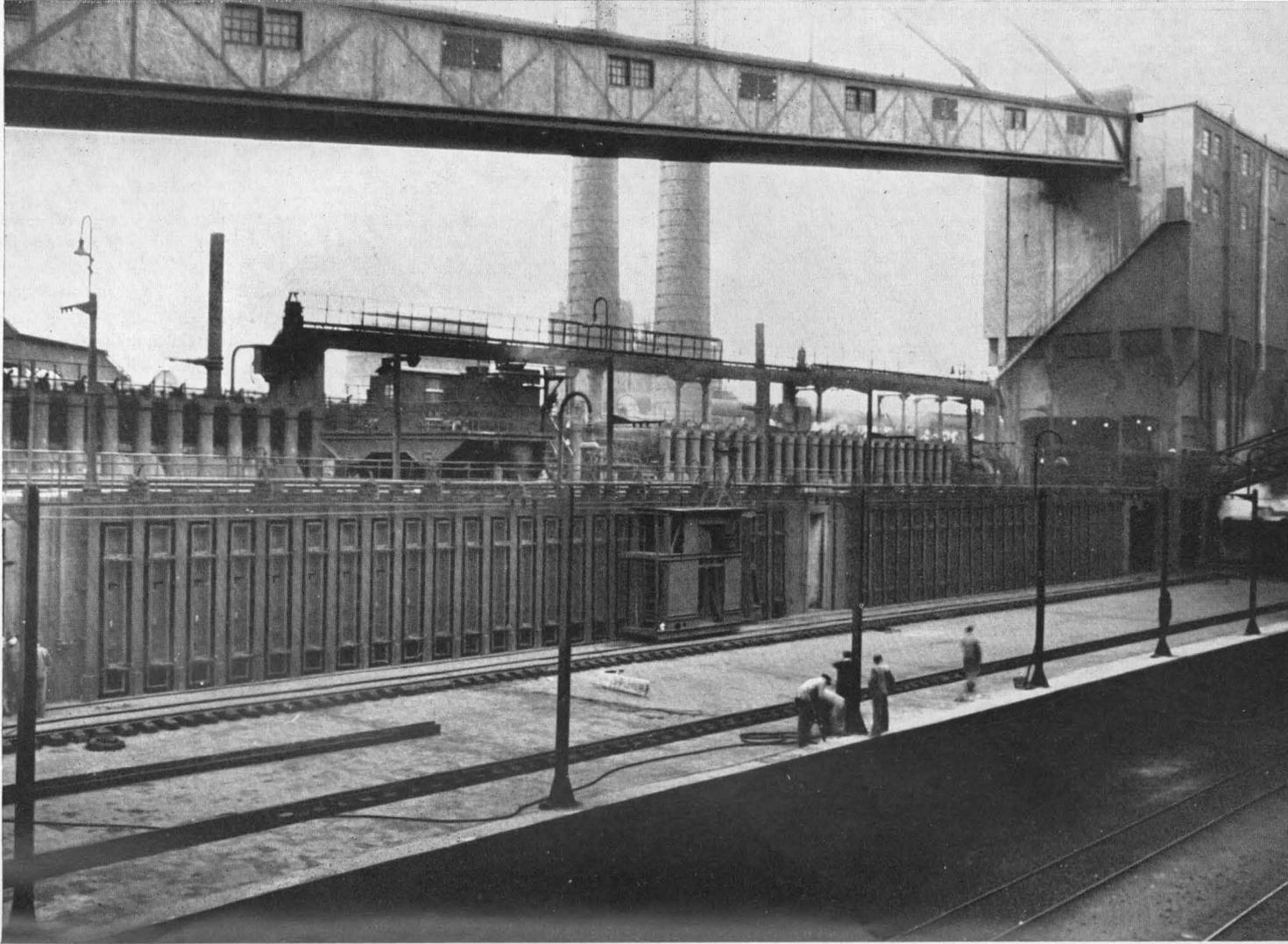


Abb. 6: Koksofenbatterie mit Füllwagen, Türhebevorrichtung und Löschwagen (im Hintergrund).

Abb. 7: Ausdrückmaschine für Koks.

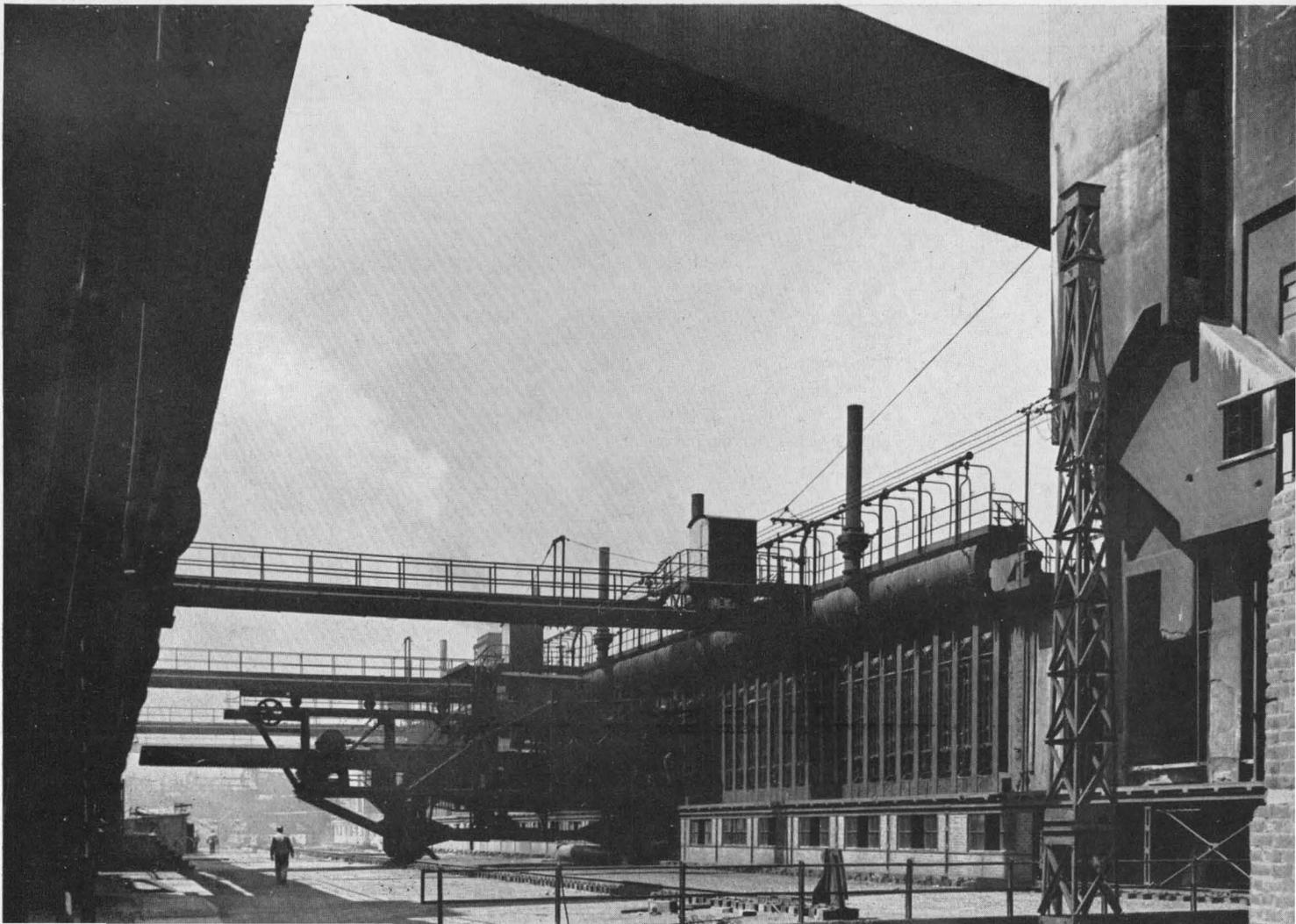




Abb. 8: Kokskuchen während des Ausdrückens durch den Führungswagen in den Löschwagen.

Abb. 9: Garer Kokskuchen mit Teernacht vor dem Ausdrücken bei einer älteren Anlage mit lehmgedichteten Türen.



wagen (2). Durch Öffnen eines Schiebers läuft die Kohle vom Füllwagen durch die Füllöffnungen in die Ofenkammer (3). Das Füllen der Beschickungswagen erfolgt von einem Kohlensilo her, der gleichzeitig als Vorratsbehälter dient. Mittels einer auf der Ausstoßmaschine (4) angebrachten mechanisch betriebenen Planiervorrichtung wird die Kohle nach dem Beschicken der Kammer durch Hin- und Herbewegung der Planierstange eingeebnet. Die Beheizung der Kohlenkammer (3) erfolgt durch hohle Seitenkanäle (5), in denen die Heizgase verbrennen, und die so angeordnet sind, daß jede Kammer von zwei Heizwänden umgeben ist. Für die Ausnutzung der Abwärme sind Wärmespeicher (Regeneratoren) (6) vorhanden, von denen in etwa halbstündlichem Wechsel stets eine Hälfte durch die Abhitze der aus den Heizzügen abwandernden Verbrennungsgase aufgeheizt wird, während die andere Hälfte die gespeicherte Wärme an die zu den Heizzügen hinströmenden Verbrennungsmittel (Luft bzw. Schwachgas) wieder abgibt.

Ist der Koks gar, so wird das Steigrohrventil (7) geschlossen, die Türen werden von der Ofenkammer abgehoben, und der glühende Koks wird von der Druckmaschine (4) unter Verwendung eines Druckkopfes durch den Kokskuchenführungswagen (8) in den Löschwagen (9) ausgestoßen. Sobald der Kokskuchen den Ofen verlassen hat, wird die Kammer wieder geschlossen, mit frischer Kohle gefüllt, und die Abgarung kann von neuem beginnen. (Abb. 6-8)

Das Abdichten der Türen erfolgte früher und geschieht auch heute noch bei älteren Anlagen mit Lehm, der von außen aufgetragen wird und eine dichte Abschlußmasse bildet. Bei modernen Öfen ist man zu selbstdichtenden Türen übergegangen, die durch Anpressen an eine eiserne Rahmenfläche einwandfrei schließen.

Die Abkühlung des ausgedrückten Kokses erfolgt durch Wasser im Löschurm. Allen Bemühungen, die erheblichen Wärmemengen des glühenden Kokses durch Trockenkühlung nutzbar zu machen, ist im Ruhrgebiet kein Erfolg beschieden gewesen. An Stelle der früheren Löschrampen sind heute fast ausschließlich Löschwagen und Löschurm in Gebrauch. Die dichten weißen Dampfplize, die man im Kohlenrevier am klaren Himmel häufig beobachten kann, sind das Zeichen für den Löschrampf des Kokses auf einer Kokereianlage. Der abgelöschte Koks wird auf eine Rampe (10) entleert und abschließend in einer Siebanlage nach Handelssorten klassiert.

Eigenschaften und Verwendung des Kokses

Guter Steinkohlenkoks soll höchstens 10% Asche und 1% Schwefel enthalten. Der Wassergehalt richtet sich nach der Stückgröße. Für Hochofenkoks über 80 mm sind bis zu 5% Wasser zulässig. Die Festigkeit, die vor allem für Hochofenkoks von Bedeutung ist, wird nach der sogenannten Trommelprobe bestimmt. Die Trommelfestigkeit soll bei guten Sorten mindestens 80% betragen.

Die Verwendungsgebiete des Kokses lassen sich in drei Gruppen einteilen: als Brennstoff, Rohstoff und Werkstoff. An erster Stelle der Koksverbraucher

steht der Hochofen. Hier ist der Koks sowohl Brennstoff wie auch Rohstoff als Reduktionsmittel. Der Hausbrand verbraucht in den Zentralheizungen erhebliche Koksmengen als Brennstoff. Schließlich ist der Absatz für Gießereien, Industriefeuerungen und Kalkbrennöfen noch erwähnenswert.

Als Rohstoff dient der Koks außerdem zur Vergasung, um Generatorgas und Wassergas herzustellen, zur Fabrikation von Calciumcarbid, woraus Kalkstickstoff und Acetylen gewonnen werden und bei weitgehender Aschearmut zur Anfertigung von Elektroden für die Aluminiumgewinnung.

Der Werkstoff Koks ist von untergeordneter Bedeutung. Hierbei mag auf die Verwendung von Koks als Füllkörper für Berieselungsanlagen hingewiesen sein.

Die Vorgänge im Koksofen und der Weg der Gase bei der Verkokung

Der Verkokungsprozeß geht diskontinuierlich vor sich. Die Kokskammern werden mit Kohle gefüllt, und nach zirka 20 Stunden wird der fertige Koks ausgestoßen. In diesem Rhythmus folgt eine Charge auf die andere. Die Beheizung der Kokskammern dagegen erfolgt kontinuierlich, d. h. in fortlaufender Weise. Eine Koksofenbatterie bleibt jahrelang unter Feuer, Tag und Nacht, ohne Rücksicht auf Sonn- und Feiertage.

Beim Füllen einer Kokskammer wird kalte Kohle in die glühende Ofenkammer geschüttet, deren Wände zirka 1100° C heiß sind. Bei den Vorgängen, die sich nun abspielen, ist eine Eigenschaft der Kohle von ganz besonderer Bedeutung: die Wärmeleitfähigkeit. Kohle ist ein schlechter Wärmeleiter, was zur Folge hat, daß sie nur sehr langsam Wärme aufnimmt und weitergibt.

Die Verkokung beginnt an den heißen Kammerwänden. Mit fortschreitender Erwärmung erweicht die Kohle, und es kommt zur Bildung plastischer Zonen parallel zur Ofenwand. Da die Beheizung der Kammerfüllung von zwei Seiten aus erfolgt, bilden sich auch zwei solcher Erweichungszonen aus. Auf die Erweichung folgt die Wiederverfestigung, was gleichbedeutend ist mit dem Übergang von Kohle in Koks. Diese Vorgänge pflanzen sich allmählich von der Ofenwand nach der Mitte der Ofenkammer zu fort, wo die plastischen Zonen zusammentreffen und die sogenannte „Teernaht“ bilden. Während also an den Heizwänden bereits fertiger Koks vorhanden ist, liegt im Innern der Füllung die Kohle infolge ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit noch kalt und unverändert vor. Vom Beginn der Entgasung bis zum Ende der Verkokung sind also immer drei Zonen in dem Kohlenbesatz der Kammer vorhanden: Koks, erweichte Kohle und unveränderte Kohle. Es ist nur eine Frage der Zeit, wann die Umwandlung der Kohle in Koks vollkommen beendet ist. Ist dieses schließlich nach 20 Stunden der Fall, so sagt man, der Koks ist „gar“. (Abb. 9)

Die Umwandlung von Kohle in Koks ist mit Zersetzungs Vorgängen verbunden, bei denen Gase und

Dämpfe entwickelt werden. Für den Weg dieser Zersetzungsprodukte, die unter schwacher Saugung aus den Ofenkammern abgeführt werden, ist die plastische Zone infolge ihrer Gasundurchlässigkeit von entscheidender Bedeutung. Alle flüchtigen Körper, die in der plastischen Zone gebildet werden, müssen ihren Weg durch den heißen porösen Koks zu den glühenden Kammerwänden hin nehmen. Hierbei erfolgt eine chemische Umwandlung der Gasbestandteile, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen, wie man die Verbindungen nennt, die — wie Benzol, Naphthalin und Anthracen — für den Hochtemperaturteer charakteristisch sind. Andererseits hindert die Erweichungszone die Destillationsgase aus dem Innern der Kohlefüllung daran, nach der gleichen Richtung abzuwandern, sondern zwingt diese, unzersetzt in den oberen Teil der Kammer — den Gassammelkanal — zu treten. In dem Gassammelraum treffen beide Gasströme zusammen: Der heiße Strom entlang der Kammerwände und der kühlere Strom aus dem Kohleinnern. Durch diese Vereinigung bleibt letzterem eine nachträgliche Veränderung ebenfalls nicht erspart, woran die Temperatur des Gassammelraumes noch mitarbeitet. Auch hierbei werden die Primärprodukte zumeist in aromatische Körper umgewandelt.

Die Koksgaserzeugnisse verlassen die Kammer mit einer Temperatur von etwa 750° C und wandern durch die Steigrohre in die Sammelvorlage, wo sie durch Berieselung mit Ammoniakwasser auf zirka 100 bis 150° C gekühlt werden. Diese Kühlung im unmittelbaren Anschluß an den Koksofen verfolgt den Zweck, daß sich bereits leichtflüchtige Anteile niederschlagen, die als Lösungsmittel für die hochsiedenden Bestandteile des Steinkohlenteers dienen sollen, um Störungen durch Dickteerbildung zu vermeiden. An die Vorlage schließt sich die Gaskühlung in Röhrenkühlern an, wodurch die Temperatur des Gases auf zirka 30° C absinkt und der Restteer neben ammoniakhaltigem Wasser niedergeschlagen wird. Das Kondensat wird in einen Scheidebehälter gepumpt, wo die Trennung in Teer und Ammoniakwasser auf Grund ihrer spezifischen Gewichte erfolgt.

Das jetzt teerfreie Gas gelangt zu Gebläsen, die es von der Ofenseite her ansaugen und nach der Gewinnungsanlage für Ammoniak und Benzol hin drücken. Nach Entfernung von Teer, Ammoniak und Benzol steht das Rohgas zu etwa 50% für die Unterfeuerung der Koksöfen zur Verfügung, während die restliche Hälfte für andere Zwecke, meist nach Reinigung von Schwefelwasserstoff und Naphthalin, eingesetzt werden kann. Sind Verbundöfen vorhanden, so können diese auch mit Schwachgas beheizt, und das gesamte Destillationsgas kann für die Gasfernversorgung freigestellt werden.

Die Ausbeuten bei Hochtemperaturverkokung

Wenn auch die Ausbeuten bei der Verkokung von der Beschaffenheit der Kohle und den Betriebsverhältnissen der Anlage weitgehend abhängen, so lassen sich doch im Mittel folgende Durchschnittswerte angeben:

**Ausbeuten bei der Hochtemperatur-
verkokung**
(bezogen auf Trockenkohle)

Koks	: 75 %
Teer	: 3 %
Ammoniak	: 0,3%
Benzol	: 1 %
Gas	: 17 % (entspr. 340 m ³)
Zersetzungswasser	: 3,7%

Der Koks steht mit 75% Ausbeute naturgemäß an erster Stelle. Den zweiten Platz nimmt überraschenderweise das Gas ein. Hiermit erklären sich die großen Bemühungen, die unternommen worden sind, um das Kokereigas zu einem Kohlenwertstoff erster Ordnung zu machen. Teer, Benzol und Ammoniak treten nur mit geringen Prozentsätzen in Erscheinung. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß bei den großen anfallenden Mengen und bei den verhältnismäßig hohen Kilopreisen ihr wirtschaftlicher Wert von außerordentlicher Bedeutung ist.

Zusammenfassung und Ausblick

In frühester Zeit diente die Kohle ausschließlich für Feuerungszwecke. Dann begann die Kohleveredlung mit ihrem ersten großen Anwendungsbereich: der Verkokung. Die Anfänge reichen bis zum Ausgang des 16. Jahrhunderts zurück. Ähnlich der Holzverkohlung wurde die Steinkohle zunächst in Meilern unter Luftzutritt „gebrannt“ oder, wie man es auch

Kokerei – Ölgemälde von Ria Picco-Rückert.



nannte, „abgeschwefelt“. Später traten an ihre Stelle halboffene und geschlossene Verkokungsräume, die schließlich in schmale, liegende Kammern mit senkrechten Heizzügen übergingen. Mit der Gewinnung und Nutzbarmachung der bei der Entgasung der Steinkohle entstehenden Stoffe, wie Teer, Ammoniak, Benzol und Gas, die man ursprünglich als „Nebenprodukte“ bezeichnete, wurde Ende des vorigen Jahrhunderts begonnen. Der letzte Stand der Entwicklung sind die modernen Groß- und Zentralkokereien des Ruhrgebietes, die hohe Durchsatzleistungen ermöglichen.

**Kohlen- und Kokserzeugung
an der Ruhr**

	Steinkohle in 1000 t	Steinkohlenkoks in 1000 t
1850	1 960	75
1875	16 700	585
1900	60 160	9 745
1913	114 185	26 705
1929	123 605	34 210
1940	129 190	36 300
1951	110 630	31 435

Als die Verhüttung des Eisens in Hochöfen gelungen war und der Koks hoch oben seinen Einzugs in die deutsche Eisenindustrie gehalten hatte, erfuhr die Steinkohlenverkokung — unterstützt durch die Erschließung des Verkehrs durch den Bau von Eisenbahnen und durch den Koksverbrauch der Lokomotiven — in der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts ihren großen Auftrieb. Welch stürmische Entwicklung die Steinkohlenförderung und die Koksproduktion nahmen, kommt am sinnfälligsten in den Produktionsziffern der letzten hundert Jahre zum Ausdruck.

Der Anteil der Kokserzeugung an der Kohlenförderung ist bis 1929 ständig gewachsen und hängt in der Zukunft mit davon ab, in welchem Umfang neue Koksofenbatterien gebaut werden. Die Kohलगewinnung aus immer größeren Teufen führt zwangsläufig zu einer stetigen Verteuerung der Kohle. Zum Ausgleich dieser Kostenhöhung kann die chemische Veredlung der Kohle wertvolle Beiträge liefern. Einen solcher chemischen Veredlungsprozesse — den bisher wichtigsten — stellt die Verkokung dar, dessen Hauptergebnis der Menge, der Bedeutung und dem Werte nach der Steinkohlenkoks ist. Wie stark aber die „Nebenzeugnisse“, die heute treffend „Kohlenwertstoffe“ genannt werden, an der Ertragssteigerung des Bergbaues und damit an seiner Rentabilität beteiligt sind, wird im Rahmen einer Betrachtung über die Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung dieser Stoffe in dem zweiten Teil dieser Arbeit behandelt.

II. Teil: Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung der Kohlenwertstoffe.

Beginn und anfängliche Entwicklung der Steinkohlenteergewinnung

Der deutsche Chemiker Johann Joachim BECHER berichtet in dem von ihm verfaßten Buch „Närrische Weisheit“ über seine Beobachtungen

„ . . . aus Steinkohlen Theer zu machen, welche der Schwedischen in allem gleich gehet, und noch in etlichen Operationen darüber ist. Ich habe die Probe davon gethan so wohl auff Holtz als auf Stricke, und ist in der Probe gut befunden worden . . . “

Er meldete seine Erfindung zusammen mit Henry SERLE unter dem Titel „Ein neues Verfahren zur Herstellung von Pech und Teer aus Steinkohle“ zum Patent an, welches 1681 in England erteilt wurde. Soweit die vorhandenen geschichtlichen Dokumente darüber Auskunft geben, darf Johann Joachim Becher mit als der geistige Urheber der Steinkohlenteerindustrie bezeichnet werden.

In den hundert Jahren, die auf die Erfindung von Becher folgten, hielt sich die Erzeugung von Steinkohlenteer in recht bescheidenen Grenzen. Trotzdem die Herstellung von Koks für Hüttenzwecke immer ausgedehnteren Umfang annahm, war es nicht die Verkokung der Kohle, welche die Teererzeugung mengenmäßig wesentlich förderte, da man ganz allgemein den in geschlossenen Ofen gewonnenen Koks für minderwertig hielt, sondern der Impuls zu einer gesteigerten Teerproduktion kam von einer ganz anderen, wenn auch verwandten Seite.

Im letzten Jahrzehnt des 18. Jahrhunderts setzten zielstrebige Versuche ein, das bei der Zersetzungsdessillation der Steinkohle entstehende Gas für Beleuchtungszwecke zu verwenden. Von den zahlreichen Forschern, die sich dieser Aufgabe zuwandten, war vor allem William MURDOCH erfolgreich, der 1792 in England sein Wohnhaus mit Gas beleuchtete und damit sensationellen Eindruck machte. Das neue Licht fand rasch Eingang. Auf die ersten privaten Gasfabriken folgten öffentliche Gasanstalten, welche die Straßenbeleuchtung — 1813 in London — einführten. Das erste deutsche Gaswerk wurde 1825 von einer englischen Gesellschaft in Hannover erbaut.

Mit der ungeahnt schnellen Entwicklung der Gas-erzeugung trat ein Problem in den Vordergrund, welches nach einer Lösung drängte. Viel Gas war gleichbedeutend mit viel Teer, und die Frage, die zu lösen war, lautete: Wie läßt sich der Teer verwerten oder beseitigen? Die bekannten Verwendungszwecke, wie Anstrich von Holz und Metall, Herstellung von Ruß, Tränkung von Dachpappe, reichten bei weitem nicht aus, um die immer größer werdenden Mengen unterzubringen. Ein großer Teil des Teeres wurde daher zum Heizen der Gasretorten benutzt oder dem Koks beigemischt, um diesen leichter brennbar zu machen. Es war eine

Zeit voller Sorgen und Unannehmlichkeiten, die diese zähe, glänzendschwarze Flüssigkeit den Gasfabrikanten bereitete.

Doch um 1850 traten Ereignisse ein, die eine grundlegende Wandlung herbeiführten. A. W. von HOFMANN hatte 1845 in den leichten Anteilen des Steinkohlenteeres Benzol nachgewiesen. Der junge Engländer PERKIN — Schüler und Assistent von A. W. von Hofmann — war bei seinen Versuchen, aus Anilin künstlich Chinin aufzubauen, auf einen Farbstoff gestoßen, den er Mauvein nannte und der ein herrliches Violett von bisher ungekannter Schönheit und Reinheit des Farbtons besaß. Diese Entdeckung im Jahre 1856 war das Geburtsjahr der Industrie der Teerfarbstoffe. Von allen Seiten setzten jetzt die Bemühungen der Chemiker ein, aus Anilin, Anthracen und ähnlichen Substanzen weitere Farbstoffe zu gewinnen. GRAEBE und LIEBERMANN gelang 1868 die chemische Großtat der berühmten Alizarin-Synthese mit Anthracen als Ausgangsstoff. Als 1871 der schon im Altertum bekannte und geschätzte rote Farbstoff der Krappwurzel als synthetisches Produkt auf dem Markt erschien, pflügte man die Krappfelder um und baute wieder Getreide darauf an. Der rote Fez der Türken und Marokkaner wurde nun mit künstlichem Alizarin gefärbt.

Die deutsche Teerfarbenindustrie war zu jener Zeit führend in der Welt und ihr unentbehrlicher Rohstoff und die einzige vorhandene Quelle ihrer Ausgangsmaterialien war der Steinkohlenteer. Wenn auch die für die Teerfarbenfabriken interessanten Verbindungen des Steinkohlenteeres nur einen geringen Prozentsatz seiner Gesamtmenge ausmachten, so war doch der Markterlös für diese Körper so hoch, daß die anderen Produkte des Teeres billig abgegeben werden konnten. Aus dem lästigen Nebenprodukt von einst war durch Erfindergeist ein Kohlenwertstoff geworden, auf dem sich eine wichtige Industrie aufbaute. Auch für die Kokereien war jetzt der Anreiz gegeben, sich der Teergewinnung mit besonderer Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Die Teergewinnung auf den Kokereien

Eine möglichst vollständige Abscheidung des Teeres aus den Zersetzungsgasen der Kohle ist nicht nur zur Erzielung hoher Teerausbeute wünschenswert, sondern auch im Interesse der nachfolgenden Anlagen zur Ammoniak- und Benzolgewinnung sowie zur Gasreinigung notwendig. Das zur Teerabscheidung verwendete Prinzip ist die Kühlung, die bereits in der „Vorlage“ — dem großen, längs der ganzen Batterie sich hinziehenden Gassammelrohr — beginnt, nachdem das Gas die Koksöfen über die Steigrohre verlassen hat. (Abb. 1 u. 2) Um Störungen durch Dickteerausscheidungen in den Rohrleitungen zu vermeiden, wird in die Vorlage mittels Düsen Ammoniakwasser eingespritzt, wodurch man gleichzeitig eine intensive Abkühlung des Gases auf

100—150 °C erreicht. Das Teer-Ammoniakwassergemisch läuft aus der mit leichter Neigung verlegten Sammelvorlage durch ein Rohrsystem in einen Scheidebehälter ab, wo eine Trennung nach dem spezifischen Gewicht erfolgt. Das abgeschiedene Ammoniakwasser, welches zur Vorlagespülung dienen soll, kehrt nach Kühlung dorthin zurück.

Das Gas gelangt, nachdem es den größten Teil seines Teergehaltes abgegeben hat, mit etwa 100 °C in die Wasserkühler, um durch weitere Abkühlung die Teerabscheidung zu vervollständigen. Meist werden 3—4 oder mehr Kühler, die häufig hälftig geteilt sind, hintereinander geschaltet. Die Kühler sind mit eisernen Längs- oder heute meist Querrohren ausgerüstet, durch die das Kühlwasser strömt, während sich das Gas im Gegenstrom zum Kühlwasser bewegt. (Abb. 3)

Nach Verlassen der Wasserkühler hat das Gas eine Temperatur von etwa 30 °C. Das in den Kühlern anfallende teerhaltige Ammoniakwasser wird in gleicher Weise wie bei der Vorlagespülung in Absetzbehälter geleitet, wobei je nach dem Gehalt der Kondensate an Ammoniak eine getrennte Lagerung in starkes und schwaches Wasser vorge-

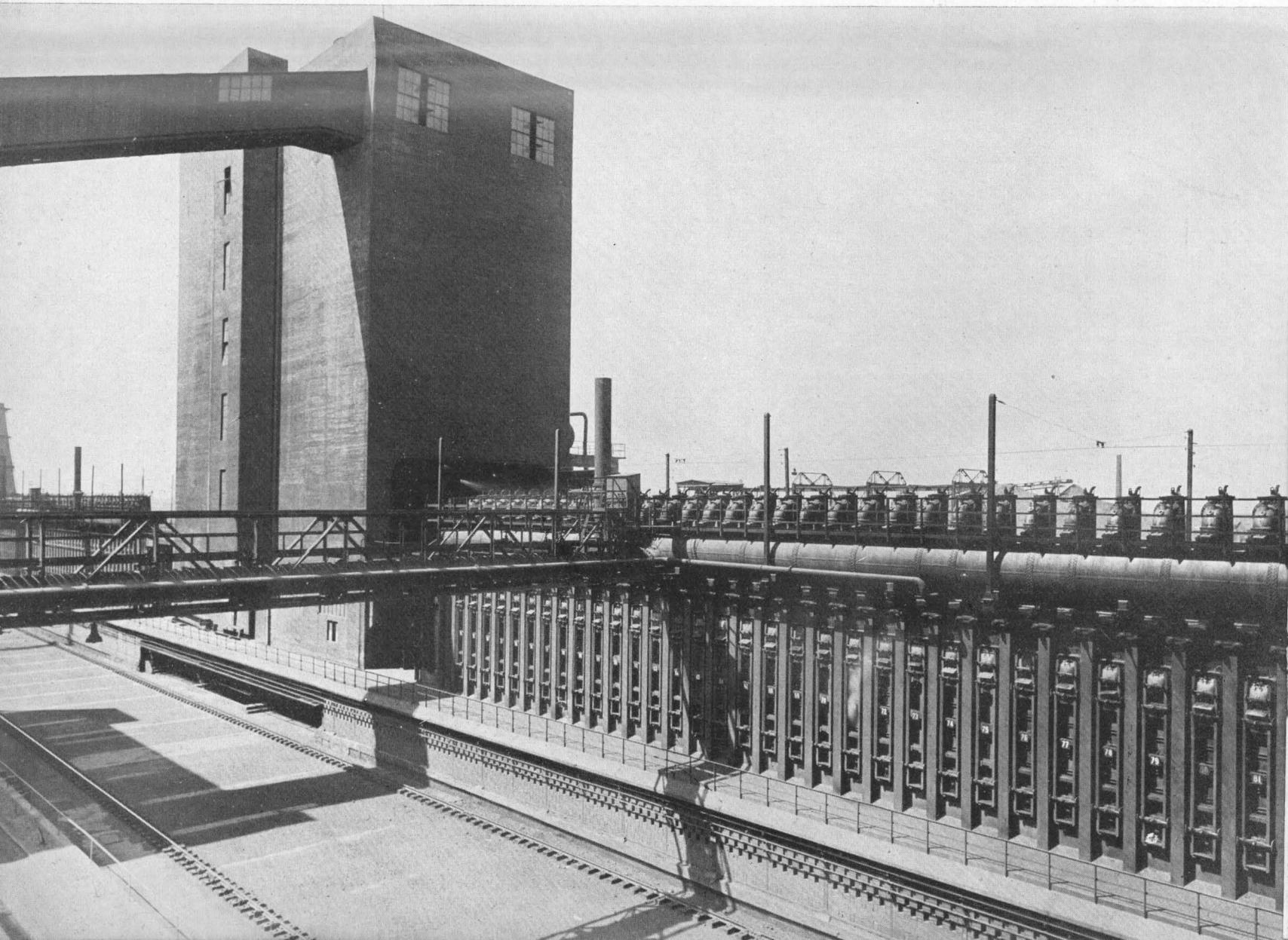
nommen wird. Die schwachen Ammoniakwässer werden mit zur Kühlung der Vorlage verwendet. In den meisten Fällen verzichtet man auf die Entfernung der jetzt noch im Gas enthaltenen Teerreste. Wenn besondere Ammoniakgewinnungsverfahren es erfordern, wird noch ein Teerscheider nachgeschaltet, der die Befreiung des Gases vom Teer nahezu vollendet.

Aufarbeitung des Steinkohlenteeres

Das Aufarbeitungsverfahren für Steinkohlenteer ist die *Destillation*. Nahezu die gesamte erzeugte Menge wird nach diesem Prinzip verarbeitet. Nur für besondere Zwecke findet gelegentlich Rohteer Verwendung.

Die Steinkohlenteerdestillation hat sich aus primitiven Methoden der Frühzeit allmählich zu hoher Vollkommenheit entwickelt. Von großem Einfluß auf diese Entwicklung war die Einführung des Teeröls für die Holzkonservierung. Dieser von BETHELL stammende und durch ein englisches Patent im Jahre 1838 geschützte Gedanke wurde später von Julius RÜTGERS aufgegriffen, der 1860 in Erkner bei Berlin die erste große Teerdestillation des Kontinents errichtete, um den Teer der Berliner Gasanstalten zu verarbeiten. Mit dem Imprägnieröl

Abb. 1: Koksofenbatterie mit Vorlage.



war der großtechnische Verwendungszweck für Steinkohlenteer gefunden, und der Aufbau einer Industrie des Steinkohlenteers konnte seinen Anfang nehmen. Heute verfügt das Ruhrgebiet über eine Reihe von Teerdestillationen, von denen die Gesellschaft für Teerverwertung (G. f. T.) in Duisburg-Meiderich, die 1905 als Gemeinschaftsgründung von acht Zechengesellschaften unter Führung von August THYSEN ins Leben trat, das bedeutendste Unternehmen dieser Art in Deutschland ist.

Einfache Destillation

In der Frühzeit der Teerdestillation gestaltete sich die Zerlegung des Teeres verhältnismäßig einfach. Man erhitzte den Teer in liegenden Kesseln mit Innenfeuerung nach Art der Zweiflammrohr-Dampfkessel oder in stehenden Blasen mit nach außen gewölbter Kuppel und nach innen gewölbtem Boden, der direkt beheizt wurde. Die verdampften Anteile des Teeres kamen in Wasserkühlern zur Kondensation und wurden in Behältern, sogenannten Vorlagen, als Leichtöl, Mittelöl, Schweröl, Anthracenöl und Pech als Rückstand aufgefangen.

Doppelte Destillation

Die unvollkommene Trennschärfe einer einfachen Destillation genügte bereits den Ansprüchen der Teerfarbenindustrie nicht mehr, so daß Verfahrensweisen gesucht werden mußten, mit denen eine bessere Zerlegung des Oldestillates in einheitlichere Produkte möglich war. Nach verschiedenen Entwicklungsphasen setzte sich schließlich der doppelte Destillationsgang durch, der in einer Vordestillation mit nachfolgender Feindestillation bestand. Bei der Vordestillation in Teerblasen wird auf hohen Durchsatz mit roher Unterteilung in drei Fraktionen

Leichtöl + Mittelöl + Schweröl	bis 300° C
Anthracenöl	von 300 bis 360° C
Pech als Rückstand mit Erweichungspunkt von	70° C

hin gearbeitet. Die anschließende Feindestillation in stehenden 50-t-Ölblasen erfolgt über eine hochwirksame Rektifizier-Kolonne, die in dem Destillationsgang zwischen Ölblase und Kühler eingebaut ist. Mit Hilfe einer solchen Kolonne ist es beispielsweise möglich, die Rohfraktion bis 300° C so vollkommen in

Leichtöl	bis 200° C
Naphthalinöl	von 200 bis 240° C
Waschöl	von 240 bis 300° C
Anthracenöl	von 300 bis 360° C

zu zerlegen, daß das Siedende der einen Fraktion annähernd dem Siedebeginn der nächsten Fraktion entspricht.

Alle Teerdestillationen werden heute im Vacuum durchgeführt. Dieser technische Fortschritt fand bereits in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts Eingang in die Teerindustrie. Die damit verbundene Herabsetzung der Siedetemperatur um etwa 100° C verbesserte nicht nur die Wärmewirtschaft der Destillation, sondern hatte außerdem eine Schonung der Apparatur und der zu Zersetzungen neigenden Teerbestandteile zur Folge.

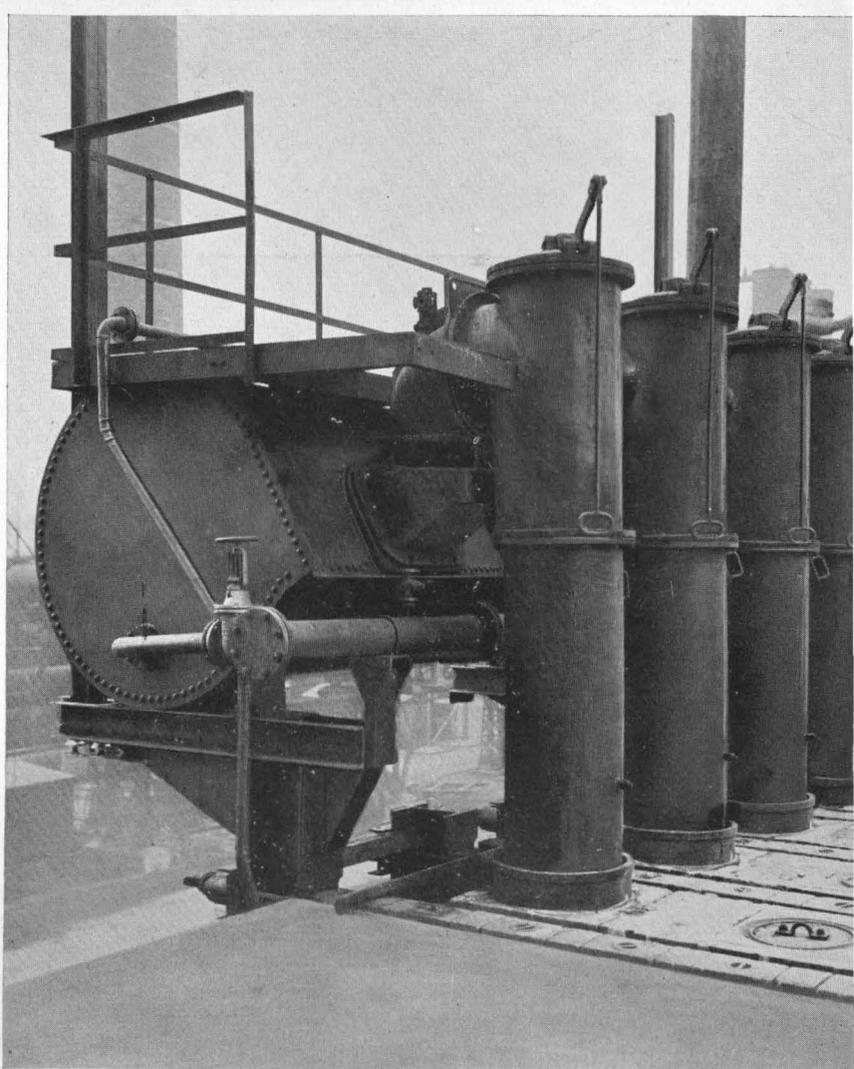


Abb. 2: Ofendecke mit Steigrohren und Vorlage.

Abb. 3: Querrohrkühler.



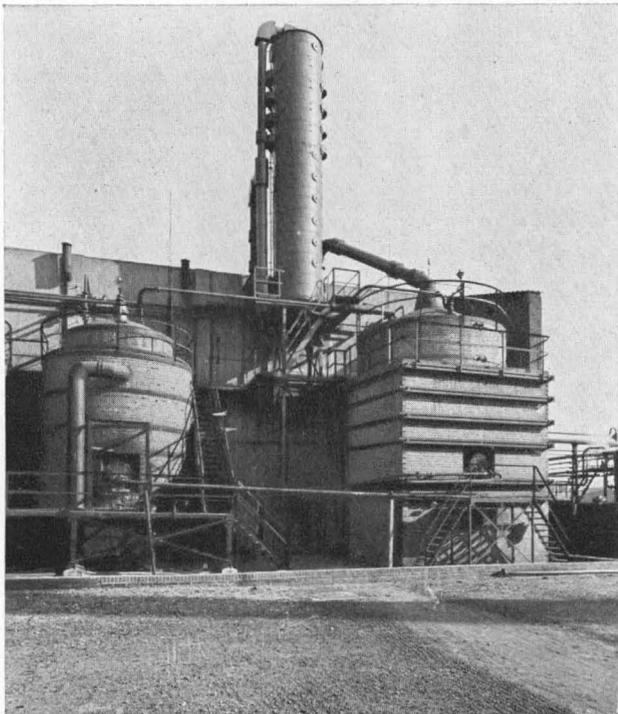


Abb. 4: 50-t-Olblase mit Feinfraktionierkolonne.

Kontinuierliche Destillation

Erst in neuerer Zeit ist die in der Erdölindustrie allgemein benutzte kontinuierliche Destillation bei der Teerverarbeitung erfolgreich angewendet worden. Die thermische Schonung des Teeres und die Wärmewirtschaftlichkeit erreichen bei dieser Arbeitsweise ihren Höchststand. Von den zahlreichen Ausführungsformen soll das „Teerverwertung-Koppers-Verfahren“ als Beispiel Erwähnung finden. (Abb. 5)

Bei diesem Verfahren wird der Teer in einem Röhrenofen bei 3 atü Überdruck auf etwa 320 °C erhitzt, so daß praktisch keine Verdampfung stattfinden kann. Durch die Entspannung in eine evakuierte Kolonnenanlage erfolgt eine plötzliche Verdampfung aller flüchtigen Olanteile. In der ersten Kolonne scheidet sich das Normalpech mit 70 °C Erweichungspunkt ab. Die Öldämpfe durchströmen im oberen Teil der Kolonne eine Schicht eiserner

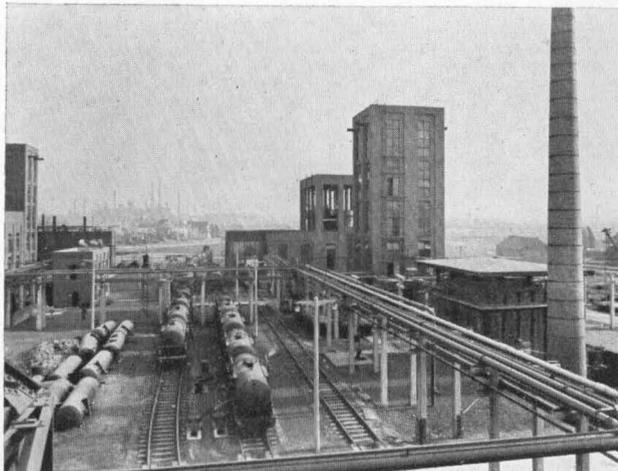


Abb. 5: Stetige Teerdestillation mit Röhrenofen (neben dem Kamin) und Kolonnenanlage.

Raschigringe und gelangen dann in hintereinander geschaltete Rektifizier-Kolonnen mit Rückflußkondensatoren, in denen jeweils nur soviel kondensiert wird, wie dem Bodenablauf entspricht. Die Ergebnisse sind in bezug auf Olausbeute und scharf gezogene Siedelage ausgezeichnet.

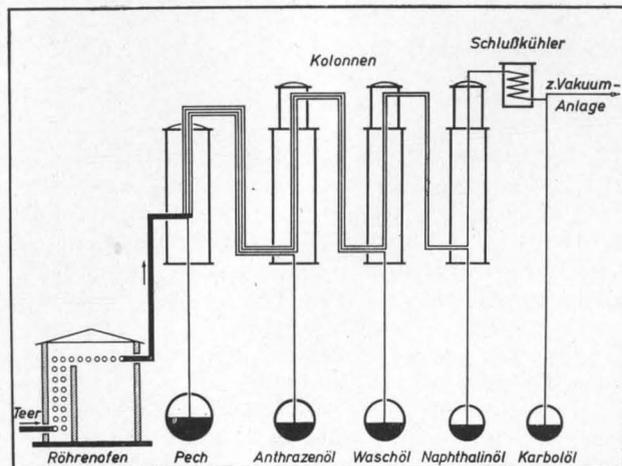


Abb. 6: Schema der stetigen Teerdestillation.

Wichtige Inhaltstoffe und Erzeugnisse des Steinkohlenteeres

Der Steinkohlenteer ist ein kompliziertes Gemenge vieler Verbindungen, deren Zahl sicherlich in die Tausende geht. Nur ein kleiner Teil — ca. 250 — ist bisher einwandfrei nachgewiesen. Hiervon wieder finden nur einige wenige technische Anwendung. Die Wissenschaft steht trotz beachtlicher Erfolge noch immer vor der großen Aufgabe, Licht in das Dunkel des Teeres zu bringen und neue Verwendungsmöglichkeiten für bereits bekannte und isolierte Stoffe zu suchen. Ein Beispiel hierfür ist das Phenanthren, welches der Menge nach mit ca. 4% im Steinkohlenteer den zweiten Platz einnimmt, für das aber noch kein lohnender Absatz gefunden werden konnte.

Naphthalin

Der Hauptbestandteil des Teeres als definierte Verbindung ist das Naphthalin, welches zu etwa 6—7% darin enthalten ist. Die bisherigen Verwendungszwecke als Mottenschutz und Mottengift, für Farbstoffe, Rußgewinnung und für die Herstellung von Lösungsmitteln, wie Tetralin und Dekalin, sind in neuerer Zeit dadurch erweitert worden, daß es als Ausgangsstoff für Phthalsäureanhydrid dient, einem Produkt, welches für die Herstellung von Weichmachern, Alkydharzen und für die Durchführung der Synthesen des Indigos, der Phthaleine und des Anthrachinons in steigendem Maße benutzt wird.

Die Phenole

Die Phenole des Steinkohlenteeres — insbesondere die Karbolsäure und die Kresole — wurden seit der Erfindung der antiseptischen Wundbehandlung durch den englischen Arzt Jos. LISTER wegen ihrer keimtötenden Wirkung in der Heilkunde geschätzt. Auch im Ammoniakwasser der Kokereien sind

diese Körper enthalten und gelangten früher mit den Abwässern in die Flüsse, wo sie den Fischgeschmack stark beeinträchtigten. Beschwerden der Rheinsalmlischer waren mit der Anlaß, daß die Emscher genossenschaft in Essen — der Wasserverband für die Regulierung und Sauberhaltung der Emscher — sich im Jahre 1926 entschloß, ohne Rücksicht auf wirtschaftliche Aussichten Entphenolungsanlagen zu bauen, die durch Extraktion mit Benzol nach dem Verfahren von POTT-HILGENSTOCK die Phenole aus dem Gaswasser entfernen und gewinnen. Eine große Zahl solcher Anlagen ist heute in Betrieb und trägt damit nicht nur zur Sauberhaltung der Flüsse bei, sondern erfüllt auch eine hohe volkswirtschaftliche Aufgabe. Allein 1952 sind aus diesen Anlagen 4200 t. Karbolsäure und Kresole der industriellen Verarbeitung zur Verfügung gestellt worden.

Der Hauptabnehmer für diese sogenannten sauren Öle ist heute die Kunstharzindustrie, die durch die Erfindung des Belgiers BAEKELAND 1908 einen Siegeszug über alle Kontinente antrat. Die Eigenschaft der Karbolsäure, unter geeigneten Bedingungen mit Formaldehyd Harze zu bilden, baute Baekeland zu praktisch verwertbaren Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten aus, die unter dem Sammelnamen Bakelite von Amerika aus als erste vollsynthetische Kunststoffe weltberühmt geworden sind.

Ein anderer Bestandteil des Steinkohlenteers, der schon seit langem technisch gebraucht wird, ist das Pyridin. Seine Verwendung als Vergällungsmittel für Alkohol in Form von Testbasen erhielt in jüngster Zeit eine Ausweitung auf das pharmazeutische Gebiet der Sulfonamide, wo beispielsweise Sulfapyridin, eine Pyridin-Sulfonamid-Komposition, sich einfuhrte.

Das Anthracen, welches etwas mehr als 1% des Steinkohlenteers ausmacht, wurde in seiner Bedeutung als Muttersubstanz wichtiger Farbstoffe bereits besprochen.

Neben diesen definierten Körpern stellen die Teerdestillationen Erzeugnisse her, die als Imprägnieröle, Heizöle, Desinfektionsöle, Treiböle, Teerfettöle, Isolierrmassen, Anstrichmittel, Vergußmassen, präparierte Teere und als Waschöle für die Gewinnung von Benzol aus dem Kokereigas Einsatz finden.

Steinkohlenteerpech

55—60% des gesamten Teeres fallen bei der Destillation als Steinkohlenteerpech an. Von der Gesamtmenge dienen ungefähr 50% als Bindemittel für die Steinkohlenbrikettierung. Die Dachpappenfabrikation, der Bautenschutz und der Straßenteer verbrauchen gleichfalls bedeutende Mengen. Als Ersatz für ausländischen Petrolkoks bei der Herstellung von Elektroden für die Aluminiumgewinnung hat sich der Pechkoks, das Verkokungsprodukt von Pech, einen sicheren Markt geschaffen, da seine Aschearmut und hohe Kohlenstoffkonzentration ihn zu einem idealen Rohstoff

machen. Auf die erste Pechkokerei bei der Bergbau A.G. Lothringen, die nach zweijährigen Versuchen von P. HILGENSTOCK die normale Produktion 1930 aufnahm, folgte 1939 eine zweite moderne Anlage bei der Gesellschaft für Teerverwertung in Castrop-Rauxel. Beide Anlagen zusammen verfügten über eine Jahreskapazität von insgesamt 180 000 t. Trotz schwerer Einbußen durch Kriegszerstörungen konnten 1952 wieder annähernd 70 000 t produziert werden. Über die Verkokung von Steinkohlenextrakt zu Extraktkoks läßt sich ebenfalls ein sehr wertvolles Elektrodenmaterial in nahezu völliger Aschefreiheit gewinnen. Auf der Kokerei Mathias Stinnes 1/2/5 in Essen-Karnap sind auf diesem Wege während der rohstoffknappen Kriegsjahre große Mengen Extraktkoks erzeugt worden. Als Ausgangsmaterial für diesen Prozeß dient Steinkohle, die in geeigneten Lösungsmitteln nach dem POTT-BROCHE-Verfahren bei erhöhten Temperaturen und unter Druck einer hydrierenden Depolymerisation unterworfen wird und dabei in Lösung geht. Durch Filtration werden die ungelöst gebliebenen Mineral- und Restkohlenanteile abgetrennt, und man erhält durch Abdestillieren des Lösungsmittels als Rückstand den sogenannten Steinkohlenextrakt.

Wie sich die Entwicklung der deutschen Rohteerzeugung seit Beginn der Einführung der Nebenproduktengewinnung auf den Kokereien in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts bis in die Gegenwart vollzogen hat, läßt sich in Abb. 7 verfolgen.

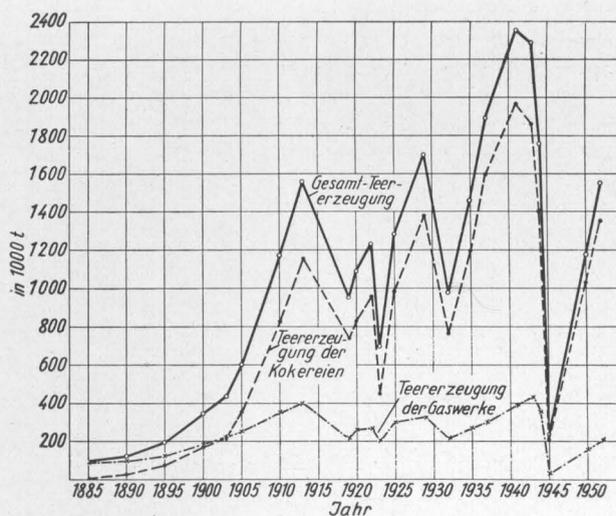


Abb. 7: Entwicklung der deutschen Rohteerzeugung (jeweiliger Gebietsumfang).

Man erkennt, daß um die Jahrhundertwende mehr Gasanstaltsteer (180 000 t) erzeugt wurde, als Kokereiteer (163 000 t). Erst 1904 übernehmen die Kokereien als Teerproduzenten die Führung, die sie bis heute nicht nur beibehalten haben, sondern immer betonter zum Ausdruck bringen konnten. Die Entwicklung der Teererzeugung spiegelt gleichzeitig das Gesamtbild der deutschen Wirtschaft wieder. Blüte und Niedergang der Wirtschaft entsprechen genau dem Anstieg und Verfall der Teerproduktion. Das Jahr 1952 verzeichnet eine gesamte

Teererzeugung von 1 555 000 t, woran die Kokereien mit 1 350 000 t und die Gaswerke mit 205 000 t beteiligt sind.

Die Ausführungen zeigen, welche bedeutsamen Faktor im deutschen Wirtschaftsleben die Teerindustrie darstellt. Legt man zur Wertberechnung der Teererzeugung den heutigen Teerpreis von 90,— DM pro t zugrunde, so ergibt sich ein Rohwert von 140 Mill. DM. Der tatsächliche Wert ist natürlich erheblich höher, wenn man die daraus hergestellten Produkte in der Rechnung berücksichtigt. Die Forschung ist unablässig bemüht, den inneren Wert des Teeres durch Isolierung neuer Verbindungen und Herstellung veredelter Zwischenprodukte zu erhöhen. Schon jetzt werden von der Gesellschaft für Teerverwertung und von den Rütgerswerken A.G., Frankfurt a. M. mehr als 50 Präparate verschiedener Reinheitsgrade aus dem Steinkohlenteer der Industrie zum technischen Einsatz angeboten. Es ist zu wünschen, daß es der Chemie gelingt, den Teer mit seinem unerschöpflichen Reichtum an aromatischen Körpern auch in der Zukunft weiterhin für eine Wertsteigerung der Kokereiprodukte und damit für eine Verbesserung der Rentabilität des deutschen Bergbaues erfolgreich zu verwenden.

Ammoniak

Aus einem Teil des Stickstoffgehaltes der Kohle bildet sich bei der Verkokung Ammoniak, welches mit dem Gas entweicht. Sämtliche Gewinnungsverfahren des Ammoniaks beruhen auf seiner physikalischen Eigenschaft, in kaltem Wasser außerordentlich stark löslich zu sein und auf seinem chemischen Verhalten, mit Säuren auf Grund des basischen Charakters neutrale feste Salze zu bilden. Die Gewinnungsverfahren gründen sich also in der Hauptsache auf einen physikalischen Waschvorgang und auf einen chemischen Reaktionsvorgang.

Gewinnung

Das älteste Gewinnungsverfahren, welches von den Gaswerken übernommen wurde, ist das „indirekte Verfahren“. Hierbei wird das Rohgas, welches im Durchschnitt 8—12 g Ammoniak/m³ enthält, zuerst gekühlt, Teer und Gaswasser mit einem Teil des Ammoniaks ausgeschieden und das den Rest des Ammoniaks enthaltende Gas durch eine Reihe 25—35 m hoher, mit Holzhornden ausgekleideter Waschtürme geleitet, die hintereinander geschaltet sind und mit Wasser berieselt werden. Das Gas durchzieht die Wascher im Gegenstrom zur Waschflüssigkeit, wobei die Anordnung so getroffen ist, daß das ammoniakreiche Gas zunächst mit Wasser, welches bereits Ammoniak aus den folgenden Washern aufgenommen hat, in Berührung kommt und zum Schluß mit frischem Wasser behandelt wird, um die letzten Reste von Ammoniak sicher zu entfernen. Das auf diese Weise erhaltene Ammoniakwasser enthält ungefähr 1% Ammoniak und wird der Weiterverarbeitung zugeleitet.

An Stelle der Horndenwascher, die den Nachteil verhältnismäßig geringer Waschwirkung besitzen,

haben sich im letzten Jahrzehnt auf verschiedenen Kokereien sogenannte Intensivwascher, auch Stufenwascher genannt, eingeführt. Ein solcher Wascher ist in mehrere Stufen — meist 5 bis 6 — unterteilt, auf denen die Waschflüssigkeit umgewälzt wird. Jede Stufe besitzt ihre besondere Umwälzpumpe und ist mit Füllkörpern ausgestattet, die eine innige Berührung zwischen Gas und Waschflüssigkeit und damit eine gute Auswaschung des Ammoniaks gewährleisten. Von jeder Stufe fließt ein der Aufgabemenge entsprechender Überschuß durch den Gasübertrittsstutzen in die nächstfolgende Stufe ab. Im Sumpf des Washers sammelt sich das mit Ammoniak angereicherte Waschwasser an und gelangt von dort mittels eines Überlaufes in den Vorratsbehälter. (Abb. 8)

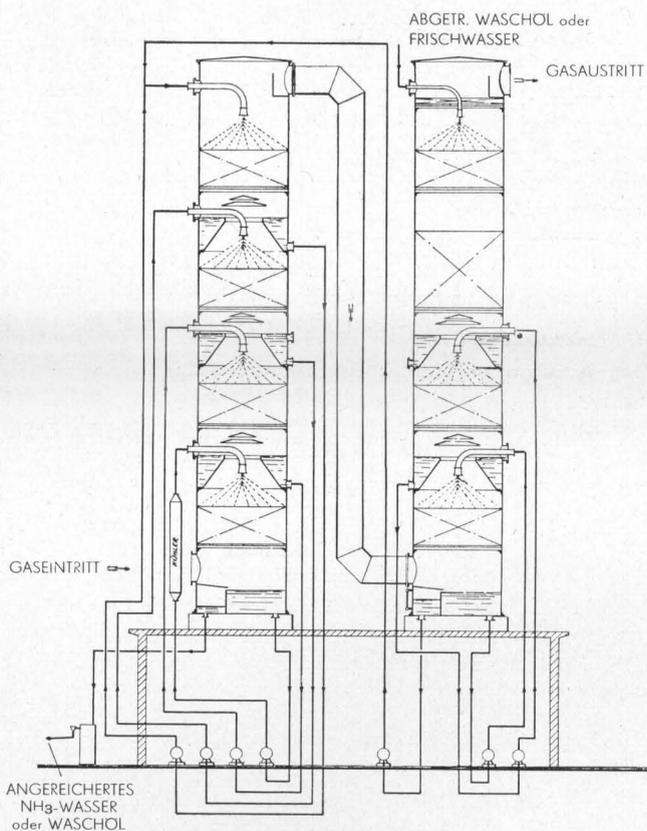


Abb. 8: Schematische Darstellung eines Intensiv-Stufenwashers.

Eine Anlage wird normalerweise mit 2 Stufenwashern ausgeführt, um bei Reparaturen und evtl. Ausdampfen ein Aggregat in Reserve zu haben. In Abbildung 9 sind die Größenverhältnisse zwischen 3 Horndenwashern und 2 Stufenwashern gut erkennbar.

Aus dem Ammoniakwasser wird das Ammoniakgas durch sogen. Abtreiber wieder entbunden. Die Ammoniak-Abtreiber besitzen in der Regel 3 Abteilungen, die untereinander in Verbindung stehen und so angeordnet sind, daß 2 Abteilungen übereinander einen hohen Zylinder bilden, während die dritte Abteilung sich als niedrigeres

zylindrisches Gefäß mit größerem Durchmesser daneben befindet. In die obere erste Abteilung, die aus einer Anzahl Kolonnenringen mit Glockenböden und eintretenden und abführenden Überläufen besteht, fließt das Ammoniakwasser ein. Von unten zugeführter Dampf zerlegt die im Ammoniakwasser enthaltenen flüchtigen Ammoniakverbindungen, wozu solche zählen, die das Ammoniak an schwache Säuren, wie beispielsweise Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, gebunden enthalten und macht das Ammoniak gasförmig frei. In der unteren zweiten Abteilung erfolgt die innige Vermischung des Ammoniakwassers mit Kalkmilch, um die „fixen“ Ammoniakverbindungen, wie salzsaures, schwefelsaures, schwefligsaures Ammoniak und Rhodanamon zu spalten und das Ammoniak in Freiheit zu setzen. Das mit Kalk durchmischte Ammoniakwasser fließt von der zweiten in die dritte Abteilung, die den Namen Kalkkolonne trägt und wie die Kolonne der ersten oberen Abteilung ausgebildet ist. In der Kalkkolonne wird der Rest des Ammoniaks ausgetrieben, welches zum Hauptapparat strömt, wo es mit dem Hauptdampfstrom vereinigt oben aus der Kolonne austritt. Das Abwasser der Kalkkolonne wird in Klärteiche geleitet und dann der Vorflut zugeführt.

In Abbildung 10 ist ein Ammoniakabtreiber wieder gegeben, der die kleinere Kalkkolonne neben dem Hauptapparat erkennen läßt.

Ammoniumsulfat

Das Ammoniak wird von den Kokereien im allgemeinen auf Ammoniumsulfat verarbeitet. Die chemische Reaktion benötigt für 1 kg Ammoniak rund 4 kg technische Schwefelsäure (60° Bé), was zeigt, daß die Kokereien große Schwefelsäureverbraucher sind, und daß der Preis des Ammoniumsulfats in hohem Maße von dem Preis der Schwefelsäure abhängt. Außerdem wird bei der chemischen Umsetzung zwischen Ammoniak und Schwefelsäure Wärme frei, die mit dazu dient, um das von der Schwefelsäure mitgeführte Wasser zu verdampfen. Das Ammoniumsulfat wird in fester Form und im kontinuierlichen Betrieb gewonnen. Für die Bindung des Ammoniaks sind sogen. Sättiger in Gebrauch, die aus eisernen, innen verbleiten Zylindern bestehen, die unten konisch auslaufen. Der Sättiger wird mit verdünnter Schwefelsäure angesetzt, und beim „indirekten Verfahren“ werden die Ammoniakschwaden des Abtreibers mit ca. 100° C durch ein Tauchrohr in das Bad eingeleitet. Hierdurch ist es möglich, gesättigte Salzlösungen zu erzeugen, die das Ammoniumsulfat laufend ausscheiden. Die verbrauchte Säure wird durch ständigen Zufluß nachgeliefert, und es muß darauf geachtet werden, daß immer ein geringer Säureüberschuß von ca. 2% vorhanden ist. Das abgeschiedene Salz sammelt sich im Konus des Sättigers und wird von dort durch mit Luft oder Dampf betriebene Ejektoren in eine Salzpflanze überführt, wo es sich absetzt. Die Mutterlauge fließt in den Sättiger zurück. Der Rest der Lauge, die dem Salz noch anhaftet, wird in einer Schleuder entfernt. (Abb. 11)

Außer dem indirekten Weg, der in etwas umständlicher Weise das Ammoniak zuerst in Wasser löst,

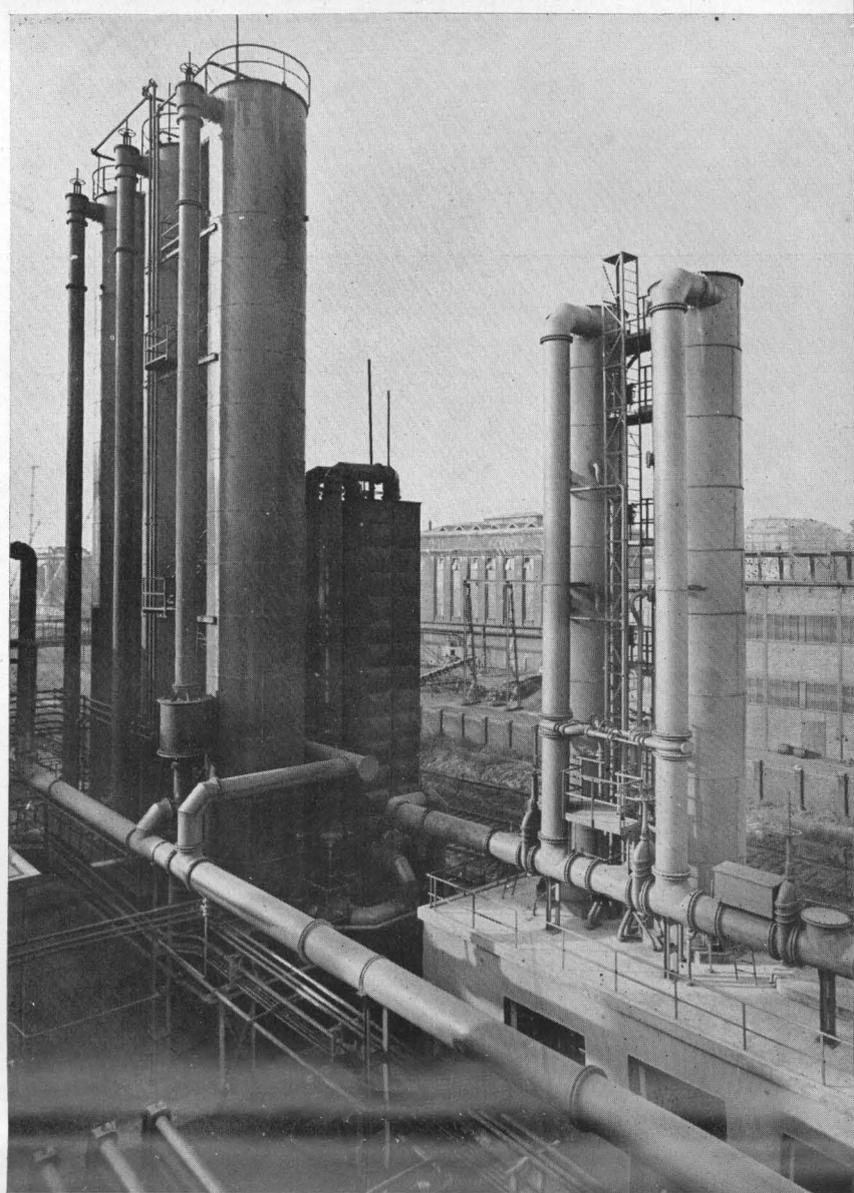
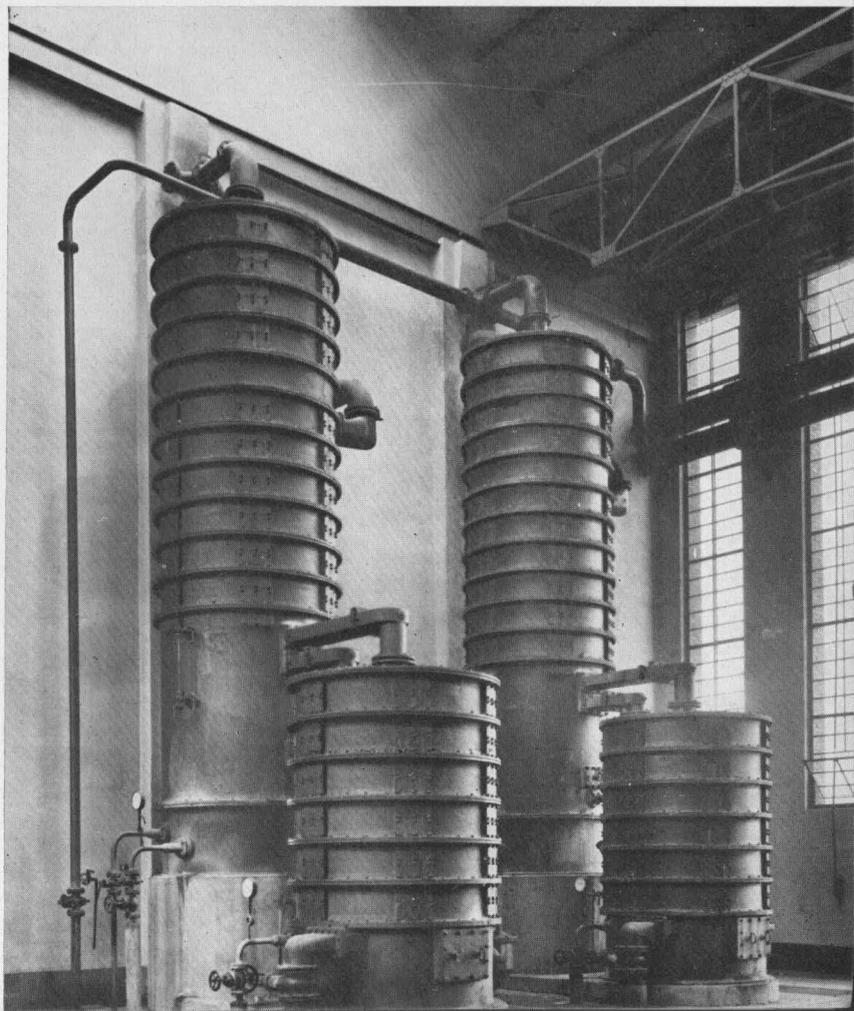


Abb. 9: Größenvergleich zwischen einer Hordenwaschanlage und den entsprechenden Stufenwaschern.

Abb. 10: Ammoniak-Abtreiber mit Kalkkolonne.



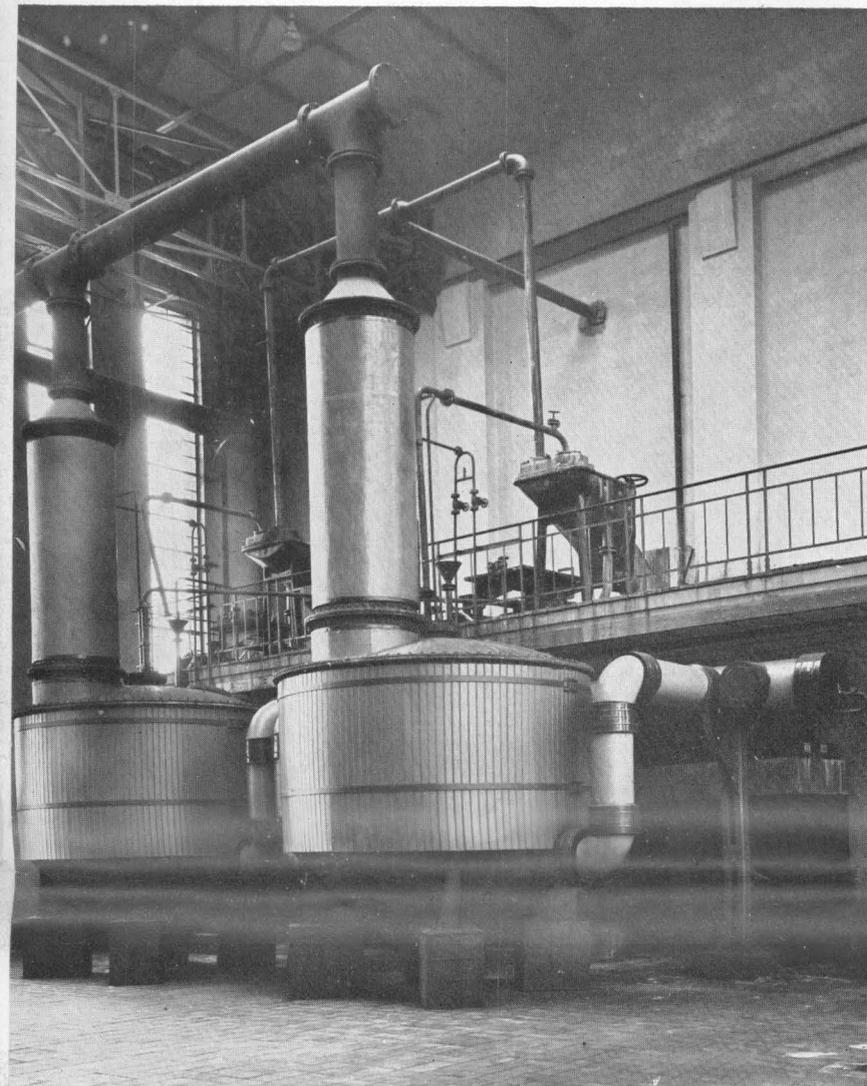


Abb. 11: Ammoniak-Sättiger.

Abb. 12: Lager für Ammoniaksalz.



dann daraus wieder freimacht und schließlich an Schwefelsäure bindet, kann man das Ammoniak des Gases auch unmittelbar mit Schwefelsäure umsetzen. Dieses „direkte Verfahren“, welches von Rudolf BRUNCK aus dem Jahre 1903 stammt, verzichtet auf die Abkühlung des Gases, scheidet den Teer in der Hitze aus und leitet das Gas direkt in Schwefelsäure, wo es Ammoniumsulfat bildet. Da sich die Durchführung dieses Verfahrens infolge der unzulänglichen Teerabscheidung schwierig gestaltet, wird es heute nur noch auf wenigen Anlagen angewendet.

Als eine Kombination des indirekten und direkten Verfahrens ist das „halbdirekte Verfahren“ von Heinrich KOPPERS anzusehen, welches 1904 patentiert wurde und sich gut eingeführt hat. Koppers behielt die vollkommene Teerabscheidung durch Kühlung der Destillationsgase unter dem Taupunkt bei und heizt das entteerte Gas wieder auf ca. 60° C auf, um eine Verdampfung des Verdünnungswassers der Schwefelsäure im Sättiger sicherzustellen. Das beim Kühlen des Gases anfallende Kondensat wird in üblicher Weise im Abtreibeapparat destilliert, das frei gewordene Ammoniak dem von den Ofen kommenden Gasstrom zugeleitet und mit diesem in den Sättiger geführt.

So einfach der Herstellungsprozeß des Ammoniumsulfats an sich wäre, wenn chemisch reine Stoffe vorlägen, so schwierig gestalten sich die Betriebsverhältnisse in den Kokereien, wo mit den vielfältigsten Verunreinigungen, die mit dem Gas ausgewaschen werden und die durch den korrodierenden Angriff der Schwefelsäure auf die Apparaturen in das Sättigerbad gelangen, zu rechnen ist.

Die Ansprüche, die heute an das Ammoniumsulfat gestellt werden, sind bezüglich der Farbe und Körnung, des Wasser-, Säure- und Stickstoffgehaltes außerordentlich hoch. Es bedarf vieler Mühe und großer Erfahrung, um ein Produkt zu erzeugen, welches die Konkurrenz mit dem Ausland und mit den aus synthetisch gewonnenem Ammoniak hergestellten Erzeugnissen aufnehmen kann.

Eine Kokerei, welche pro Tag 2000 t feuchte Kohle durchsetzt, hat einen Gasanfall von rd. 600 000 m³. Bei einem Ammoniakgehalt des Rohgases von 8 g/m³ werden daher täglich etwa 5000 kg Ammoniak bzw. 20 000 kg Ammoniumsulfat erzeugt. Dementsprechend sind die Lagerhallen für Ammoniaksalz, die notfalls die Produktion in der absatzlosen Zeit für mehrere Monate aufnehmen müssen, von imponierenden Ausmaßen. (Abb. 12)

Ammoniaksynthese

Das Ammoniumsulfat wird als Düngemittel von der Landwirtschaft gern benutzt. Schon lange reicht die Kokereiproduktion nicht mehr aus, um den Stickstoffbedarf zu decken. Die Zeit, wo das Kokereiammoniak die einzige inländische Stickstoffquelle war, liegt noch nicht weit zurück. Erst 1913 kam die Ammoniaksynthese von HABER und BOSCH großtechnisch mit dem Werk Oppau der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Gang. Auch der Bergbau wandte sich der synthetischen Ammoniakgewinnung zu, da der hohe Energiebedarf der Synthese und die Beschaffung der großen Wasser-

stoffmengen geradezu aufforderten, die Synthese dort durchzuführen, wo die Kohle heimisch ist. Die erste technische Anlage entstand durch die Initiative der Zeche Mont-Cenis 1928 in Herne-Sodingen. In kurzen Abständen folgten weitere Ammoniak-Synthese-Werke, die alle ihren Betrieb um 1930 aufnahmen. Das synthetische Ammoniak, welches heute das Kokereiammoniak in der Produktionsmenge weit überflügelt hat, wird außer auf Ammoniumsulfat auch auf andere Stickstoffdüngemittel, wie Kalkammonsalpeter, Ammonsulfatsalpeter und Natriumsalpeter verarbeitet.

Entwicklung der deutschen Ammoniakherzeugung

Einen Begriff von der Entwicklung der Ammoniakgewinnung in Deutschland in den letzten Jahrzehnten vermittelt Abbildung 13, in der vier markante Zeitabschnitte festgehalten sind. Da in diesem Zusammenhang nur das Ammoniak und die daraus hergestellten Stickstoffdüngerzeugnisse interessieren, soll auf Kalkstickstoff, welcher gleichfalls als Düngemittel verwendet wird, nicht eingegangen werden, da das Herstellungsverfahren für diese Verbindung auf einem grundsätzlich anderen Prinzip beruht.

Betrachten wir zuerst das Jahr 1913. In der zweiten Hälfte dieses Jahres wurde die Ammoniaksynthese großtechnisch in Betrieb genommen und die Erzeugung erstmalig mit etwa 1000 t N ausgewiesen. (Es ist allgemein üblich, die Erzeugung von Stickstoffdüngemitteln nach ihrem Gehalt an Stickstoff — chemisches Symbol N — auszudrücken.) Als bedeutendste Ammoniakquelle in der Welt beherrschte das Kokereiammoniak neben geringen Mengen Ammoniak der Gaswerke noch das Feld. Die deutsche Ammoniakherzeugung belief sich auf 116 000 t N, wovon die Kokereien die überwiegende Menge mit 108 000 t lieferten. Die Weltproduktion an Ammoniak einschließlich der deutschen Produktion betrug im gleichen Jahre rund 300 000 t N und war somit nur 2,8mal so groß oder mit anderen Worten nur 1,8mal größer als die deutsche Kokereierzeugung. Hieraus geht eindrucksvoll hervor, wie stark die Gewinnung der Nebenprodukte bei der Verkokung der Kohle in Deutschland bereits Eingang gefunden hatte.

Der zweite Zeitabschnitt ist für das Düngejahr 1928/29 gewählt worden, also kurz vor dem Termin, wo die neu errichteten Synthesewerke des Bergbaues ihren Betrieb aufnahmen. Zu diesem Zeitpunkt war die allgemeine Ammoniakherzeugung der Badischen Anilin- und Sodafabrik mit den Werken

in Oppau und seit 1917 auch in Leuna bei Merseburg schon hoch entwickelt, was in der Produktionsziffer von 537 000 t N zum Ausdruck kommt. Die Bergbau-Ammoniak-Synthese steht mit 31 000 t N noch in ihren allerersten Anfängen. Das Kokereiammoniak zeigt unter der Nachwirkung des ersten Weltkrieges einen geringen Rückschritt.

Im Düngejahr 1938/39 hat sich die deutsche Ammoniakherzeugung gegenüber dem Stand von 1928/29 insgesamt nur wenig verändert. Der Rückgang der allgemeinen Synthese, bedingt durch die Autarkiebestrebungen des Auslandes, ist von der Bergbausynthese wettgemacht worden. Die Kokereiproduktion erreichte mit 127 000 t N als Folge der Modernisierung und Erweiterung der Anlagen einen hohen Stand.

Im abgelaufenen Düngejahr 1951/52 ist besonders bemerkenswert der außerordentliche Anstieg der Ammoniakherzeugung im Bergbau auf 260 000 t, ein Wert, welcher das dreifache der Erzeugung an Kokereistickstoff beträgt. Die allgemeine Ammoniakherzeugung ist durch den Ausfall der mitteldeutschen Werke zurückgegangen und entspricht mit 257 000 t in der Bundesrepublik ungefähr der Produktion der Bergbausynthese. Die Leistung der Kokereien hat sich mit 88 000 t N bereits gut von den Folgen des Krieges erholt.

Der Weltbedarf an Stickstoffdüngemitteln steigt ständig an und hat den Höhepunkt noch nicht erreicht. Die in der landwirtschaftlichen Nutzung rückständigen Gebiete werden eines Tages als neue Großverbraucher auftreten. Die zukünftige Entwicklung in der Ammoniakherzeugung läßt sich dahingehend kennzeichnen, daß der von den Kokereien gelieferte Stickstoff ungefähr konstant bleiben und das synthetisch gewonnene Ammoniak weiter zunehmen wird.

Der Vertrieb des Ammoniumsulfats von 77 Kokereien und der synthetischen Ammoniakprodukte von 4 Synthesewerken an der Ruhr liegt in den Händen der Ruhrstickstoff Aktiengesellschaft, Bochum, einer Nachfolgeorganisation der bereits 1895 gegründeten Deutschen Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung. Ohne die verdienstvolle Arbeit dieses Gemeinschaftsunternehmens auf genossenschaftlicher Grundlage wäre es nicht möglich gewesen, den Ruhrstickstoff als weltweiten Qualitätsbegriff zur Anerkennung zu bringen.

Der Preis für Kokereiammoniak beläuft sich z. Zt. auf annähernd 1000,— DM pro Tonne Stickstoff. Im Düngejahr 1952/53 darf man mit einer Erzeugung der Kokereien von rund 100 000 t N rechnen, was

Entwicklung der deutschen Ammoniakherzeugung in den letzten 4 Jahrzehnten

in 1000 t N

(jeweiliger Gebietsumfang)

Abb. 13

Jahr	Kokereien	Gaswerke	Kokereien und Gaswerke	Synthese			Kokereien Gaswerke Synthese zusammen
				bergbaugebunden	allgemeine	insgesamt	
1913	108	7	115	—	1	1	116
1928/29	99	5	104	31	537	568	672
1938/39	127	3	130	91	478	569	699
1951/52	88	1	89	260	257	517	606

einem Geldwert von 100 Mill. DM entspricht. Die Einnahmen des Bergbaues aus dem bei der Verkokung anfallenden Ammoniak sind also nicht unerheblich. Die Gewinnungskosten sind jedoch so hoch, daß kaum eine Gutschrift erzielt werden kann. Die hohe Belastung des Ammoniumsulfatpreises durch Schwefelsäure hat schon seit langem den Wunsch ausgelöst, den Schwefelwasserstoffgehalt des Gases zur Bindung des Ammoniaks zu verwerten. Leider haben diese Bemühungen bisher noch zu keinem allseits befriedigenden Ergebnis geführt. Doch hierüber soll in dem späteren Abschnitt über Gasreinigung einiges mitgeteilt werden.

Salpeter

Bevor das Kapitel über Ammoniak abgeschlossen wird, soll noch eines Erzeugnisses gedacht werden, bei dem das Kokereiammoniak eine geschichtliche Rolle gespielt hat. Bis zu Anfang dieses Jahrhunderts war Chile der einzige bedeutende Lieferant für Salpeter in der Welt. Alle Länder waren auf diese natürlichen Vorkommen angewiesen. Der Chilesalpeter diente zwei wichtigen Anwendungsgebieten: der Stickstoffdüngung und der Bereitung von Sprengstoffen und Schießpulver. Als Düngemittel war er durch Ammoniak bzw. Ammoniumsulfat ersetzbar, nicht aber als Ausgangsstoff für Schieß- und Sprengstoffe. Es ist das Verdienst von Wilhelm OSTWALD, ein Verfahren entwickelt zu haben, welches Ammoniak durch katalytische Verbrennung in Salpetersäure überführt und damit die Monopolstellung des Chilesalpeters durchbrach. Bei der Gewerkschaft Lothringen in Gerthe bei Bochum kam 1908 unter der Leitung von P. Hilgenstock die erste Großanlage in Betrieb — in der Welt nur wenig beachtet, umso mehr aber als Rettung für Deutschland gepriesen, als der erste Weltkrieg 1914 ausbrach. Die Vorräte an Chilesalpeter konnten den Bedarf an Schießstoffen nur kurze Zeit befriedigen. Über ein Jahr lang hat damals das Kokereiammoniak über die Verarbeitung zu Natronsalpeter den Bedarf Deutschlands allein gedeckt und zwar so lange, bis die Synthesewerke ihrerseits die Produktion von Salpetersäure aufnehmen konnten.

Benzol und seine Homologen

Unmittelbar an die Ammoniakgewinnung aus dem Kokereigas schließt sich die Benzolgewinnung an. Der Benzolgehalt des Rohgases beträgt ungefähr 25—35 g/m³. Auf trockene Kohle bezogen rechnet man mit einer Ausbeute von etwa 1%. Das Kokereigas ist damit die reichste Benzolquelle, die wir kennen. Die geringen Benzolmengen des Steinkohlenteers fallen dagegen kaum ins Gewicht. Wenn in diesem Zusammenhang von Benzol gesprochen wird, so ist damit nicht nur der Grundkohlenwasserstoff der aromatischen Reihe, das Benzol mit der Molekularformel C₆H₆ gemeint; der Ausdruck Benzol umfaßt vielmehr auch seine Homologen Toluol, die drei isomeren Xylole und weitere höhere homologe Verbindungen, die alle in den technischen Benzolprodukten in mehr oder weniger großen Mengen enthalten sind.

Gewinnung

Das auf den Kokereien zur Benzolgewinnung benutzte Verfahren ist physikalischer Natur und beruht auf der Absorption des Benzols durch eine Teerölfraction von 220—300° C, die „Waschöl“ genannt wird. Die Auswaschung erfolgt nach dem Gegenstromprinzip in ca. 20 m hohen Waschtürmen von 3—4 m Durchmesser, die mit Holz- oder Metallhorden angefüllt sind. Ausschlaggebend ist eine feine Verteilung des Waschmittels, um eine gute Absorptionswirkung zu erzielen. Das benzolhaltige Koksofengas tritt von unten in die Wascher ein und von oben rieselt dem Gasstrom das Waschöl entgegen, wobei das Benzol und seine Homologen nahezu vollständig von der Waschflüssigkeit aufgenommen werden. Man verwendet mehrere Waschtürme, die hintereinander geschaltet sind und so arbeiten, daß das benzolärmste Gas mit dem benzolärmsten Waschöl zusammentrifft. Auch andere Waschsysteme, wie Dreh- und Stufenwascher, die Kosten- und Platzersparnis bieten, sind in Gebrauch. Das Waschproblem ist in seiner Art ganz ähnlich der Ammoniakentfernung aus dem Rohgas, so daß zwischen den Ammoniak- und Benzolwaschern in der Ausführungsform keine prinzipiellen Unterschiede bestehen.

Von den Washern fließt das zu ca. 2% mit Benzol angereicherte Waschöl über einen Vorratsbehälter zur weiteren Aufarbeitung der sogen. Abtreibeanlage zu. Auf dem Wege dorthin wird es zuerst in den Wärmeaustauschern durch heißes abgetriebenes Waschöl auf etwa 100° C und dann in Ölerhitzern durch indirekten Dampf auf etwa 140° C vorgewärmt. Mit dieser Temperatur tritt das gesättigte Öl in den Abtreibeapparat, der als Kolonne ausgebildet ist und im oberen Teil als Aufsatz einen Dephlegmator trägt. (Abb. 14) Das Abtreiben selbst geschieht in der Weise, daß das Öl von oben nach unten den Kolonnenapparat durchwandert, während in entgegengesetzter Richtung ein direkter Dampfstrom aufsteigt, der die absorbierten Benzolverbindungen aus dem Öl aufnimmt. Nach Passieren des Dephlegmators, der die schweren Waschölteile zurückhält, wird das wasserdampfhaltige Destillat durch einen Kühler geführt, der die Kondensation bewirkt, wonach in einem Scheider die Trennung in rohe Benzole und Wasser erfolgt. Das benzolfreie Waschöl wird den Vorwärmern zugeleitet, wo es einen Teil seiner Wärme zur Vorwärmung des angereicherten Waschöls abgibt, und dann in besonderen Kühlern weiter abkühlt. In diesem Zustand gelangt es wieder zu den Washern, und der Kreislauf beginnt von neuem. Im Laufe der Zeit verdickt das Waschöl und muß aufgearbeitet bzw. durch Frischöl ersetzt werden. Die Ausgestaltung der Benzolgewinnung zu den modernen Betriebsweisen ist vor allem der Firma Carl Still, Recklinghausen i. W., zu danken, die im Laufe einer langjährigen Entwicklung wertvolle Verbesserungen eingeführt hat.

Weiterverarbeitung

Das beim Abtreiben gewonnene Produkt, „Benzolvorerzeugnis“ genannt, enthält neben den gesamten Benzolkohlenwasserstoffen noch mitgerissenes Waschöl, kleine Mengen Phenole und Basen, unge-

sättigte Kohlenwasserstoffe, Schwefelverbindungen und sonstige unerwünschte verharzende Begleitstoffe. Der Gehalt an Benzolkohlenwasserstoffen richtet sich nach der Betriebsweise und Bauart der Anlage und beträgt zwischen 70 und 95 %. Für die Weiterverarbeitung des Benzolvorerzeugnisses sind als Verfahrensgänge Reinigung und Destillation erforderlich, da das rohe Produkt keine Verwendung findet. Von den verschiedenen Möglichkeiten finden vor allem zwei Wege Anwendung:

1. Man wäscht das Vorerzeugnis unmittelbar nacheinander mit Natronlauge und mit Schwefelsäure und zerlegt das Produkt durch Destillation in verschiedene Rohfraktionen. Diese Arbeitsweise wird meistens benutzt, wenn hochprozentiges Vorerzeugnis (95 %ig) gewonnen wird.
2. Man stellt aus dem Vorerzeugnis zuerst durch Destillation die gewünschten Rohfraktionen her und führt anschließend die Reinigung der Destillate durch Natronlauge- und Säurewäsche durch. Dieser Weg wird immer dann beschritten, wenn niedrigprozentiges Vorerzeugnis anfällt und die Cumaronharzgewinnung beabsichtigt ist.

Die Schwefelsäureraffination wird in 20 t fassenden, mit Rührwerk versehenen konischen Behältern, sogen. Agitatoren, durchgeführt. In der ersten Waschstufe entfernt man die Phenole und den Schwefelwasserstoff mit 10 %iger Natronlauge. Nach Abtrennung der Lauge schließt sich eine Wasserwäsche und die Entfernung der Pyridine mit 20 %iger Schwefelsäure an. Zum Schluß folgt die eigentliche Schwefelsäurewäsche, die man in eine scharfe Vorwäsche mit sehr wenig 66grädiger Schwefelsäure und eine milde Nachwäsche mit 61grädiger Schwefelsäure unterteilt. Eine Nachbehandlung mit verdünnter Natronlauge und Wasser beendet den Waschprozeß, der von großer Bedeutung für die Entfernung der Harzbildner und der korrosiven Schwefelverbindungen ist.

An Stelle der Schwefelsäureraffination, die den Nachteil nicht unerheblicher Verluste mit sich bringt und eine lästige Säureharzaufarbeitung erfordert, hat sich in jüngster Zeit die katalytische Druckraffination eingeführt. Die erste Anlage ist bei der Scholven-Chemie, Gelsenkirchen-Buer, seit Ende 1950 in Betrieb. Nach diesem Verfahren wird das Rohbenzol in der Dampfphase mit Wasserstoff unter Druck bei erhöhten Temperaturen über geeignete schwefelfeste Katalysatoren geleitet. Das Raffinat ist von hoher Reinheit und fast völliger Schwefelfreiheit.

Die Zusammensetzung des Rohbenzols, also des waschölfreien, einfach destillierten Vorerzeugnisses, hängt von den Verkokungsbedingungen ab. Für eine ungefähre Zusammensetzung lassen sich etwa folgende Werte angeben:

Benzol	:	78%
Toluol	:	15%
Xylole	:	5%
Lösungsbenzole	:	2%

Verwendung

An Handelsprodukten werden von den Benzolfabriken die verschiedensten Typen wie Motoren-

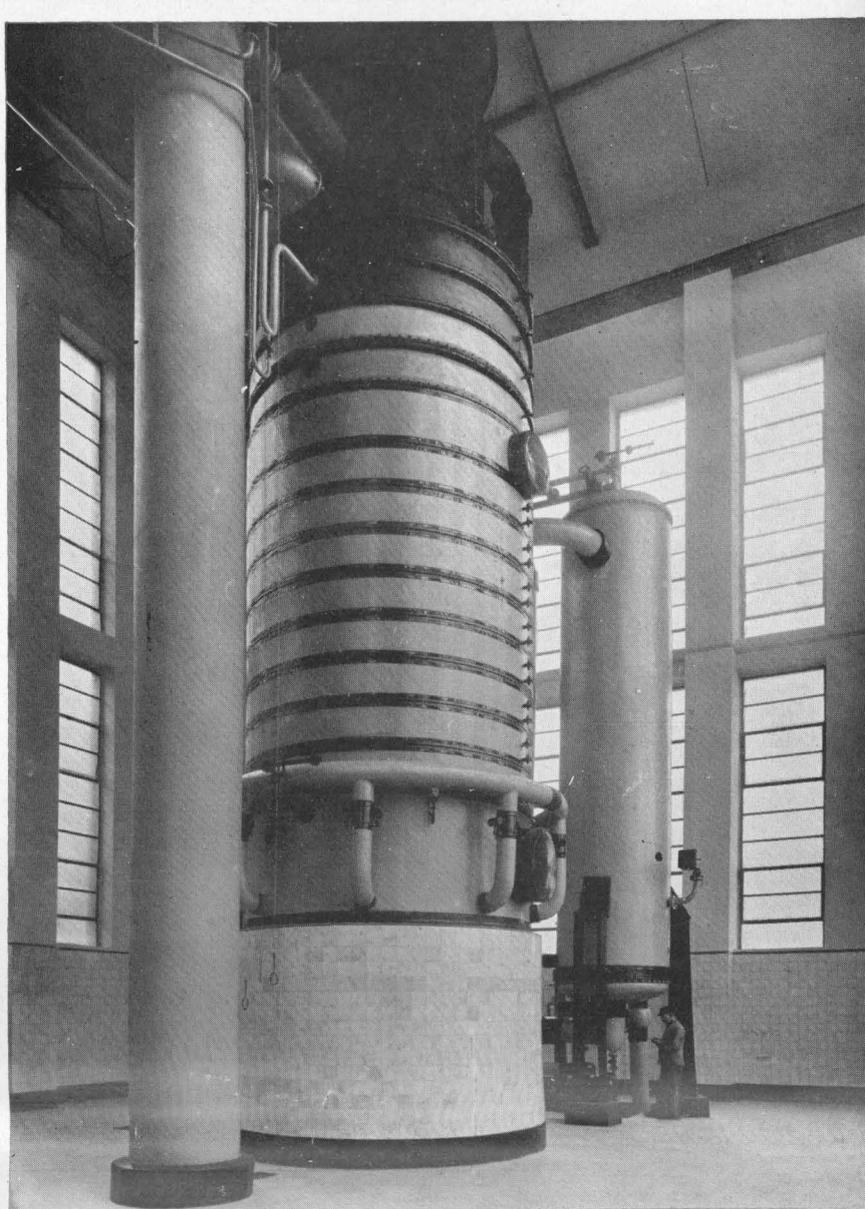


Abb. 14: Abtreibeapparat für benzolhaltiges Washöl.

benzol, 90er Benzol, Homologenraffinat, gereinigtes Benzol, Toluol, Xylol, Reinbenzol, Reintoluol, Reinxylol, Schwerbenzol, Lösungsbenzol I und Lösungsbenzol II hergestellt. Die Verwendungszwecke dieser umfangreichen Liste von Benzolverzeugnissen sind von vielseitigster Art. Angefangen vom Treibstoff für Vergasermotoren, vom Lösungs-, Reinigungs- und Verdünnungsmittel über die Industrien der Farbstoffe, Pharmazeutika, Sprengstoffe, Schädlingsbekämpfungsmittel bis zum Rohmaterial für die Süßstofffabrikation — allen diesen Industriezweigen ist das Benzol mit seinen Abkömmlingen unentbehrlich. Für alle Handelsorten hat die BV-Aral A.G., Bochum, genaue Qualitätsvorschriften festgelegt, die für die Lieferanten verbindlich sind und sehr zu der Entwicklung und Stabilisierung des Benzolmarktes beigetragen haben.

Im Zusammenhang mit der Benzolverarbeitung steht die Gewinnung eines Produktes, welches als Ersatz für ausländische Harze eine Rolle spielt. Läßt man konzentrierte Schwefelsäure auf die Fraktion 165—180° C des Rohbenzols einwirken, so bildet sich durch Polymerisation und Kondensation — hauptsächlich von Cumaron und Inden — ein Substanzgemisch, welches Cumaronharz genannt wird. Die Hauptanwendungszwecke dieser Cumaronharze liegen auf den Gebieten der Anstrichstoffe, Lacke und Druckfarben.

In Amerika zeichnet sich in den letzten Jahren eine Entwicklung ab, die auch für Deutschland bedeutungsvoll werden kann. Als neue Großabnehmer für Benzol spielen in den Vereinigten Staaten die Kunststoffe, künstlicher Kautschuk und Nylon eine immer größer werdende Rolle. Der Benzolmarkt wird dort von der chemischen Industrie so völlig beherrscht, daß Benzol als Treibstoff überhaupt nicht verwendet wird. Die Kokereien und Gaswerke können den riesigen Bedarf bei weitem nicht decken, so daß die Benzolsynthese immer stärkere Ausdehnung annimmt.

Benzol ist heute einer der wichtigsten Grundstoffe der organischen Chemie. Es ist daher reizvoll, mit einem kurzen Blick in die Vergangenheit zu verfolgen, wie die Entwicklung der Benzolgewinnung vor sich gegangen ist. Bis in die 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts war man allein auf den geringen Gehalt des Steinkohlenteers an Benzol angewiesen. Die Gasanstalten konnten zu dieser Zeit nicht daran denken, Benzol aus dem Gas abzutrennen, da Leuchtgas mit leuchtender Flamme brennen mußte und das Benzol der wichtigste Leuchtstoff des Gases war. Aus diesem Grunde wurde sogar dem Leuchtgas als Karburiermittel Benzol zugesetzt.

Die erste Anlage zur technischen Benzolgewinnung errichtete CARVÈS den wir bereits wegen seiner Verdienste in der Nebenproduktengewinnung von Teer und Ammoniak kennen, 1884 auf der Kokerei Terrenoire bei St. Etienne in Frankreich. Dieser Kokereipionier benutzte bereits Teeröl zum Waschen des Gases, wie es heute noch üblich ist.

In Deutschland führte Franz BRUNCK 1887 auf der Kokerei der Zeche Kaiserstuhl in Dortmund die Benzolgewinnung aus Kokereigasen großtechnisch ein, und schon in wenigen Jahren bildete sich dieser neue Industriezweig zu einem hervorragenden Bestandteil der Kohlenwertstoffherzeugung der Kokereien aus.

Die stürmische Entwicklung der Benzolgewinnung brachte es zwangsläufig mit sich, daß aus dem ursprünglich sehr begehrten und raren Produkt eine wohlfeile Ware wurde, deren Preis immer mehr absank und 1898 einen Tiefstand mit 20,— Mark je 100 kg erreichte. Die Gesteigungskosten konnten damit nicht mehr gedeckt werden. Der Absatz des Benzols in der Farbenindustrie und bei den Gaswerken war in voller Höhe unmöglich geworden. Unter dem Zwang der Verhältnisse entschlossen sich die Benzolproduzenten in jenem Jahr zur Gründung einer gemeinsamen Verkaufsorganisation, der damaligen Westdeutschen Benzol-Verkaufs-Vereinigung, die 1923 in den Benzol-Verband G.m.b.H., Bochum, umgewandelt wurde und heute den Namen BV-Aral A.G. trägt.

Die Hauptaufgabe, die es nach der Gründung der Benzol-Verkaufs-Vereinigung zu lösen galt, war die Erschließung neuer Absatzgebiete. Man erkannte, daß Benzol sich für den Betrieb von Verbrennungsmaschinen eignete. Bei der Abhängigkeit Deutschlands vom ausländischen Benzinmarkt war hier eine Chance für das Benzol gegeben. Sein

Einsatz als Treibstoff bereitete jedoch anfangs erhebliche Schwierigkeiten. Es ist das bleibende Verdienst der Benzol-Verkaufs-Vereinigung und des nachfolgenden Benzol-Verbandes, den hohen Wert des Benzols für motorische Zwecke infolge seiner Klopffestigkeit erwiesen und durch Einführung des Arals — einer Mischung aus Benzin und Benzol — den Absatz des Benzols gefördert und zum vollen Erfolg geführt zu haben. Welch außerordentliche Bedeutung das Motorenbenzol für den Absatz der Benzolprodukte der Kokereien besitzt, geht aus Abb. 15 hervor, in der die deutsche Gesamtproduktion von Benzolprodukten (einschließlich der geringen Gaswerkserzeugung von durchschnittlich 8%) zu dem jeweiligen Verbrauch an Motorenbenzol in Vergleich gestellt ist.

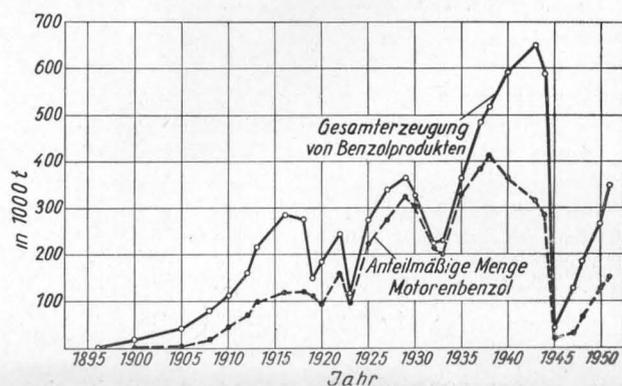


Abb. 15: Deutsche Gesamtproduktion von Benzolprodukten und anteilmäßige Menge Motorenbenzol (jeweiliger Gebietsumfang).

Aus dem Kurvenverlauf in Abb. 15 ist ersichtlich, daß der Verbrauch an Motorenbenzol anfangs nur zögernd einsetzt. 1913 hat aber der Absatz auf dem Treibstoffsektor bereits 100 000 t und damit 45% der Gesamtproduktion erreicht. Der erste Weltkrieg brachte bei dem Mangel an heimischen Kraftstoffen für das Benzol eine starke Nachfrage, die von nun an nicht mehr nachließ und in manchen Jahren so groß war, daß nahezu die gesamte Benzolherzeugung für motorische Zwecke verwendet wurde. Erst ab 1935 trat hierin eine Wandlung ein. Andere Verbrauchergruppen, vor allem die chemische Industrie, schalteten sich ein und nahmen steigende Mengen für die verschiedensten Verarbeitungszwecke in Anspruch. Die Spitzenerzeugung an Benzolprodukten weist das Jahr 1943 mit 650 000 t auf, wovon 320 000 t als Motorenbenzol Absatz fanden. Deutschland hat seine frühere Benzolproduktion noch nicht wieder erreicht und wird diese durch die Abtrennung wichtiger Erzeugungsgebiete auch nicht wieder erreichen können. Immerhin waren es 1951 bereits wieder 350 000 t, von denen 150 000 t oder 43% auf Motorenbenzol entfielen.

Der Erlös für technische Benzole und Motorenbenzol beträgt gegenwärtig im Schnitt ungefähr 60,— DM pro % kg. Bei einem Anfall von 390 000 t dieser Produkte auf den Kokereien im Jahre 1952 wird damit ein Betrag von rund 235 Mill. DM erzielt, der einen beachtlichen Aktivposten für den deutschen Bergbau darstellt und dem Kohlenwertstoff Benzol zu verdanken ist.

Koksofengas

Nach der Gewinnung von Teer, Ammoniak und Benzol steht das Koksofengas für die verschiedensten Verwendungszwecke zur Verfügung. Bei Regenerativ-Koksofenbetrieben kehrt die Hälfte des Rohgases unter die Koksöfen zurück, um durch Verbrennung die für den Kokereiprozeß notwendige Wärme zu liefern. Bei idealem Verbundbetrieb mit Schwachgasen, wie Generatorgas oder Gichtgas, kann sogar das gesamte Starkgas freigestellt werden. In der Gesamtheit aller Kokereien betrug 1951 die frei verfügbare Darbietung an Kokereigas 60% der erzeugten Gasmenge.

Das Unterfeuerungs- und ein großer Teil des für technische Zwecke verwendeten Gases wird zur Kostenersparnis ohne weitere Reinigung eingesetzt. Aber in vielen Fällen, wie beispielsweise bei der Versorgung der Städte mit Kraft- und Leuchtgas und überall dort, wo die Fortleitung des Gases mit Korrosionsgefahren in den Rohrleitungen verbunden ist, kann das Rohgas nicht ohne weiteres benutzt, sondern muß vorher einer Reinigung unterzogen werden.

Im Vordergrund aller Notwendigkeiten zur Gasreinigung steht die Entfernung des Schwefelwasserstoffes und der Blausäure. Der Schwefelwasserstoff stammt aus dem Schwefelgehalt der Kohle, und die Blausäure entsteht aus der Umsetzung des Ammoniaks mit dem glühenden Koks.

Beide Bestandteile sind als Korrosionsbildner sehr gefürchtet. Hinzu kommt, daß der Schwefelwasserstoff bei der Verbrennung schweflige Säure bildet. In bewohnten Räumen ist daher eine Verwendung von schwefelwasserstoffhaltigem Gas aus gesundheitlichen Gründen ausgeschlossen.

Für die Reinigung des Koksofengases ist heute überwiegend das seit hundert Jahren bekannte „Trockenverfahren“ in Benutzung, welches von den Gasanstalten übernommen wurde und mit Eisenhydroxyd als wirksamem Bestandteil arbeitet. Die Blausäure geht bei diesem Prozeß größtenteils in Berliner Blau über, während der Schwefelwasserstoff als Eisensulfid gebunden und letzteres durch Behandlung mit Luft zu Eisenhydroxyd und freiem Schwefel regeneriert wird.

Die Reiniger sind große eiserne Kästen mit verschiedenen Lagen von Holzhorsten, die mit Reinigungsmasse angefüllt sind. Man schaltet gewöhnlich vier Kästen hintereinander, wodurch es gelingt, zu einer gut mit Schwefel angereicherten Masse und zu schwefelwasserstofffreiem Gas zu kommen. Auch sogenannte Turmreiniger sind in Gebrauch, die den Vorzug geringeren Grundflächenbedarfes besitzen. (Abb. 16)

Schwefel

Die Masse ist erschöpft, wenn 40—50% Schwefel darin enthalten sind. In zentralen Aufbereitungsanlagen der Ruhrgas A.G., Essen, wird die Masse

Abb. 16: Turmreinigeranlage für Niederdruckentschwefelung (Innenansicht mit Bedienungsgang).



mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und ein hellgelber Schwefel mit einem Gehalt von 99,9% S gewonnen, der guten Absatz findet.

Da die Schwefelreinigung des Rohgases mit erheblichen Kosten verbunden ist, werden nur diejenigen Mengen gereinigt, bei denen dieses unbedingt notwendig ist. Andererseits ist der Schwefel ein wichtiger Rohstoff, der Devisen erfordert und unsere Zahlungsbilanz mit dem Ausland belastet. Aus diesem Grunde wäre es erwünscht, die Schwefelproduktion weiter zu steigern. Die Möglichkeiten hierzu sind in reichem Maße gegeben, wie folgende Betrachtungen erweisen: Im Jahre 1952 sind 15,5 Mrd. m³ Gas von den Kokereien erzeugt worden. Legt man einen mittleren Schwefelgehalt von 8 g/m³ Rohgas zugrunde, so errechnet sich die verfügbare Schwefelmenge zu rund 125 000 t. Würde dieser Schwefel restlos gewonnen, so könnte Deutschland seinen Schwefelbedarf selber decken. Die tatsächliche Schwefelerzeugung aus Kokereigas betrug 1952 jedoch nur 41 000 t, also 33% der möglichen Menge. Der größte Teil des Gasschwefels geht also heute noch ungenutzt verloren. Es bleibt aber das Verdienst der Ruhrgas A.G., Essen — des bedeutendsten deutschen Schwefelerzeugers —, eine lästige Verunreinigung des Rohgases wie Schwefelwasserstoff in den wichtigen Kohlenwertstoff Blockschwefel umgewandelt zu haben.

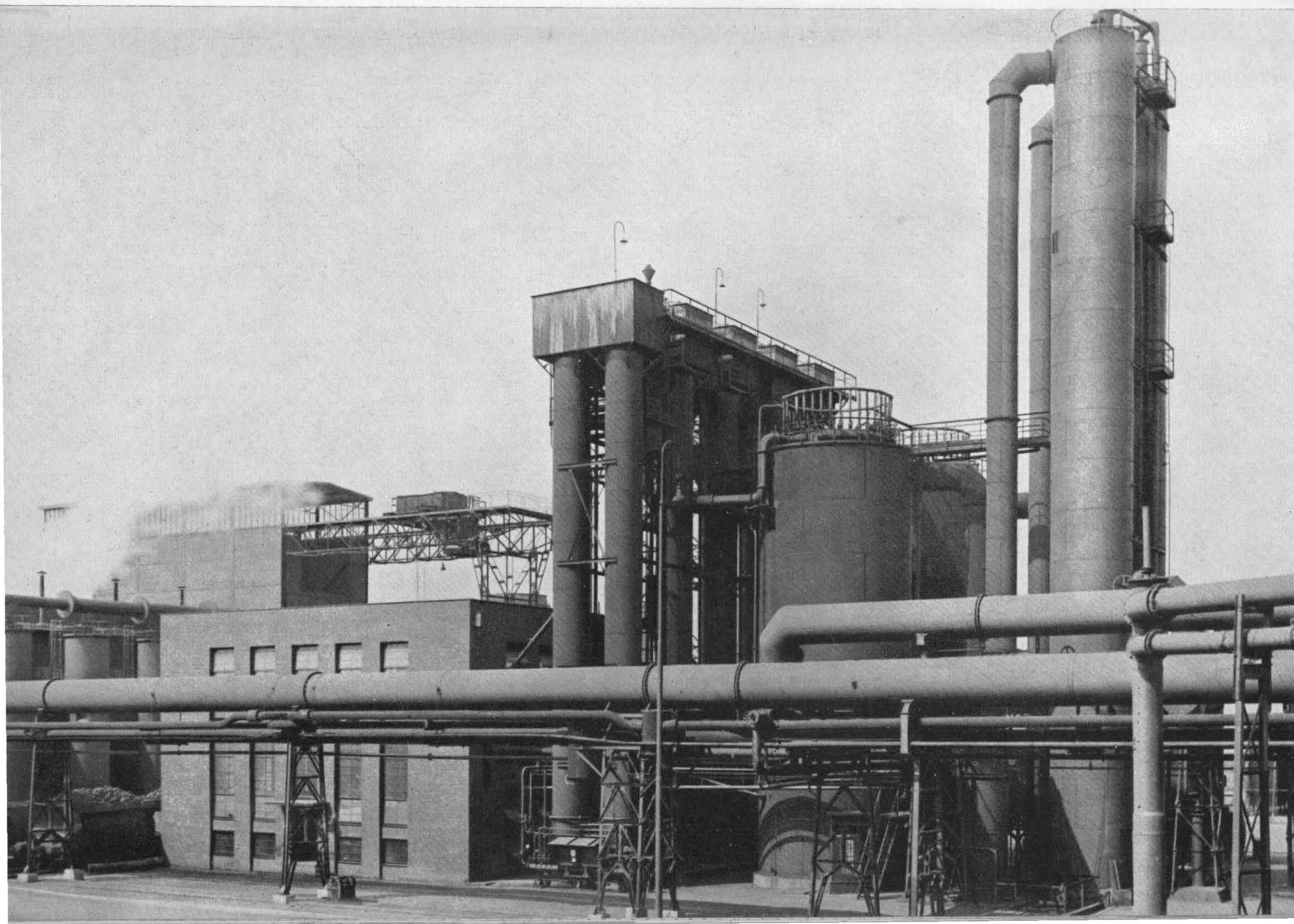
Abb. 17: Thylox-Gasentschwefelungsanlage.

Die hohen Anlagekosten und der große Platzbedarf der Trockenreinigung haben dazu geführt, die Entfernung des Schwefelwasserstoffs auf nassem Wege zu versuchen. Von den zahlreichen Vorschlägen, die diesem Problem gewidmet wurden, konnten sich im Ruhrgebiet bisher nur das Thylox-Verfahren der Koppers Co., Pittsburgh, mit arsenhaltiger Lösung als Waschflüssigkeit und die Pottasche-Druckwäsche von Koppers durchsetzen. (Abb. 17)

Weder das Trockenverfahren noch die genannten Naßverfahren sind für die Schwefelreinigung des Gases als ideale Methoden anzusehen, weil sie betriebsfremde Stoffe benötigen. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit streben die Kokereien daher seit langem an, den Schwefelwasserstoff des Gases durch selektive Wäsche mit dem im Betriebe vorhandenen Ammoniak zu entfernen. Die mit dem Ammonschwefelverfahren begonnene Entwicklung ist in der Folge von zahlreichen Forschern weiter bearbeitet worden, und neue Arbeitsweisen wurden in Vorschlag gebracht. Es ist zwar noch nicht zu übersehen, welches Verfahren das Problem in günstigster Weise lösen wird, aber es besteht die zuversichtliche Hoffnung, daß es in absehbarer Zeit zu einer solchen Lösung kommt.

Ferngas

Je nach Art der Kohle schwankt die Zusammensetzung des Koksofengases in gewissen Grenzen.



Nimmt man eine übliche Kokskohle an, die einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von 20—30% besitzt, so läßt sich die Zusammensetzung des gereinigten Koksofengases ungefähr folgendermaßen angeben:

Wasserstoff	56,0 Vol.-%
Methan	24,0 Vol.-%
Kohlenoxyd	5,5 Vol.-%
schwere Kohlenwasserstoffe	2,0 Vol.-%
Kohlendioxyd	2,0 Vol.-%
Stickstoff	10,0 Vol.-%
Sauerstoff	0,5 Vol.-%

Hierbei:

Oberer Heizwert (Verbrennungswärme)	4600 Kcal/Nm ³
Unterer Heizwert	4070 Kcal/Nm ³
Verhältnisdichte	0,38
Wichte	0,49 kg/m ³

Außer diesen wichtigsten Bestandteilen enthält das Koksofengas noch Naphthalin in wechselnder, von der Außentemperatur abhängiger Menge. Will man das Gas „in die Ferne“ leiten, so muß das Naphthalin vorher entfernt werden, um zu verhindern, daß es später bei Abkühlung in den Rohrleitungen ausfällt und zu Verstopfungen führt. Die hierfür in Gebrauch befindlichen Reinigungsverfahren benutzen meist Tetralin als Waschmittel in einer

Druckstufe oder Anthracenöl in Verbindung mit einer Chlorcalciumtrocknung. (Abb. 18)

Das Wesen der Fernleitung des Gases bestand um die Jahrhundertwende darin, Städte und Gemeinden von nahe gelegenen Kokereien aus mit Gas zu versorgen. Bis zum ersten Weltkrieg blieb diese Entwicklung in bescheidenen Grenzen. Als in den Nachkriegsjahren der Bedarf an Koks erheblich anstieg und im Zuge der Modernisierung der Kokereien durch Einführung der Verbundbatterien immer größere Gasmengen frei verfügbar wurden, reichte der verhältnismäßig geringe Verbrauch einiger Ruhrstädte als Absatz bei weitem nicht mehr aus. Die Kokereien sahen sich gezwungen, ihr Überschußgas „abzufackeln“ oder mit anderen Worten ausgedrückt zu vernichten. Die Feuergarben am Nachthimmel des Ruhrgebietes waren zu jener Zeit die sichtbaren Mahner, der unverantwortlichen Verschwendung wertvollsten Gutes Einhalt zu gebieten. 1926 war es endlich so weit! Einsichtige und vorausschauende Männer des Ruhrbergbaus gründeten die Aktiengesellschaft für Kohleverwertung, die spätere Ruhrgas A.G., Essen, worin sich die Ruhrzechen mit der Absicht zusammenschlossen, für das Kokereigas beste Absatzmöglichkeiten zur wirtschaftlichen und technischen Verwertung zu schaffen. Mit dem Gründungsjahr der neuen Gesellschaft begann ein neuer Entwicklungsabschnitt für das Steinkohlengas —

Abb. 18: Gastrocknungs- und Entnaphthalinungsanlage für Ferngas.



eine Entwicklung, die jede Erwartung der damaligen Zeit weit übertroffen hat. Es ist kaum noch vorstellbar, mit welchen Mitteln und mit welchen Argumenten man damals versuchte, die Ferngasversorgung zu hintertreiben. Aber die Vernunft siegte. Heute strömt das im Ruhrgebiet erzeugte Ferngas nach Hannover, Frankfurt, Süddeutschland, nach dem Saargebiet und in das angrenzende Ausland. Immer ausgedehnter und dichter wird das Netz dieser Adern, in denen der wichtigste Kohlenwertstoff der Verkokung den Verbrauchern zugeführt wird. Die Ruhrgas A.G. vollendete im Herbst 1952 den 2000. Kilometer ihres Leitungsnetzes. Außerdem verfügen die Thyssenschen Gas- und Wasserwerke G. m. b. H., Duisburg-Hamborn, über Ferngasleitungen von etwa 450 km.

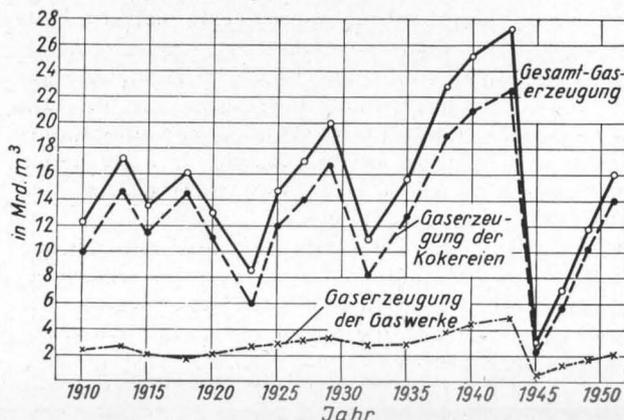


Abb. 19: Deutsche Gaserzeugung von 1910—1951 (jeweiliger Gebietsumfang).

Ferngas ist Edelenergie im wahrsten Sinne des Wortes. Es ist sauber, bequem, billig, stets einsatzbereit und von hohem Wärmeinhalt. Aber nicht nur im Haushalt, auch in der Industrie und im Gewerbe erkannte man die Vorzüge des Ferngases. Die Entwicklung ist dahin gegangen, daß die Sorge nicht mehr im Absatz, sondern in der Beschaffung ausreichender Gasmengen besteht. In Abb. 19 ist die deutsche Gesamt-Gaserzeugung, wie sie sich in dem Zeitraum von 1910—1951 aus den Leistungen der Kokereien und Gaswerke ergibt, graphisch dargestellt. Man erkennt, daß 1913 die Gaserzeugung sowohl bei den Kokereien als auch bei den Gaswerken höher war als 1951 im Bundesgebiet. Dazwischen liegen zwei Weltkriege mit ihren katastrophalen wirtschaftlichen Folgeerscheinungen und einschneidenden Gebietsverlusten für Deutschland, aber auch mit ihren antreibenden Kräften. Die Kurven sind ein Spiegelbild des deutschen Schicksals!

Erfreulicher ist die Betrachtung der Abb. 20 mit der Gasabgabe der Kokereien und Gaswerke zwischen den Jahren 1913 und 1951. Der Absatz von Kokereigas bietet ein Bild eindrucksvoller Entwicklung, die ab 1925 bis 1943 — mit einer Unterbrechung während der Wirtschaftsdepression 1932 — steil nach oben führt. Auch nach 1945 setzt die Gasabgabe mit der wirtschaftlichen Erholung des Bundesgebietes rasch ein, so daß 1951 von den Kokereien nach Abzug des Eigenverbrauches bereits wieder 8,3 Mrd. m³ abgabebereit zur Verfügung standen, wovon allein über die Ferngas-

gesellschaften 4,7 Mrd. m³ verteilt wurden. Hiermit ist das Kokereigas zu dem wichtigsten Faktor in der deutschen Gaswirtschaft geworden. Die Abgabe der Gaswerke mit 2 Mrd. m³ tritt gegenüber dem Kokereigas in den Hintergrund. Der größte Abnehmer von Ferngas ist die eisen-schaffende und eisenverarbeitende Industrie. Erst in weitem Abstand folgt an zweiter Stelle das Kommunalgas. Die Einnahmen aus dem Kokereigas bilden für die Zechengesellschaften den höchsten Einnahmeposten der Kohlenwertstoff-erzeugnisse.

Verwendung

Der Schwerpunkt der Gasverwendung liegt auf dem Gebiet der Beleuchtung und vor allem der Wärmeerzeugung. In den 30er Jahren ist als neues Absatzgebiet die Lieferung von Wasserstoff für die Ammoniaksynthese und für die Hydrierung hinzugekommen. Da Kokereigas rund 56% Wasserstoff enthält, bestand ein großer Anreiz, diese ideale Wasserstoffquelle als Lieferant für chemische Synthesen heranzuziehen.

Die Gesellschaft Linde und die Concordia Bergbau A.G. entwickelten aus dem Gedanken von BRONN heraus ein Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff und Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen aus Koksofengas unter Anwendung von Druck und Kälte. Nach der Lösung dieser Aufgabe erfolgte die Errichtung mehrerer Ammoniaksynthesewerke im Ruhrgebiet, die mit Abarten der Haber-Bosch-Synthese arbeiten. 1 kg Stickstoff erfordert zur Bindung rund 2,5 m³ Wasserstoff. Rechnet man den Wasserstoff in Kohle um, so sind für 1 kg Stickstoff im fertigen Düngemittel bei Einbeziehung des Gesamtbrennstoffverbrauchs rund 5 kg Steinkohle notwendig. Man erkennt hieraus, welche günstigen Möglichkeiten gerade der Ruhrbergbau mit seinen Rohstoffquellen bot, um die Ammoniaksynthese nutzbringend und wertschaffend einzusetzen.

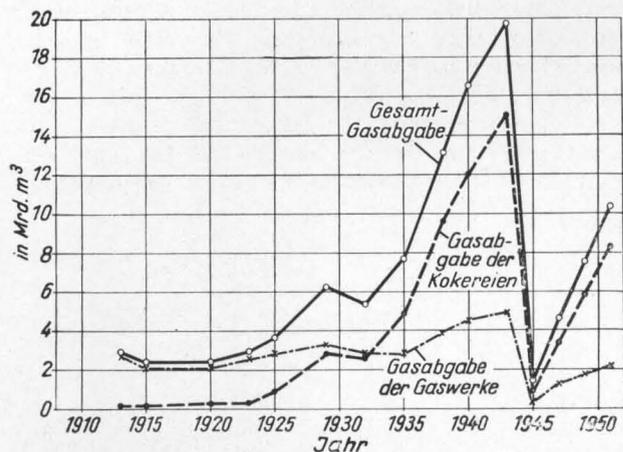


Abb. 20: Gasabgabe der deutschen Kokereien und Gaswerke von 1913—1951 (jeweiliger Gebietsumfang).

Auch die Kohleverolung, wie sie von F. BERGIUS begonnen und von M. PIER mit der I.G.-Farbenindustrie erfolgreich großtechnisch durch Anwendung geeigneter Katalysatoren gelöst wurde, benötigt große Mengen an Wasserstoff und elektrischer Energie. Beides hat der Bergbau reichlich zur Verfügung und war daher in der Lage, auch dieses für die Versorgung Deutschlands mit Kraft-

stoffen so wichtige Gebiet in der Vergangenheit zu großen Erfolgen zu führen.

Die Fischer-Tropsch-Synthese, die über Wassergas aus Steinkohlenkoks oder Schmelzkoks Kraftstoffe und Paraffin zu erzeugen vermag, kann hier nur andeutungsweise erwähnt werden, genau so wie die großartige Entwicklung, wie sie sich in den letzten Jahren auf Basis Koksofengas für chemische Synthesen aus dem Methan und dem Äthylen sowie seinen Derivaten vollzogen hat. Die Fülle der Gegebenheiten, die sich hier für das Koksofengas als chemischen Rohstoff eröffnet, ist noch nicht abzusehen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Wanderung durch die Kohlenwertstoffbetriebe der Kokereien ist beendet. Es konnte nur ein Streifzug sein, mit flüchtigen Einblicken und kurzen Betrachtungen. Wir haben verfolgt, was aus dem ersten Patent von Johann Joachim BECHER im Jahre 1681 über „die Herstellung von Pech und Teer aus Steinkohle“ bis zum heutigen Tage geworden ist und wie sich aus der lästigen zäh-schwarzen Flüssigkeit mit dem charakteristischen Teergeruch allmählich ein riesiger Industriezweig entwickelt hat. Wir haben gesehen, welche Mühe es bereitet, das Ammoniak aus dem Kokereigas zu gewinnen und es auf Ammoniumsulfat — das wichtige und für bestimmte Zwecke bevorzugt verwendete Düngemittel — zu verarbeiten. Der synthetischen Ammoniakherstellung und der Ammoniakverbrennung haben wir unsere Aufmerksamkeit geschenkt. Bei der Betrachtung der Benzolgewinnung aus dem Kokereigas ist uns klar geworden, welcher lange Weg zu durchschreiten ist, um zu einem harzfreien, lagerungsfähigen und saueren Motorenbenzol zu gelangen, und wie gerade auf diesem Gebiet die Kokereien durch schöpferische Arbeit die reichste Benzolquelle, die wir kennen, erschlossen haben, ohne hierfür auf Vorbilder in den Gaswerken zurückgreifen zu können. Und schließlich ist überzeugend in vielen Beispielen dargelegt worden, daß das Kokereigas in seiner Darbietung als Ferngas für Industrie, Gewerbe und Haushalt wegen seiner hervorragenden und einmaligen Güteeigenschaften unentbehrlich geworden

ist und immer neue Freunde gewinnt. Aber nicht nur wegen seines Wärmeinhaltes in leicht zugänglicher Form wird das Kokereigas geschätzt. Es hat ein Zeitabschnitt begonnen, in dem seine wertvollen Inhaltstoffe wie Wasserstoff, Methan, Äthylen und Homologen für chemische Synthesen als Rohstoffe begehrt werden und noch manche interessante Entwicklung in der Zukunft erwarten lassen.

Ja — es lohnt sich schon, der chemischen Kohleveredlung Mühe und Arbeit, Interesse und Forscher-talent zu widmen. Möge besonders der Nachwuchs an diesem Gebiet nicht vorübergehen, welches noch so manche schöne Aufgabe zu stellen vermag. Der Stammbaum der Steinkohle hat bereits viele Triebe und zahlreiche gesunde kräftige Zweige entwickelt, aber der Baum muß noch größer, stärker und ertragreicher werden. Mit Stolz darf „die chemische Veredlung der Steinkohle durch Verkokung“ auf ihre bedeutenden Erfolge verweisen, die für den deutschen Bergbau einen wichtigen und unentbehrlichen Ertragsfaktor bilden. Betrug doch im Jahre 1952 der Erlös aus den Kohlenwertstoffen der Kokereien über 1000 Mill. DM.

Der Bergbau an der Ruhr arbeitet unter ungünstigen geologischen Verhältnissen. Geringe Flözmächtigkeiten und absinkende Teufen erschweren die Förderung und verteuern die Kohle. Im volkswirtschaftlichen Interesse ist aber eine Preissteigerung für den wichtigsten Grundstoff Kohle wegen der allgemeinen Folgeerscheinungen unerwünscht. Wie ist dieser Entwicklung erfolgreich zu begegnen? Neben reinen bergbaulichen Maßnahmen ist es besonders die Chemie, die zu einer Erlössteigerung des Bergbaues beitragen kann. Aus dem Brennstoff Kohle muß immer mehr ein Rohstoff werden, und die anfallenden rohen Kohlenwertstoffe müssen immer mehr als veredelte Produkte in den Absatz gehen. Es ist zu hoffen und zu wünschen, daß noch manche bedeutsamen Fortschritte in dieser Richtung erzielt werden. Die Devise für die Zukunft muß daher lauten:

Steinkohle fördern und veredeln —
Kohlenwertstoffe gewinnen und vergüten —
wo immer dieses möglich ist!

Abb. 21: Stammbaum der Steinkohle.

