

1. Teil

**Grundlagen der Entgasung
und Koksbildung**

Von

Dr.-Ing. Horst Brückner

Karlsruhe

A. Einleitung.

Die Verkokung backender Steinkohlen führt als eine chemische Auswertung der Kohle zur Erzeugung der Edelbrennstoffe Steinkohlengas und Koks bei gleichzeitiger Gewinnung wertvoller Beiprodukte. Die damit verbundene Wertsteigerung bei den Gaswerken und Kokereien verteilt sich auf sämtliche Verkokungserzeugnisse. Einerseits erzeugen die Gaswerke durch entsprechende Kohlenauswahl und Kohlenmischung immer mehr einen Gaskoks, der sich von dem Koks der Kokereien wertmäßig nicht mehr unterscheidet; andererseits erlangt bei den Kokereien die Gaserzeugung durch ihre Eingliederung in die Großraumgaswirtschaft eine stetig wachsende Bedeutung. Die Gasindustrie und die Kokereien stellen daher nicht mehr Industriezweige mit getrennten Richtungszielen dar, sondern eine Einheit, den Industriezweig der Kohlenveredlung als Erzeugungsstätten von Edelbrennstoffen bei gleichzeitiger Gewinnung wertvoller Beiprodukte. Nahezu gleich geworden sind die Verfahren der Kohlenentgasung, in Regenerativverbundofen der »Gaskokerei« eine Endlösung darstellen, es stimmen überein die Verfahren der Gasförderung, Gaskühlung und Gasreinigung, bei denen die Gasindustrie sogar zum großen Teil richtungweisend war. Die sichtbarsten Unterschiede sind gegenüber den Großgaswerken die Größensmessungen bei der Zentralkokerei sowie deren Ortgebundenheit an die Zechen. Aber auch hier ist diese Linie durch einzelne Kokereien, wie durch die der Norddeutschen Hütte Bremen, die Großgaserei Magdeburg und die der Reichswerke Hermann Göring durchbrochen worden, so daß die Gaskokereien und die Gasverbundwirtschaft mit den Kokereien sich als Endlösung für die Verkokungsindustrie abzeichnen.

Die Verkokung der Steinkohle nimmt im Rahmen der gesamten Steinkohlenverbrauchswirtschaft die erste Stelle ein. Dies zeigt deutlich die nachstehende Zahlentafel 1:

Zahlentafel 1. Steinkohlenförderung, Kokserzeugung und Gasgewinnung in Deutschland.

Jahr	Steinkohlen-	Koks-	insgesamt	Gasgewinnung	
	förderung			erzeugung	davon in
	Mio t	Mio t	Mio m ³	Gaswerken	Kokereien
				Mio m ³	Mio m ³
1932	104,7	19,4	10645	2815	7830
1933	109,7	21,2	11090	2820	8270
1934	124,9	24,5	13010	2800	10210
1935	143,0	29,8	15560	2820	12740
1936	158,3	35,8	18170	2950	15220
1937	184,5	40,9	20450*)	3100*)	17350*)

*)- Geschätzt.

Während die Steinkohlenförderung sich in den Jahren 1932—1937 um 76% erhöhte, stieg im gleichen Zeitraum die gesamte Kokerzeugung um 109% und die Gasgewinnung um 94% an.

Die zukünftige Weiterentwicklung der Verkokungsindustrie ist für einen langen Zeitraum gesichert. In der nachfolgenden Zahlentafel 2 sind die in den deutschen Lagerstätten enthaltenen Steinkohlenvorräte zusammengestellt und nach ihren sicheren und wahrscheinlichen Vorräten, die sicheren Vorräte ferner für verschiedene Teufen unterteilt¹⁾.

Zahlentafel 2.
Die Steinkohlenvorräte Deutschlands.

Kohlenart	Sichere Vorräte		Wahrscheinliche Vorräte	Vorräte insgesamt	
	bis 1200 m Teufe Mio t	bis 2000 m Teufe Mio t		Mio t	%
Gasflammkohle	8216	10577	27409	37986	21,55
Gaskohle . . .	9980	11439	25253	36692	20,82
Fettkohle . . .	25629	35364	26086	61450	34,87
Magerkohle . .	18353	28451	11657	40108	22,76
Insgesamt	62178	85831	90405	176236	100,00

Es ergibt sich somit, daß insbesondere die Vorräte an verkokungsfähigen Gas- und Fettkohlen bei gleichbleibendem Verbrauch noch für mehr als ein Jahrtausend in ausreichender Menge zur Verfügung stehen.

Den Anteil der Gaswerke und Kokereien im Jahre 1935 an der gesamten Verkokungsindustrie, deren Verbrauch an Steinkohle, ihre Erzeugung an Koks, Gas und Beiprodukten sowie ihre Abgabe von Koks und Gas an die einzelnen Verbrauchergruppen zeigt die nachfolgende Abb. 1, in der sämtliche Angaben auf Mia Wärmeeinheiten bezogen sind.

Mit Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts begann für die Gasindustrie ein vollkommen neuer Entwicklungsabschnitt. Die ursprüngliche Bedeutung des Steinkohlengases als Leuchtgas trat zurück gegenüber der Erschließung neuer Verwendungsgebiete als Wärme- und Energieträger für gewerbliche und Industriezwecke. Dies wurde begünstigt durch den gleichzeitigen Anstieg der Verkaufswerte für den Koks und die Beiprodukte, so daß die Gestehungskosten des Gases sich immer mehr senkten.

Der veränderten Verwendung entsprechend war es nicht mehr notwendig, ein Gas von hohem Leuchtvermögen zu erzeugen. Von ausschlaggebender Bedeutung für das Stadtgas wurden die Brenneigenschaften, die nicht allein vom Heizwert des Gases bestimmt werden. Zur gleichen Zeit begannen die Zechen- und Hüttenkokereien, vor allem

¹⁾ Deutsche Energiewirtschaft. Deutsche Berichte zur III. Weltkraftkonferenz, Washington 1936, S. 65.

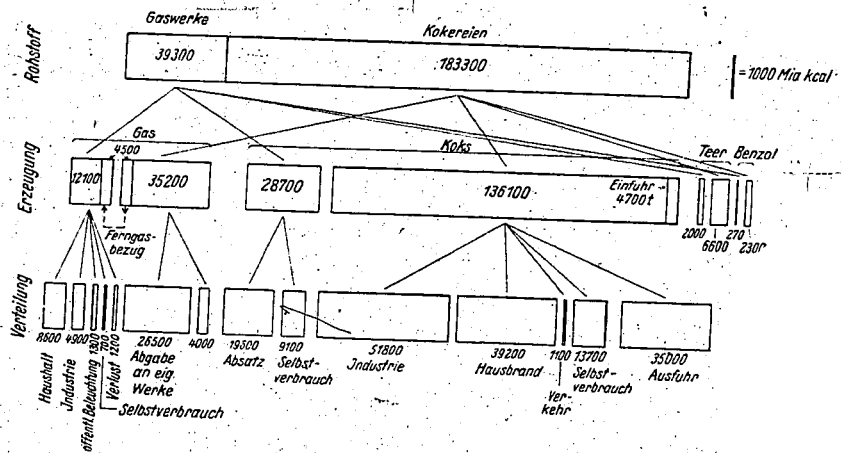
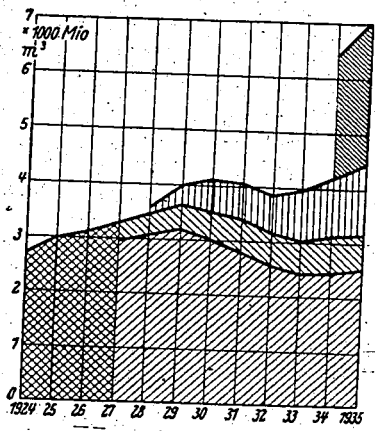


Abb. 1. Energiewirtschaft der Gaswerke und Kokereien.

des Ruhrgebietes, ihre Überschussgas-mengen durch Abgabe als Ferngas wirtschaftlich auszunutzen.

Das Stadtgas unterscheidet sich von dem früheren Leuchtgas infolge der stärkeren Ausgasung und durch die Zumischung von Wassergas zwecks Erhöhung der Verbrennungsdichte vor allem durch einen höheren Wasserstoff- und Kohlenoxyd-gehalt, damit ermäßigt sich der Heizwert von etwa 5300 kcal/m³ auf 4200—4400 kcal m³¹⁾. Das Kokereigas ist dem Stadtgas in seiner Zusammensetzung und damit in seinen Brenneigenschaften ziemlich gleich, so daß die für Stadtgas erschlossenen Verwendungsgebiete in der Haushalt-, gewerblichen und Industriegasversorgung auch dem Kokereigas offenstehen. Der Aufschwung der Ferngasversorgung durch Kokereien begann nach länger zurückliegenden ersten Anfängen etwa in den Jahren 1927 und 1928 und stieg, wie die Abb. 2 zeigt, im Verlauf des letzten Jahrzehntes außerordentlich rasch an.



- Gaswerks- und Kokereigasbezug der Gaswerke
- Gaswerksbezug
- Kokereigasbezug der Gaswerke
- Industriegasbezug der Ruhrgas A-G.
- Industriegasbezug anderer Gasverteilungsgesellschaften und von Zechen (diese Mengen konnten erstmalig in den Jahren 1924 u. 1935 erfaßt werden)

Abb. 2. Entwicklung des deutschen Gasabsatzes von 1924—1935 (nach Erhebungen des DVGW).

¹⁾ Deutsche Richtlinien für die Beschaffenheit des Stadtgases. Gas- und Wasser-fach 64 (1921), S. 857; 68 (1925), S. 387; 70 (1927), S. 639, 797.

Wie die Zahlentafel 1 bereits zeigte, hat sich die Gasgewinnung der Kokereien von 1933 bis 1937 nahezu verdoppelt. Noch stärker stieg der Gasabsatz an, da der Eigenverbrauch der Kokereien für Unterfeuerung, Kesselfeuerung und zum Antrieb von Gasmaschinen in zunehmendem Maße durch Gichtgas und andere Schwachgase gedeckt wird. Diese Entwicklung ist noch keineswegs abgeschlossen.

Die Gasabgabe der deutschen Gaswerke (Eigenerzeugung und Kokereigasbezug) erreichte 1929 ihren Höchststand mit 3,83 Mio m³, nahm infolge ihrer Krisenunempfindlichkeit daraufhin nur wenig ab und hat im Jahre 1936 mit 3724 Mio m³ den Stand von 1930 (3703 Mio m³) erstmalig wieder überschritten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Bedarfssteigerung an gasförmiger Energie in den letzten Jahren teilweise durch Verbesserungen der Gasgeräte ausgeglichen wurde, so daß der Mehrbedarf vornehmlich auf Gewerbe- und Industrieabgabe entfiel, wie die nachfolgende Zahlentafel 3 zeigt.

Zahlentafel 3.

Aufteilung des Gasabsatzes der Gaswerke.

	1933		1936	
	Mio m ³	%	Mio m ³	%
Haushalt und öffentliche Gebäude . . .	2007,3	60,7	2037,5	54,7
Gewerbe und Industrie	556,8	16,8	801,4	21,5
Straßenbeleuchtung	306,0	9,2	345,8	9,3
Auslandsabsatz	2,2	0,1	2,2	0,1
Selbstverbrauch und Verluste	436,6	13,2	537,4	14,4
	3308,9	100,0	3724,3	100,0

Insgesamt waren 1936 noch 879 Gaserzeugungswerke und 311 Verteilerwerke tätig. Die Gaserzeugung der ersteren belief sich 1936 zu 2950 Mio m³ gegen 2820 Mio m³ im Jahre 1933, dazu wurden noch 151 Mio m³ Kokereigas bezogen. Von der Eigenerzeugung entfielen etwa 70% auf 48 Großgaswerke, deren jedes über 10 Mio m³ jährlich herstellte. Die Gasverteilerwerke bezogen 1936 598 Mio m³ Kokereigas.

Die Erzeugerwerke verbrauchten 1936 6,626 Mio t Kohle, davon waren 41% Fettkohle und 58% Gaskohle. Die Kohle entfiel zu 61% auf das Ruhrgebiet, zu 11,5% auf Oberschlesien, zu 6,8% auf Niederschlesien, zu 4,9% auf die Saar, zu 5,3% auf sonstige deutsche Kohlensreviere und zu 10,5% auf Auslandskohle.

Von der Kokserzeugung der Gaswerke wurden zur Unterfeuerung und zur Herstellung von Wassergas in Generatoren sowie für sonstige Zwecke 30,2% verbraucht, der übrige Teil, der etwa 16% der gesamten deutschen Kokserzeugung betrug, gelangte zum Verkauf.

Die Steinkohlenteererzeugung belief sich auf den Gaswerken 1936 auf 276 221 t gegenüber 249 696 t im Jahre 1933. An Rohbenzol wurden

1936 38850 t gegenüber 27230 t im Jahre 1933 gewonnen, davon entfielen 89% auf die Großgaswerke, 6% auf die mittleren Werke von 5 bis 10 Mio m³ Jahresgaserzeugung und der Rest auf die kleineren Werke. Die Rohbenzolerzeugung der Gaswerke bezifferte sich zu etwa 10% der gesamten deutschen Benzolerzeugung.

Der Erlös aus den gesamten abgegebenen Gasmengen einschließlich der aus Kokereien grundbezogenen Gasmengen für die Jahre 1933, 1935 und 1936 ist in der nachfolgenden Zahlentafel zusammengestellt

Zahlentafel 4.
Gesamterlös der Gaswerke durch Gasabsatz.

Jahr	Nutzbare Gasabgabe		Erlös		Durchschnittserlös je m ³ in Rpf.
	Mio m ³	1933 = 100	Mio RM.	1933 = 100	
1933	2872,3	100,0	446,7	100,0	15,5
1935	3057,6	106,4	450,2	100,8	14,7
1936	3186,9	111,0	492,6	110,3	15,5

Der Absatz an Koks und an Beiprodukten erbrachte im Jahre 1936 weitere 110 Mio RM., so daß der Gesamterlös der deutschen Gaswerke mehr als 600 Mio RM. betrug.

B. Entgasung und Koksbildung.

1. Verlauf der Entgasung und Koksbildung.

a) Grundlagen des Erweichungsverhaltens von Backkohlen.

Die Verkokung der Steinkohle erfordert die Verwendung von backenden Kohlen, die einen stückigen Koksrückstand ergeben. Als solche sind geeignet Gas- und Koks-kohlen, d. h. Kohlen von mittlerem Inkohlungsgrad und einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von etwa 18—36%. Jüngere, gasreichere Steinkohlen, wie Gasflamm- und Flammkohlen, sowie ältere Kohlen, wie Eß- und Magerkohlen sind als Sinter- oder Sandkohlen hierfür nur als Zusatzkohlen in beschränktem Umfang geeignet¹⁾.

Die zur Verkokung gelangende Backkohle beginnt bei Temperaturen von 350 bis 420° zu erweichen, und in einem Bereich von etwa 100—150° vollzieht sich die Zersetzung, die Wiedererstarrung und die Umwandlung zu Schwelkoks, in dem das Koksgefüge bereits fertig gebildet vorliegt. Gleichzeitig erfolgt die Abspaltung des Schwelteers, die für sämtliche Kohlen bei 550° beendet ist. Das nachfolgende weitere Erhitzen dieses

¹⁾ Einzelheiten über die Zusammensetzung der Steinkohlenarten siehe Bd. VI, 1, 99.

Schwelkokses dient dazu, den restlichen Anteil an gasförmigen flüchtigen Bestandteilen auszutreiben, wobei der ursprüngliche Schwelkokk unter Schwindung, Zerklüftung und infolge Graphitierung des Kokskohlenstoffes in Hochtemperaturkokk übergeht. Den Verlauf der Verkokung einer Gaskohle mit etwa 30% Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, 8% Wasser- und 4% Aschegehalt zeigt die Abbildung 3.

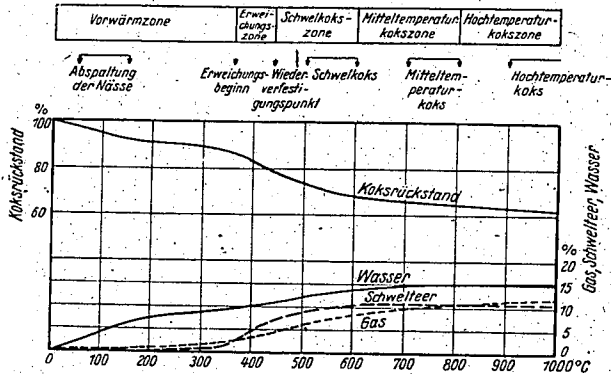


Abb. 3. Verlauf der Verkokung einer Gaskohle.
(8% Wasser- und 4% Aschegehalt, 30% flüchtige Bestandteile.)

Während der Erhitzung der Kohle erfolgt bei etwa 50—150° zunächst die Abspaltung der Nässe, von hygroskopisch gebundenem Wasser und von adsorbierten Gasen, wie von Kohlendioxyd. Gleichzeitig beginnt langsam eine teilweise Depolymerisation der die Kohle aufbauenden Kolloidmoleküle unter Abspaltung von extraktionsfähigen Bitumina. Diese besitzen zum Teil bereits einen beträchtlichen Dampfdruck und destillieren ab. So konnten Börnstein¹⁾ und später H. A. Pieters und H. Koopmans²⁾ bereits im Temperaturbereich von 200 bis 250° die Bildung ölicher Zersetzungsprodukte nachweisen.

Voraussetzung für das Erweichungsvermögen einer Steinkohle ist ein Gehalt derselben an schmelzfähigen Bitumina. Steinkohle besteht allgemein aus den Inkohlungsprodukten von pflanzlichen Stoffen. Diese unterlagen unter weitgehendem Luftabschluß zunächst zum Teil einem biologischen Abbau durch anaerobe Bakterien, darauf ferner einer Druck- und Temperatureinwirkung, so daß die in der Steinkohle nunmehr enthaltenen Stoffe gemäß ihrer Genesis unterteilt werden können in rezente Harze, Kohlenwasserstoffe, Pflanzenüberreste mit zum Teil noch erhaltener Struktur und kolloide Humine, den Kondensationsprodukten der Zellgewebe und Proteine. Das Bitumen kann nach

¹⁾ Journ. Gasbel. 49 (1906), S. 667.

²⁾ Brennstoffchem. 13 (1932), S. 261.

einem Vorschlag von F. Fischer¹⁾ durch Benzoldruckextraktion als Öl- und Festbitumen herausgelöst werden, nach Cockram und Wheeler²⁾ durch Pyridinextraktion bei nur wenig erhöhter Temperatur. Bei Anwendung beider Methoden tritt aber bereits eine teilweise Depolymerisation der Kohle ein, da mittels der sonstigen, zumeist gebräuchlichen Lösungsmittel nur weniger als 1% der Kohle herausgelöst werden kann. Durch Anwendung der Benzoldruck- oder Pyridinextraktion werden dagegen bis zu 25% der Backkohle in den löslichen Zustand übergeführt.

Während des Erweichens der Backkohle dringt das geschmolzene Bitumen, das durch Depolymerisation der Bitumenbildner entstanden ist, in die zellartige Mizellarstruktur der Kohle ein. Dadurch werden die Mizellen solvatisiert und quellen, indem die solvatisierten Mizellen peptisiert werden. Die Mizellarstruktur der Backkohle muß daher als sehr locker betrachtet werden. Bei jüngeren Steinkohlen zersetzt sich im Gegensatz dazu das Bitumen zu flüchtigen Verbindungen, so daß die Restkohle nicht mehr durch Quellung zu einer kolloiden Lösung gebracht werden kann. Der Schwelkoks ist bei derartigen Sinterkohlen vielmehr nur durch einen Teil der Bitumenzersetzungsprodukte zusammengesintert. Kohlen von höherem Inkohlungsgrad besitzen eine dichtere und zusammenhängendere Mizellarstruktur, in die das in ansich geringerem Maße enthaltene Bitumen unter Quellung nicht mehr einzudringen vermag.

Die koksbindenden Eigenschaften einer Kohle oder eines Kohlen- gemisches hängen ab von deren Gehalt an β - und γ -Bestandteilen (nach dem Trennungsgang von Wheeler), insbesondere von dem an β - und γ_{3+4} -Anteilen, die allein backende Eigenschaften aufweisen und als Inkohlungsprodukte von Harzen anzusprechen sind, während die γ_1 - und γ_2 -Anteile nur die backenden Eigenschaften verstärken. Als Kohlenwasserstoffe sind diese in sehr weitgehendem Maße destillierbar und befördern daher nur die Solvatisierung der die Kohle als Hauptbestandteil aufbauenden Mizellen. Das Erweichungsverhalten der Kohlen wird ferner zusätzlich beeinflusst von der Beschaffenheit der in Lösungsmitteln unlöslichen α -Bestandteile, insbesondere von deren Benetzungsfähigkeit, die wiederum von deren Sauerstoffgehalt abzuhängen scheint.

Nach Untersuchungen von K. Bunte, H. Brückner und H. Simpson³⁾ wird der Temperaturbeginn der Erweichung und einer merklichen thermischen Zersetzung im wesentlichen von dem Inkohlungsgrad der Kohle bestimmt und liegt durchschnittlich im Bereich von 350—420°. Die Ver-

¹⁾ Brennstoffchem. 5 (1924), S. 299; 6 (1925), S. 33.

²⁾ Journ. chem. Soc. (London) 1927, S. 700.

³⁾ Gas- und Wasserfach 76 (1933), S. 685; Fuel (London) 12 (1933), S. 222.

änderung des Gefüges der Kohle beginnt jedoch bereits bei tieferer Temperatur (Anlassen der Kohle) und wurde durch Ausziehen der pyridinlöslichen Anteile sowie deren Untertrennung in β - und γ -Bestandteile ermittelt. Deren Mengenanteil steigt, wie die Abb. 4 zeigt, bei 250° ziemlich stark an und fällt erst nach Eintritt des Erweichungszustandes wieder ab. Da Pyridin jedoch nicht nur lösend sondern auch an sich bereits depolymerisierend einwirkt, treten hierin die Veränderungen im Gefügebau der Kohle nur teilweise in Erscheinung.

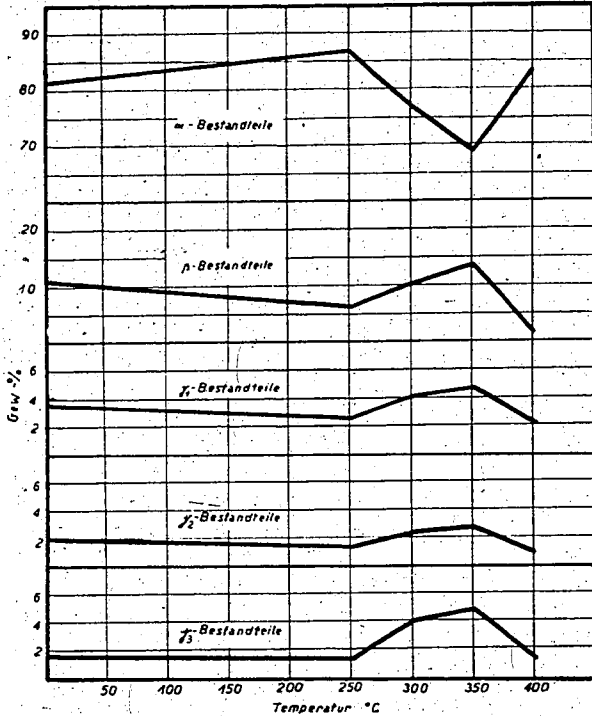


Abb. 4.

b) Blähen der Kohle.

Mit dem Übergehen der Kohle in den plastischen Zustand beginnt gleichzeitig infolge der Zersetzungsreaktionen zwischen den Kohlebestandteilen eine stärkere Abspaltung von Gasen und Dämpfen. Während bei den jungen,

nicht backenden Steinkohlen das geschmolzene Bitumen nach der Depolymerisation der Bitumenbildner sich sofort zersetzt, erfolgt bei den Backkohlen zunächst die bereits beschriebene Solvatisierung der Mizellen unter Quellung, die das Erweichen der Kohle bedingt.

Die in diesem plastischen Zustand der Kohle durch Verdampfung, durch thermische Zersetzung einzelner Bestandteile oder durch Zersetzung miteinander reagierender Anteile freierwerdenden Gase und Dämpfe können nur insoweit entweichen, als sie an der Kohleoberfläche entbunden werden. Die im Innern der Kohleteilchen entwickelten Gase bilden Blasen, die von der plastischen Masse umschlossen sind. Bei einem nur teilweise Übergehen der Kohle in den erweichten Zustand gelingt es den eingeschlossenen Blasen noch zum größten Teil, zur Oberfläche

der Kohleteilchen zu gelangen. Bei einem Teigigwerden der Kohle zu einer ziemlich dünnflüssigen Masse bleiben die gebildeten Blasen dagegen eingeschlossen, die Kohle bläht auf. Dieses Blähen kann bei starker Entgasung der Kohle während des plastischen Zustandes zu einer Volumenausdehnung auf das Mehrfache des Ausgangsvolumens führen. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß dem Blähen der Kohle kein äußerer Widerstand entgegensteht. Anderenfalls gelingt es den Gasblasen, sich einen Weg nach einer freien Oberfläche zu bahnen, ohne daß ein merklicher Druck auf die Umfassungswände ausgeübt wird. Dieses Blähen führt während der Verkokung zu einer geringen Verdichtung des Einsatzes, und in der Mitte desselben, insbesondere bei einem stärkeren Schwinden des Kokes, zu der Ausbildung einer schaumigen Teernaft von nur geringer Festigkeit.

c) Treiben der Kohle.

Streng zu unterscheiden von dem Blähen ist das Treiben der Kohle. Als das Treiben ist der Druck zu verstehen, den die in den Verkokungsraum eingesetzte Kohle ausübt, wenn sie an einer freien Ausdehnung verhindert ist. Besonders gefährlich für den Ofenbetrieb ist vor allem das vorübergehende Treiben. Dieses tritt dann ein, wenn während der Garungszeit der Treibdruck das Schwinden des bereits fertig ausgebildeten Kokes überschreitet und durch den Druck des harten und festen stückigen Kokes die Kammerwände gefährdet werden, während bei der Nachentgasung der Koks wieder so stark schwindet, daß er leicht und ohne Mühe gestoßen werden kann und die Warnung durch den sog. schweren Ofengang ausbleibt. Da das Treiben jedoch zumeist nur bei älteren Koks kohlen mit einem geringen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen auftritt, die an sich wenig schwinden, führt das Treiben ferner häufig zu einem Hängenbleiben des Kokes in der Kammer. Ein geringes Treiben, begleitet von einem genügenden Schwinden des Kokes, ist dagegen erwünscht, da es zur Bildung eines dichteren Kokes führt.

Das Blähen einer Kohle findet in dem Temperaturbereich zwischen dem Entweichungsbeginn und dem Widererstarrungspunkt, d. h. etwa zwischen 350 und 450° statt. Das Treiben der Kohle erfolgt dagegen, wie kürzlich H. Imhof¹⁾ zeigen konnte, bereits vor dem Durchschreiten der Erweichungszone, und zwar im Temperaturbereich zwischen 250 und 400°. Es ist zurückzuführen auf Depolymerisationsvorgänge, die bereits beim Anlassen der Kohle, d. h. bei dem Erhitzen bis zum Erweichungsbeginn vonstatten gehen. Bei Kohlen, die stark schwinden und eine nicht zu zähe Masse im Erweichungszustand bilden, wird dieser Treibdruck

¹⁾ Dissertation Karlsruhe, 1938.

von der Kohle aufgenommen. Den charakteristischen Verlauf des Erweichungsverhaltens, bestimmt nach der Methode von K. Bunte, H. Brückner und W. Ludwig¹⁾, zusammen mit dem Blähgrad, Treibdruck und dem gewichtsmäßigen Entgasungsverlauf zeigt die Abb. 5.

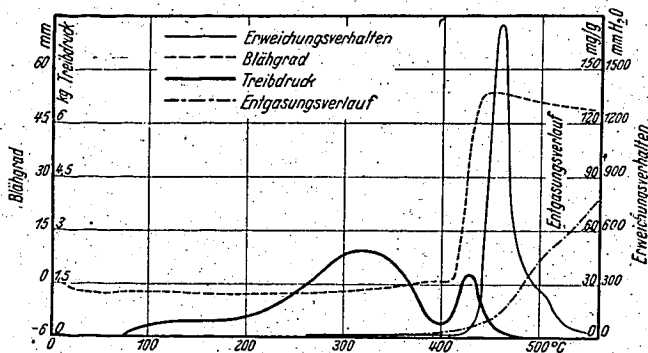


Abb. 5. Erweichungsverhalten, Blähgrad, Treibdruck und Entgasungsverlauf einer Kokskohle.

Die Verschiedenheit der Ursachen für das Blähen und Treiben einer Kohle gibt die Begründung dafür, daß eine Kohle keineswegs um so stärker treibt, je größer ihr Blähgrad ist. Kohlen, wie ältere Kokskohlen, die nur wenig blähen, weil deren Gasentwicklung während des Erweichens gering ist, die andererseits infolge ihres hohen Inkohlungsgrades während des Anlassens stark depolymerisiert werden, können einen hohen Treibdruck erzeugen. Andere Kohlen, insbesondere Gaskohlen und jüngere Kokskohlen, blähen sehr stark, sie üben aber trotzdem keinen Treibdruck aus, weil die in der erweichten Kohle gebildeten Gasblasen sofort zerplatzen, wenn sie auf einen Widerstand stoßen.

Die Verkokung und Entgasung der Kohle im gasbeheizten Kammerofen oder in der Retorte erfolgt von außen nach innen. Die Kohle durchläuft dabei die Zonen der Vorerhitzung, des plastischen Zustandes bis zur Schwelkoksbildung, den allmählichen Übergang vom Schwelkoks zum Hochtemperaturkoks und dabei dessen teilweise Graphitierung. In den von beiden Seiten beheizten Kammeröfen erhält man diese Übergänge von den beiden Kammerwänden an beginnend und allmählich nach innen fortschreitend. Die beiden plastischen Zonen, d. h. jeweils der Übergang von der Kohle zur Koksstruktur, werden allgemein als Koksnaht bezeichnet. Diese bewegen sich parallel zur Kammerwand bis zur Mitte des Ofens (Abb. 6).

¹⁾ Glückauf 69 (1933), S. 765.

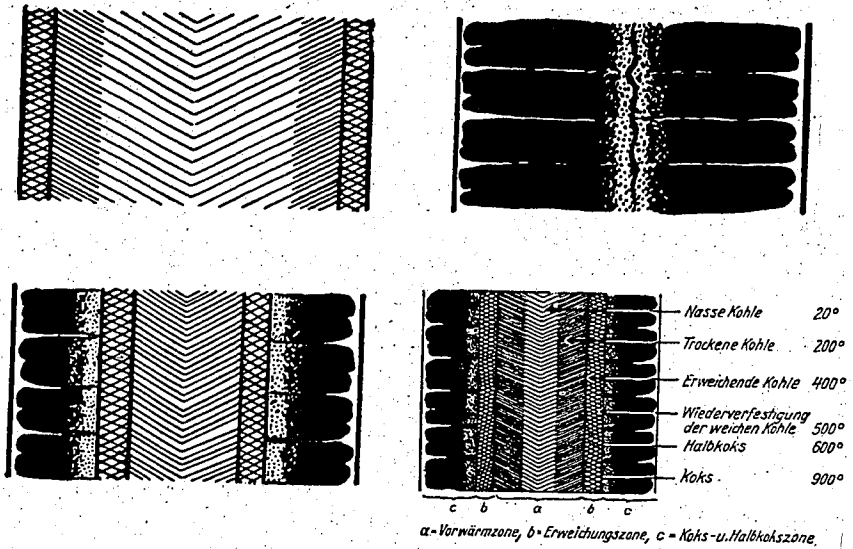


Abb. 6. Schematische Darstellung des Verkokungsvorganges (nach Dainm).

- I. Beginn der Aussteuzeit; plastische Zone längs der Kammerwand, daran anschließend Zonen vorgewärmt und trocknender Kohle.
- II. Mitte der Aussteuzeit; Hochtemperaturkoks längs der Kammerwand, daran anschließend Schmelzkoks, Erweichungsbereiche, vorgewärmte getrocknete Kohle.
- III. Ende der Aussteuzeit; Vereinigung der beiden Erweichungszonen unter Bildung der Teernacht.
- IV. Schematische Darstellung des gesamten Verkokungsvorganges.

d) Erhitzungsgeschwindigkeit der Kohle während der Verkokung.

Mit zunehmender Erhitzungsgeschwindigkeit werden die destillationsfähigen Spaltprodukte der Kohle weniger schnell abgespalten als bei langsamem Aufheizen. Dadurch wird das Bindevermögen der Kohle erhöht und das Erweichungsverhalten verändert. Die Plastizität wird bei an sich bitumenreichen Kohlen erhöht, d. h. die Masse wird dünnflüssiger, und damit werden treibende Eigenschaften aufgefangen und ausgeglichen. Bei alten, zwischen den Koks- und EBkohlen liegenden Kohlen kann sich dagegen der gegenteilige Einfluß geltend machen. Im Erweichungszustand nehmen sie eine zähflüssigere Gestalt an und das Treibvermögen wird erhöht¹⁾. Als dritte Möglichkeit der Veränderung des Erweichungsverhaltens kann in einzelnen Fällen beobachtet werden, daß eine Kohle zunächst bei einer Erhöhung der Erhitzungsgeschwindigkeit in stärkerem Maße treibt. Bei noch höheren Aufheizgeschwindigkeiten beginnt das Treibvermögen dagegen infolge der immer dünnflüssiger werdenden Schmelze wieder abzufallen.

¹⁾ B. Hofmeister, Glückauf 66 (1930), S. 325.

Messungen über die Erhitzungsgeschwindigkeit der eingesetzten Kohle in Horizontalkammeröfen wurden erstmalig von K. Baum¹⁾ durch Einsetzen von Thermoelementen in verschiedenen Abständen von den Kammerwandungen durchgeführt. Dabei wurden für einen Horizontal-

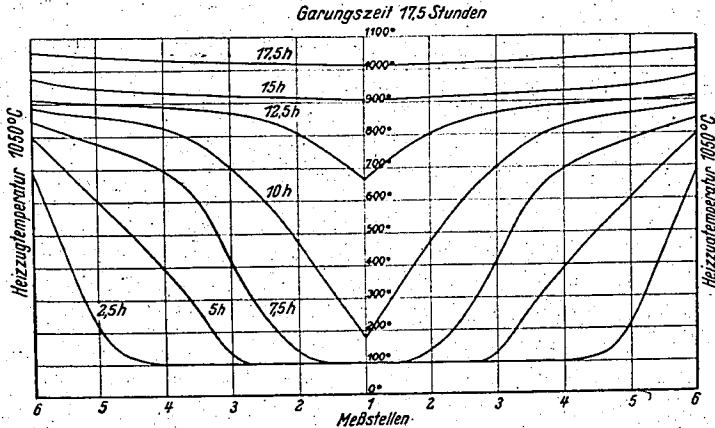


Abb. 7. Temperaturanstieg in dem Einsatz eines Horizontalkammerofens von 500 mm Breite (nach K. Baum).

Die Meßstellen 1—6 sind gleichmäßig von der Kammermitte nach der Kammerwand verteilt.

kammerofen von 500 mm mittlerer Breite die in Abb. 7 wiedergegebenen Ergebnisse erhalten.

Die Verkokungsgeschwindigkeit steigt somit nahe der Kammerwandungen rasch an, während sie in der Kammermitte etwa 8 Stunden lang zunächst bei 100° verbleibt. Deutlicher ergibt sich der Temperaturanstieg für die einzelnen Meßstellen und damit der Abstände von der Kammerwandung aus der Umwertung der obigen Darstellung durch Auftragen des Temperaturverlaufs über der Garungszeit (Abb. 8).

Durch Differenzieren der Kurven wird für diesen Ofen mit 17,5-stündiger Garungszeit eine durchschnittliche Erhitzungsgeschwindigkeit von etwa 1—1,5° C/min erhalten. Diese ist jedoch nicht für das gesamte Temperaturgebiet gleich, sondern erreicht bei 400—500° mit 2—3° C/min ihren Höchstwert, d. h. in dem Gebiet, in dem das Erweichen der Kohle und die Schmelkoksbildung vonstatten gehen.

Die Zersetzungsreaktionen während der Verkokung der Kohle bedingen einen Wärmeverbrauch, dessen kurvenmäßiger Verlauf eine fast gleichmäßige Abhängigkeit der Verkokungswärme von der Verkokungsendtemperatur ergibt²⁾. Die üblichen Kokskohlen weisen in einem Be-

¹⁾ Glückauf 68 (1932), S. 43.

²⁾ W. Litterscheidt, Glückauf 70 (1934), S. 77; 71 (1935), S. 173.

reich der Koksendtemperatur von 900—1100° eine Verkokungswärme von 360—420 kcal/kg Kohle auf. Auf Grund dieser Ergebnisse, der Ermittlung der Wärmeleitzahl der Kohle und zahlreicher wärmetechnischer Messungen im Großbetrieb ist es möglich, die gesamten Vorgänge beim

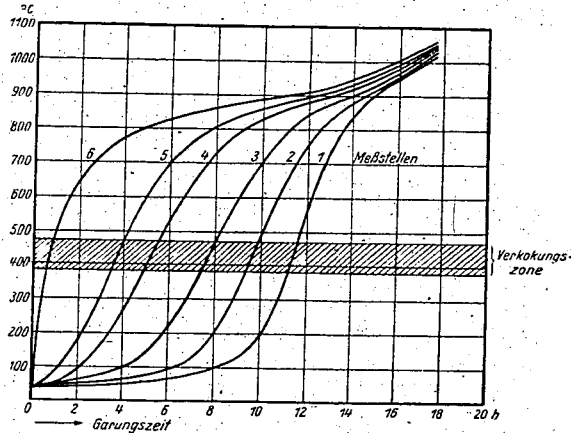


Abb. 8. Isochronische Darstellung des Temperaturanstieges in dem Einsatz eines Horizontal-kammerofens von 500 mm mittlerer Breite (nach K. Baum).

Wärmefluß von den Heizzügen in den Inhalt des Kammerofens rechnerisch zu erfassen und damit die Leistung eines Ofens mit genügender Genauigkeit zu berechnen und im voraus zu bestimmen.

e) Einfluß von Wassergehalt und Schüttgewicht auf die Verkokung.

Arbeiten von W. Reerink¹⁾ haben gezeigt, daß durch die unvermeidlichen Schwankungen im Wassergehalt und Schüttgewicht der zur Verkokung gelangenden Kohle der Wärmefluß von den Heizzügen in die Kammer und damit die Temperaturverhältnisse im Ofen zwar verändert werden. Bei Einstellung der Heizzugtemperatur auf gleiche Höhe durch entsprechende Einreglung der Gas- und Luftzuführung sind innerhalb der üblichen Betriebsschwankungen Wassergehalt und Schüttgewicht bei gleicher Heizzug- und Koksendtemperatur jedoch von so geringem Einfluß auf die Ausstehzeit, daß die dadurch hervorgerufenen Unterschiede innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit liegen. Zwischen dem Schüttgewicht, dem Feuchtigkeitsgehalt und dem Feinheitsgrad von Feinkohle bestehen Beziehungen derart, daß z. B. bei einer durch einen bestimmten Feinheitsgrad gekennzeichneten Feinkohle eine Änderung ihres Feuchtig-

¹⁾ W. Reerink, Glückauf 73 (1937), S. 813.

keitsgehaltes eine Veränderung ihres Schüttgewichtes zur Folge hat, das sowohl abnehmen als auch nach Erhöhung der Feuchtigkeit über einen bestimmten Wert hinaus wieder ansteigen kann.

Je geringer die Korngröße der Kohleteilchen ist, desto höher ist der Wassergehalt der Kohle infolge der Vergrößerung der Oberfläche der Kohle. Die Abhängigkeit des Schüttgewichtes von sechs verschiedenen Koksfeinkohlen von deren Feuchtigkeitsgehalt zeigt die nachstehende Abb. 9¹⁾.

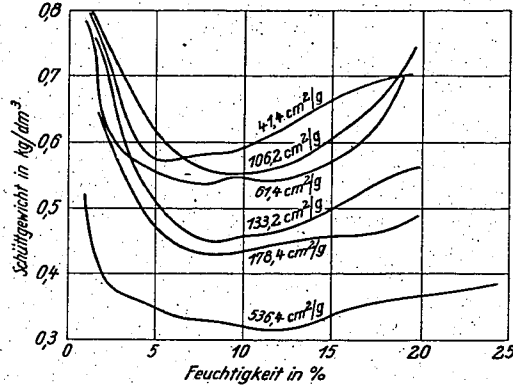


Abb. 9. Schüttgewicht von Kokskohlen verschiedener durchschnittlicher Körnung in Abhängigkeit von deren Feuchtigkeitsgehalt (nach Stuchtey).

Diese läßt deutlich erkennen, daß eine Kohle mit abnehmender durchschnittlicher Korngröße eine Verminderung des Schüttgewichtes erfährt. Diese Abnahme des Schüttgewichtes erfolgt jedoch nicht regelmäßig, sondern es ergeben sich vor allem bei niedrigen Wassergehalten Überschneidungen. Sämtliche in der obigen Abbildung dargestellten Schüttgewichtskurven zeigen dagegen ein ausgeprägtes Minimum, wobei mit zunehmendem Feinheitsgrad der niedrigste Wert sich nach steigendem Feuchtigkeitsgehalt zu verschiebt.

Allgemeingültig geht aus diesen Untersuchungen hervor, daß der niedrigste Wert für das Schüttgewicht einer Feinkohle sich in dem Bereich zwischen 5 und 11% Wassergehalt bewegt.

2. Ausbeute an Verkokungsprodukten.

a) Ausbeute an Steinkohlengas, Koks und Teer.

Die Ausbeute von Steinkohlengas, Koks und Teer bei der Verkokung von Koks- und von Gaskohlen zeigt die nachstehende Zusammenstellung:

¹⁾ R. Stuchtey, Techn. Mitteilungen Krupp 4 (1936), S. 19.

Zahlentafel 5.

Ausbeute an Steinkohlengas, Koks und Teer aus Koks und Gaskohlen (bezogen auf asche- und wasserfreie Kohle).

		Kokskohle	Gaskohle
Gasausbeute je 100 kg Reinkohle	Nm ³	32—34	34—36
Koksausbeute	%	73—80	67—73
Teerausbeute	%	3—4	4—5
Oberer Heizwert des Gases	kcal/Nm ³	5100—5400	5400—5600
Heizwertzahl	kcal/kg	1650—1800	1800—2000

Daraus ergibt sich die Verteilung des Energieinhaltes der Kohle in den Verkokungsprodukten ohne Berücksichtigung des Aufwandes für Unterfeuerung zu folgenden Werten:

Zahlentafel 6.

Verteilung des Energiegehaltes der Kohle auf die Verkokungsprodukte (in kcal/kg Ausgangskohle als Reinkohle).

	Kokskohle		Gaskohle	
	kcal/kg	%	kcal/kg	%
Heizwert der Kohle	8300—8500	100	8000—8300	100
Energieinhalt des Gases (Heizwertzahl)	1650—1800	19—22	1800—2000	21—25
Energieinhalt des Kokses	5800—6350	70—75	5300—5800	65—70
Energieinhalt des Teers	350—450	4—5,5	450—550	5,5—7

b) Beeinflussung der Ausbeuten durch die Art der Kohle und die Verkokungsbedingungen.

Die Zusammensetzung des Steinkohlengases wird zunächst von der Art der Ausgangskohle bestimmt (vgl. Abb. 10).—Mit zunehmendem

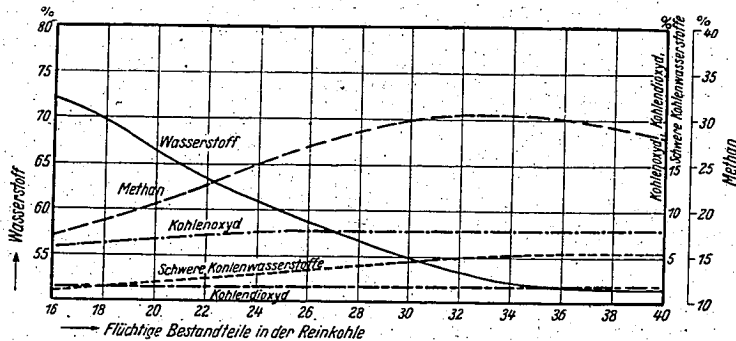


Abb. 10. Durchschnittliche Zusammensetzung des Destillationsgases bei einer Verkokungsendtemperatur von 900° in Abhängigkeit von dem Gehalt der Reinkohle an flüchtigen Bestandteilen.

Gehalt der Kohle an flüchtigen Bestandteilen fällt der Wasserstoffgehalt des Gases ab, während der an Methan, an schweren Kohlenwasserstoffen und, infolge des zunehmenden Sauerstoffgehaltes der Kohle, an Kohlenoxyd sowie an Kohlendioxyd ansteigt. Daneben wird die Beschaffenheit und Menge des Steinkohlengases, des Kokes, des Teeres und der sonstigen Beiprodukte von der petrographischen Zusammensetzung der Kohle, von dem Wege der Gase im Verkokungsraum, von der Entgasungstemperatur und von der Art der Entgasungsräume beeinflusst.

Von den petrographischen Bestandteilen der Steinkohlen ist die Glanzkohle der Träger der Verkokungsfähigkeit, des Bläh- und des Treibvermögens. Sie ergibt einen durchgeschmolzenen und zumeist geblähten Koks. Infolge ihres höheren Sauerstoffgehaltes ergibt sie mehr Gas als Mattkohle mit einem vermehrten Gehalt desselben an Kohlendioxyd und Kohlenoxyd.

Mattkohle besitzt dagegen einen höheren Wasserstoffgehalt und spaltet mehr flüchtige Bestandteile ab. Die Gasausbeute ist geringer, die Teerausbeute wesentlich höher als bei Glanzkohle, ebenso der Gehalt des Gases an Kohlenwasserstoffen. Der Koksrückstand der Mattkohle ist nicht durchgeschmolzen, sondern nur gesintert. Faserkohle bildet nur wenig Gas und Teer bleibt auch in ihrer Struktur unverändert.

Die während der Verkokung der Kohle abgespaltenen Gase und Dämpfe unterliegen im Entgasungsraum noch wesentlichen Veränderungen. Je nach der Entgasungstemperatur werden aus Gaskohle erhalten:

Zahlentafel 7.

Ausbeute an Entgasungsprodukten aus Gaskohle bei verschiedenen Entgasungstemperaturen.

Art der Verkokung	Schwelung (bis 550°)	Mitteltemperaturverkokung (bis 800°)	Hochtemperaturverkokung (bis 1000°)
Koks	% 78—84	72—76	67—73
Teer	% 8—12	6—8	4—5
Leichte Treibstoffe	% 1	1	1,2—1,4
Gas	m ³ /t 110—130	180—220	340—360
Heizwert des Gases	kcal/m ³ 6200—7000	5600—6000	5400—5600

Das Ansteigen der Gasmenge und das Absinken der Koksausbeute mit der Erhöhung der Entgasungstemperatur ist selbstverständlich, bemerkenswert ist dagegen die Verminderung der Teerausbeute. Diese hat ihren Grund in der Überhitzung der primären Zersetzungsstoffe, der gesättigten und ungesättigten alipathischen Kohlenwasserstoffe sowie der Sauerstoff enthaltenden Produkte.

c) Weg der Entgasungsprodukte im Verkokungsraum.

Die möglichen Wege der Entgasungsprodukte in dem Entgasungsraum zeigt die Abb. 11. Die während der Vorentgasung zusammen mit dem Wasser abgespaltenen Gase und Dämpfe nehmen ihren Weg durch

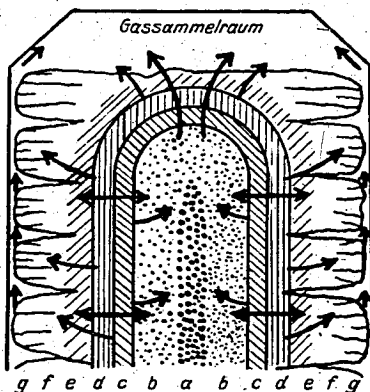
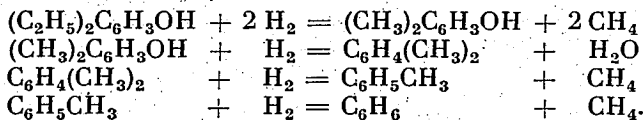


Abb. 11. Weg der Gase und Dämpfe im Kammerofen.

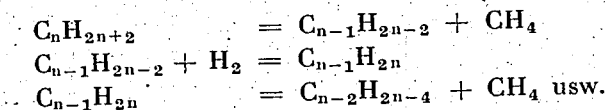
- | | |
|--|---|
| a = unveränderte Einsatzkohle | d = Schwelkoks mit geschlossenem Porenvolumen |
| b = Einsatzkohle getrocknet (100—200°) | e = Schwelkoks |
| c = Erweichungsbereich | f = Mitteltemperaturkoks |
| | g = Hochtemperaturkoks. |

die im Innern noch unverkokte Kohle, sie erleiden jedoch eine teilweise Überhitzung im oberen Gassammelraum. Die während des plastischen Zustandes entweichenden Produkte treten ebenfalls nach der Mitte über, der andere, größere Teil wandert nach der äußeren Kammerwand und unterliegt an dieser sowie an dem glühenden Koks einer starken thermischen Zersetzung. Die vom Schwelkoks abgespaltenen Gase nehmen ihren Weg ausschließlich durch die Klüftungen und Risse im Koks nach den Wandungen und von diesen nach dem oberen Gassammelraum.

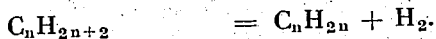
Die zumeist mehrfach methylierten und äthylierten Phenole werden bei ihrer nachfolgenden Überhitzung bei 700—850° zunächst teilweise entalkyliert. Daraufhin findet eine Reduktion der Phenole zu Benzolkohlenwasserstoffen statt, und diese werden schließlich bei Temperaturen oberhalb 1000° nochmals in starkem Maße zu Benzol entalkyliert. Als Beispiel hierfür sei die Entalkylierung und Reduktion von Diäthylphenol zu Benzol formelmäßig dargestellt:



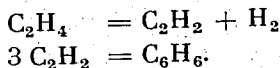
Die im Steinkohlenschwefelgas und Schwelteeer enthaltenen Paraffinkohlenwasserstoffe werden bei gewissen Prozessen unverändert erhalten und als Benzine mit gewonnen. Bei der Überhitzung des Urteers werden sie zunächst im Temperaturgebiet von 700—900° durch endotherme Molekülpaltung und Dehydrierung in vornehmlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Äthylen, Propylen, Butylen usw. neben Methan und Wasserstoff zerlegt. Die wesentlichsten ersten Teilreaktionen sind hierbei die Abspaltung endständiger Methylgruppen:



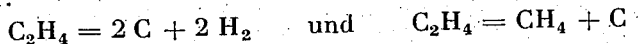
Daneben tritt eine reine Dehydrierung ein:



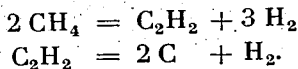
Nachfolgend werden in einer zweiten Reaktionsstufe die gasförmigen Olefinkohlenwasserstoffe langsam unter Wärmeentwicklung und weiterer Wasserstoffabspaltung über Azetylen als Zwischenstufe zu zyklischen Kohlenwasserstoffen umgebildet:



Diese Reaktionen verlaufen jedoch nicht glatt, sondern oberhalb 700° findet neben der Dehydrierung des Äthylens zu Azetylen noch eine teilweise Bildung von Kohlenstoff und von Methan gemäß den Reaktionsgleichungen:

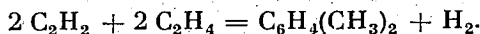


statt. Oberhalb 1000° haben bei einer genügend langen Erhitzungsdauer ferner Methan und Azetylen das Bestreben, unter Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff in den stabilen Enzustand überzugehen:



Bei den hohen Gasgeschwindigkeiten in den Entgasungsöfen wird dieser thermische Zerfall je nach den Betriebsbedingungen (Entgasungstemperatur, Füllhöhe der Öfen und Ofenbauart) nur teilweise erreicht. Vor allem hat ein Teil der ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe die Möglichkeit, Benzolkohlenwasserstoffe sowie Naphthalin, Anthrazen, Pyren und deren Abkömmlinge zu bilden.

Je niedriger die Erhitzungstemperatur ist, in desto vermehrtem Maße ist noch Äthylen vorhanden, worauf dieses in Verbindung mit Azetylen zur Bildung von methylierten Kohlenwasserstoffen führt, wie beispielsweise zu Xylol



Bereits im Temperaturgebiet von 750 bis 850° werden ferner mit steigendem Teildruck des Benzols zunehmende Mengen Diphenyl, p-Diphenylbenzol und noch höhere Kondensationsprodukte des Benzols erhalten. Diese entstehen im Gegensatz zu den Naphthalin- und Anthrazenkohlenwasserstoffen, die direkt aus Azetylen aufgebaut werden, durch Zusammenlagerung schon gebildeter Benzolkerne.

Die Art der Kohle beeinflusst neben dem Gesamtausbringen an flüssigen Kohlenwasserstoffen auch den Gehalt an Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Je höher die Erhitzungstemperatur der Gase im Ofen ist, und je länger diese einwirkt, desto mehr verschiebt sich das Verhältnis der Benzolkohlenwasserstoffe in der Richtung Benzol > Toluol > Xylole. In gleichem Maße nimmt die Menge der aliphatischen Kohlenwasserstoffe ab. Die letzteren finden sich dagegen vor allem bei Vertikalöfen und in besonderem Maße bei solchen mit wandernder Ladung. Im letzteren Falle kann ihr Anteil bis zu 40% der gesamten Leichtöle ansteigen.

Der Weg der Gase im Entgasungsraum wird ferner beeinflusst von dem Durchgangswiderstand in der plastischen Zone. Falls dieser gering ist, ist der Anteil der Innengase höher als bei einem hohen Durch-

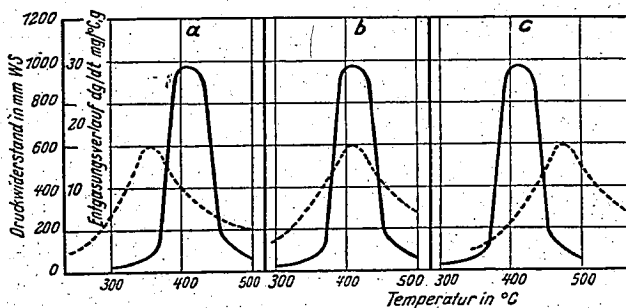


Abb. 12. Verschiedene Lage von Erweichungs- und Entgasungsbereich.
 — Erweichungsverhalten - - - Entgasungsverlauf.

gangswiderstand. Der Gasweg wird ferner mitbestimmt von der Lage des Bereiches der Hauptentgasung zu dem Bereich des plastischen Zustandes. In Abb. 12 sind die hierbei möglichen Verschiedenheiten schematisch

dargestellt. Wenn der Hauptentgasungsbereich vor der Erweichungszone (a) liegt, werden die Kohlenwasserstoffdämpfe zum größten Teil ihren Weg durch die noch ungeschmolzene Kohle als den des geringsten Widerstandes nehmen, und ihre Zersetzung erfolgt in nur unvollkommener Weise. Bei einem Zusammenfallen der plastischen und der Hauptentgasungszone (b) verteilt sich der Weg der Kohlenwasserstoffdämpfe auf die Kohlenmitte und auf die äußere, bereits verkokte heiße Schicht. Insbesondere bei jüngeren Backkohlen (c) erfolgt die Hauptentgasung erst während der Wiederverfestigung der plastisch gewordenen Kohle zu Schwelkoks, so daß die Dämpfe zum weitaus überwiegenden Teil sofort durch den Koks nach der heißen Ofenwandung abgeführt und hierdurch thermisch stark zersetzt werden. Dieser letztere Fall kann die Ursache eines weitgehenden Versagens im Mehrausbringen an Leichtkraftstoffen bei Anwendung der Deckenkanal- und Innenabsaugung bilden.

3. Verteilung der Elementarbestandteile der Kohle in den Verkokungsprodukten.

a) Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Der Kohlenstoffgehalt der Ausgangskohle findet sich zu etwa 78% in Koks wieder, zu rund 5% ist er in den Leichtölen, im Teer und als Rest im Gas enthalten. Der Wasserstoffgehalt der Kohle verbleibt nur zu etwa 10% im Koks, im übrigen verteilt er sich zum geringeren Teil auf die flüssigen Zersetzungsprodukte, im wesentlichen entfällt er auf das Methan und den Wasserstoff des Gases.

Der Sauerstoffgehalt der Backkohlen wirkt sich bei deren Entgasung nicht nur in dem Kohlendioxyd- und Kohlenoxyd-gehalt des Gases sondern auch bei den sonstigen Gasbestandteilen aus. Dies zeigt die nachfolgende Zahlentafel, die mit englischen Kohlen ermittelt worden ist:

Zahlentafel 8.

Einfluß des Sauerstoffgehaltes von Backkohlen auf die Gaszusammensetzung bei der Hochtemperaturentgasung.

Gaszusammensetzung	Sauerstoffgehalt der Kohle in %				
	5—6,5	6,5—7,5	7,5—9	9—11	11—12
CO ₂	1,5	1,6	1,7	2,7	3,1
CO	6,7	7,2	8,2	9,9	11,9
SKW	3,3	4,0	4,7	5,4	5,6
H ₂	54,2	52,8	50,1	45,6	42,3
CH ₄	34,3	34,4	35,3	36,4	37,1
Dichteverhältnis (Luft = 1)	0,352	0,376	0,399	0,441	0,482
CO ₂ + 1/2 CO	4,9	5,2	5,8	7,7	9,1

b) Schwefel.

Der Schwefelgehalt der Steinkohlen (durchschnittlich 0,8 bis 3%) unterteilt sich ungefähr in gleichem Maße in organisch und anorganisch gebundenen Schwefel, der letztere besteht im wesentlichen aus Pyritschwefel. Von den anorganischen in der Kohle enthaltenen Bindungsformen des Schwefels wird der Pyrit bereits bei 500° vollkommen zersetzt unter Bildung von freiem Schwefel und von Pyrrholit, einem Mineral der durchschnittlichen Zusammensetzung Fe_5S_6 bis $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}^1$). Daraus ergibt sich, daß bei der Verkokung der Pyritschwefel etwa zur Hälfte vermindert wird. Sonstiger Sulfidschwefel ist in Kohle nicht enthalten, Sulfatschwefel in größerem Ausmaß nur nach Verwitterung der Kohle durch Luftsauerstoff. Der Schwefelgehalt des Kokes wird vornehmlich von dem Gehalt der Kohle an organisch gebundenem und an Pyritschwefel bestimmt. Etwa 45% des ersteren und 60% des letzteren bleiben im Koks zurück. Angenähert gilt daher auch, daß der Schwefelgehalt des Kokes dem der Ausgangskohle proportional ist. Infolge der Gewichtsverminderung während der Entgasung beträgt der Schwefelgehalt des Kokes etwa 80% des der Kohle. In stärkerem Maße wird der Schwefel in den Fällen zurückgehalten, wenn die Kohle infolge Infiltrationen außer Pyrit noch sonstige Eisenverbindungen enthält.

Der Schwefelgehalt der Kohle verbleibt somit etwa zur Hälfte im Koks, etwa 3% sind im Teer und 45—50% im Gas enthalten. Der gasförmig abgespaltene Schwefel besteht zu etwa 95—98% aus Schwefelwasserstoff und im Rest aus organischen Schwefelverbindungen, wie Schwefelkohlenstoff, Thiophen, Merkaptanen, Kohlenoxysulfid u. a.

c) Stickstoff.

Der in organisch gebundener Form in der Kohle enthaltene Stickstoff (0,8—1,5%) verbleibt zu etwa 35—45% im Koks, der Rest verteilt sich auf Ammoniak (12—15%), Cyanwasserstoff (1,5—4%), organische im Teer enthaltene Stickstoffverbindungen (1—4%) und gasförmigen elementären Stickstoff im Destillationsgas (35—55%).

d) Phosphor.

Der Phosphorgehalt der Steinkohlen, der bei Ruhrkohlen etwa 0,001—0,1% beträgt, liegt praktisch vollständig in anorganischer Bindung als Phosphat vor²). Er steigt im allgemeinen gleichmäßig mit dem Mineralgehalt der Kohlen an, es besteht daher die Möglichkeit, den Phosphorgehalt eines Kokes mit verhältnismäßig einfachen Mitteln,

¹) Foxwell, Gas Journal (London) 217 (1937), Nr. 3842, S. 39.

²) W. Demann und W. Ter-Nedden, Techn. Mitteilungen Krupp 4 (1936), S. 1.

d. h. durch Senkung des Aschegehaltes der Kohle durch stärkeres Waschen bzw. durch Aussieben des Fusits zu vermindern. Glanz- und Mattkohle sind praktisch gleich arm an Phosphat, der höhere Phosphatgehalt des Fusits ist durch dessen wesentlich höheren Aschegehalt bestimmt. Während der Verkokung verbleibt das Phosphat unverändert in der Kokssubstanz, da eine Verkokungsendtemperatur von 1200° noch nicht genügt, es mit gleichzeitig vorhandener Kieselsäure und dem Kokskohlenstoff zu reduzieren.

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden. Namentlich durch zahlreiche, im Verlauf der letzten 20 Jahre durchgeführte Untersuchungen sind nunmehr die Grundlagen der Entgasung und Koksbildung in großen Zügen weitgehend aufgeklärt worden. Die vorstehenden Ausführungen sind das Ergebnis einer sehr großen Zahl technisch-wissenschaftlicher Arbeiten. Dennoch ist dieses Gebiet weiterhin eine Fundgrube, die manches wertvolle Ergebnis erhoffen läßt, das daraufhin auch der Praxis die Aufklärung für beobachtete Erscheinungen bringt und Hinweise für betriebliche Änderungen und Verbesserungen aufzeigen wird.