

2. Teil

# Gasreinigung und Nebenproduktengewinnung

Von

**Dr. phil. Theo Payer**  
Stuttgart

und

**Dipl.-Ing. Wilhelm Baum**  
Stuttgart

# I. Auswaschung des Ammoniaks und seine Verarbeitung.

## A. Allgemeines.

### 1. Geschichtliches.

Die Kenntnis des Ammoniaks in Form chemischer Verbindungen reicht zeitlich sehr weit zurück. Bereits im Altertum, wie auch im Mittelalter bediente man sich für die verschiedensten Zwecke des Salmiaks, Ammoniumkarbonats und anderer ammoniakhaltiger Salze, ohne allerdings eine genaue Vorstellung von der Natur dieser Stoffe zu haben. Das Ammoniak als freies Gas wurde dagegen erst 1774 von Priestley entdeckt und seine stöchiometrische Zusammensetzung einige Jahre später von Berthollet festgestellt. Hinsichtlich seiner Herstellungsweise haben sich im Laufe der Zeit die Verhältnisse wesentlich geändert. Ursprünglich durch Verfaulen oder Verkohlen pflanzlicher und tierischer Abfälle bzw. Exkremeinte erhalten, wird heute das Ammoniak als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation der Steinkohle gewonnen oder auf synthetischem Wege erzeugt. Vorübergehend wurde es auch bei der nassen Vergasung von Torf und Braunkohle gewonnen (Mondgasprozeß); die entwickelten Verfahren mußten aber aus Gründen der Wirtschaftlichkeit fast überall wieder aufgegeben werden. Mit Einführung der Gasbeleuchtung zu Beginn des 19. Jahrhunderts wurde im Gaswasser der Leuchtgasfabriken eine wichtige Quelle zur Gewinnung von Ammoniak erschlossen.

Anfänglich hatte man für das als lästig empfundene Produkt keine Verwendung und ließ es zu seiner Beseitigung vielfach direkt in die Flüsse weglaufen. Erst etwa um die Mitte des vorigen Jahrhunderts gingen die Gaswerke zur Verarbeitung des Gaswassers über, welches im Zuge der fortschreitenden Entwicklung der Technik und eines mehr und mehr sich steigernden Bedarfs an Ammoniak und seinen Salzen in Industrie und Landwirtschaft, zu einem sehr wertvollen Nebenprodukt der Gasindustrie geworden ist. Namentlich die Verwendung von Ammoniumsulfat als Stickstoffdünger an Stelle des bisher gebräuchlichen Stalldüngers und des Chilesalpeters steigerte sich in ungeahntem Maße. Den Anstoß zu dieser Entwicklung gaben die eingehenden Untersuchun-

gen Liebig's, welcher als erster das Wesen der Düngung erforschte und wissenschaftlich begründete. Erst verhältnismäßig spät gingen die Kokereien in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts dazu über, die Gewinnung des Ammoniaks aus den Destillationsgasen in allergrößtem Maßstabe aufzunehmen. Bis zu Beginn des Weltkrieges war das Ammoniak eines der wichtigsten Nebenerzeugnisse der Gaswerke und Kokereien und stellte eine nicht unbedeutende Einnahmequelle für die Betriebe dar. Auf diesem Gebiet ist in den letzten zwanzig Jahren eine grundlegende Wandlung eingetreten. Durch neue, synthetische Herstellungsverfahren, bei welchen der unbeschränkt zur Verfügung stehende Stickstoff der Luft als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Ammoniak und anderen stickstoffhaltigen Verbindungen dient, hat das Nebenproduktenammoniak seine bis dahin führende Stellung verloren. Sogar im Kokereibetrieb ist man teilweise schon dazu übergegangen, das Ammoniak unter Verwertung des aus dem Koksofengas abgetrennten Wasserstoffs auf synthetischem Wege zu erzeugen.

Von der gesamten Weltproduktion an gebundenem Stickstoff entfielen bereits im Jahre 1926/27 nur noch 28% auf die bei der Steinkohlenentgasung gewonnenen Stickstoffmengen. Infolge des gewaltigen Aufschwungs der synthetischen Stickstoffindustrie und des dadurch bedingten Preisrückganges haben sich in den letzten Jahren die Verhältnisse noch weiter zuungunsten des Nebenproduktenammoniaks verschoben. Immerhin kommt aber dem Kohlenstickstoff als Rohstoffquelle zur Gewinnung des Ammoniaks und seiner Verbindungen namentlich in Anbetracht des sehr großen Bedarfs an Ammoniakverbindungen auch heute noch eine nicht zu unterschätzende Bedeutung zu.

## 2. Entstehung des Ammoniaks beim Entgasungsvorgang.

Die gesamten Vorgänge bei der Entgasung der Steinkohle sind in Bd. I des Handbuches der Gasindustrie ausführlich behandelt, so daß sich eine genaue Darstellung der Vorgänge der Ammoniakbildung an dieser Stelle erübrigt. Im folgenden sei daher nur auf die wesentlichsten Punkte hingewiesen.

Das bei der trockenen Entgasung der Steinkohle gebildete Ammoniak stammt aus den stickstoffhaltigen Bestandteilen des Brennstoffs. Von dem gesamten Stickstoffgehalt der Kohle, welcher im allgemeinen zwischen 1 und 2% liegt, wird beim Verkokungsprozeß ein Teil als Ammoniak und Cyanwasserstoff entbunden, ein anderer Teil findet sich im Teer in Form organischer Stickstoffverbindungen, sowie im Destillationsgas als elementarer Stickstoff. Die weitaus größte Menge (bis zu  $\frac{2}{3}$ ) bleibt dagegen in fester und äußerst hitzebeständiger Bindung im Koks zurück. Der auf das Ammoniak entfallende Anteil ist verhältnismäßig gering und beläuft sich im Höchstfall auf etwa 20% des ur-

sprünglich vorhandenen Kohlenstickstoffs; dabei ist der höhere Stickstoffgehalt der Kohle nicht immer auch mit einer höheren Ammoniakausbeute verbunden. Neben der verarbeiteten Kohlensorte — gasreiche Kohlen geben im allgemeinen mehr Ammoniak als gasarme — ist die Art der Entgasung und das Ofensystem von wesentlichem Einfluß auf das Ausbringen an Ammoniak.

Die Bildung des Ammoniaks aus den Elementen verläuft unter erheblichem Wärmeverbrauch und wird demzufolge durch hohe Temperaturen begünstigt. Andererseits zersetzt sich das Ammoniakgas bei den in Frage kommenden Temperaturen schon merklich in seine Bestandteile. Die Verhältnisse liegen hierbei insofern günstig, als die Zerfallsgeschwindigkeit des Ammoniaks selbst bei hohen Temperaturen noch gering ist, so daß ein Teil desselben unzersetzt erhalten bleibt. Die Anwesenheit von Wasserdampf, welcher aus dem Feuchtigkeitsgehalt der Kohle zuzüglich des bei der Entgasung chemisch gebildeten Wassers stammt, wirkt bis zu einem gewissen Grade schützend auf den Zerfall des Ammoniaks ein. Der Einfluß des Wasserdampfs auf die Ammoniakbildung kommt darin zum Ausdruck, daß im Kokereibetrieb, in dem durchweg Kohlen mit einem sehr hohen Feuchtigkeitsgehalt zur Verarbeitung gelangen, auch die erzielten Ausbeuten an Ammoniak durchschnittlich höher liegen als bei den Gaswerken (etwa 0,30—0,36 kg  $\text{NH}_3$  gegenüber 0,20—0,22 kg  $\text{NH}_3$  je 100 kg Kohle).

Der Ammoniakgehalt des Rohgases ist je nach den betrieblichen Verhältnissen sehr verschieden und liegt bei Leuchtgas etwa zwischen 400 und 800 g, bei Koksofengas zwischen 800 und 1200 g je 100 m<sup>3</sup> Gas.

### 3. Eigenschaften des Ammoniaks.

Das freie Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von charakteristisch stechendem Geruch und besteht entsprechend seiner Bildungsweise aus den Elementen aus 1 Vol.-Teil Stickstoff und 3 Vol.-Teilen Wasserstoff. Auf 100 Gewichtsteile bezogen enthält das Gas 82,39% Stickstoff und 17,61% Wasserstoff. Es läßt sich verhältnismäßig leicht zu einer farblosen Flüssigkeit (Sdp.  $-33,4^\circ$  bei 760 Torr) verdichten; bei einer Temperatur von  $+20^\circ$  sind zu seiner Verflüssigung 8,8 Atm. notwendig (krit. Temp.  $+132,4^\circ$ , krit. Druck 112 at).

1 l Ammoniakgas wiegt bei  $0^\circ$  und 760 Torr 0,7714 g; sein Dichteverhältnis (bez. auf Luft = 1) beträgt 0,5967.

Das gasförmige Ammoniak wird von Wasser äußerst begierig und unter lebhafter Wärmeentwicklung absorbiert, wobei Temperatur und Druck eine wichtige Rolle spielen. Bei  $20^\circ$  und 760 Torr löst beispielsweise 1 l Wasser 683 l Ammoniakgas unter einer Wärmeentwicklung

von 238,7 kcal. Die Lösung von Ammoniak in Wasser stellt den bekannten Salmiakgeist dar. In chemischer Beziehung gehört das Ammoniak zu den Alkalien und neigt aus diesem Grunde sehr stark zur Salzbildung mit Säuren.

Die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser ist in Band VI/2 S. 30, das Dichteverhältnis von wässrigen Ammoniaklösungen in Band VI/2, S. 21, wiedergegeben.

Der Prozentgehalt einer reinen, wässrigen Ammoniaklösung wird in der Weise bestimmt, daß man das Dichteverhältnis möglichst bei einer Temperatur von 15° C ermittelt und den entsprechenden Ammoniakgehalt aus der Zahlentafel in Band VI/2, S. 21, entnimmt. Für jeden Grad, um welchen die Temperatur von dem Bezugswert von 15° C nach oben oder unten abweicht, wird der angegebene Korrektionswert hinzugezählt oder abgezogen.

## B. Die Abscheidung des Ammoniaks aus dem Steinkohlengas.

### 1. Das rohe Ammoniak- oder Gaswasser.

#### a) Vorgänge bei der Kühlung des Gases.

In dem rohen Steinkohlengas ist das Ammoniak zunächst gasförmig enthalten. In dem Augenblick, in dem das heiße Rohgas mit einer Temperatur von etwa 600° die Retorten oder Kammern verläßt und in die Steigrohre eintritt, ändern sich die Verhältnisse grundlegend. Infolge äußerer Kühlwirkung durch die Luft wird in der Vorlage sowie in der angeschlossenen Sammelleitung bereits ein Teil der Wasser- und Teerdämpfe zur Ausscheidung gebracht. Zur Unterstützung der Kühlwirkung läßt man durch die Vorlage, in welche die Steigrohre gewöhnlich unter Tauchung einmünden, kaltes Gaswasser langsam hindurchlaufen, wobei durch Verdampfung von Wasser eine Abkühlung erfolgt. Bei Kokereiofen wird zur Kühlung des heißen Gases vielfach in den absteigenden, zur Vorlage führenden Schenkel der Steigrohre kaltes Ammoniakwasser mittels Streudüsen in feiner Verteilung eingespritzt. Durch die plötzliche Abschreckung des Rohgases wird erreicht, daß sich gleichzeitig mit dem Dickteer auch Teeröle niederschlagen und so ein dünnflüssiges Kondensat anfällt. Zuweilen wird auch zur Vermeidung von Dickteeransätzen die Vorlage mit dünnem Teer aus der Sammelgrube bespült.

Abb. 1 zeigt eine Vorlagenberieselung (nach Dr. Otto & Co.) für neuzeitliche Hochleistungskoksöfen. Das Spülwasser, welches die Kühlung bewirkt, läuft zusammen mit dem abgeschiedenen Teer durch die ganze Vorlage und die angeschlossene Betriebsrohrleitung zu einem Teerscheidebehälter, in den ein senkrechter Abzweig der Gasleitung ein-

mündet. Aus diesem Behälter wird nach Abtrennung des Teeres ein Teil des Ammoniakwassers nach vorausgegangener Kühlung in ständigem Kreislauf wieder auf die Vorlage zurückgefördert. Hinter der Vorlage ist der weitere Verlauf der Kühlung und Reinigung des Gases von der Art und Weise abhängig, in welcher das Ammoniak aus dem Gas gewonnen werden soll. Im folgenden sollen zunächst die Verhältnisse betrachtet werden, wie sie ausschließlich für die Gaswerke in Betracht kommen:

Das Rohgas verläßt die Vorlage mit einer Temperatur von ca. 70 bis 90° und gelangt in einer Sammelleitung zunächst in die eigentliche Kühlanlage.

Diese besteht in der Regel aus einer Reihe hintereinander geschalteter Luft- und Wasserkühler, in welchen das Gas zwecks Abscheidung von Naphthalin, Teer- und Wasserdämpfen stufenweise soweit als möglich heruntergekühlt wird. Bei diesem Kühlvorgang wird ein erheblicher Teil des gasförmig vorhandenen Ammoniaks von dem sich kondensierenden Gaswasser gelöst und damit zur Ausscheidung gebracht. Je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Kohle und den herrschenden Betriebsverhältnissen beträgt dieser Anteil im allgemeinen 40 bis 60% des ursprünglichen Ammoniakgehaltes; bei sehr gut geleiteter Kühlung läßt er sich sogar bis auf 80% steigern. Da das Ammoniak als Base sehr leicht mit den sauren Gasbestandteilen wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HCN}$  Verbindungen eingeht, liegt es im rohen Gaswasser in einer mehr oder weniger großen Verdünnung in Form von Ammoniumsalzen vor, von denen das Ammoniumkarbonat bei weitem überwiegt. Die Menge an Wasserdampf und Ammoniak, welche nach der Kühlung noch im Rohgas verbleibt, ist gegeben durch die jeweils herrschende Gastemperatur, durch die Teildrucke des Wasserdampfes und die Teildrucke bzw. Dissoziationsspannungen der im Kondensat gelösten Ammoniakverbindungen.

Zahlentafel 1 gibt eine Zusammenstellung der von E. Terres und Weiser bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Teildrucke wässriger Ammoniumkarbonatlösungen<sup>1)</sup>.

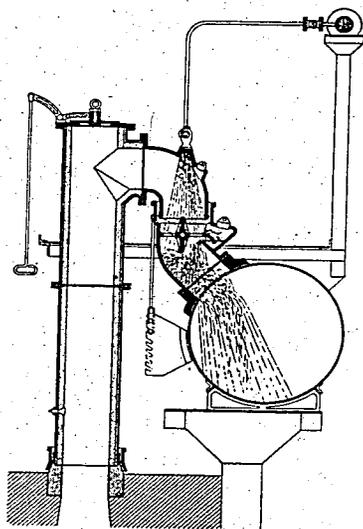


Abb. 1. Otto-Vorlagenberieselung.

<sup>1)</sup> Journal für Gasbeleuchtung 63 (1920), S. 705.

Zahlentafel 1.

Zusammensetzung der Lösung			Teildrucke in Torr bei 20° C		
% NH <sub>3</sub>	% (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	Zusammen
1	2,82	16,8	1,8	2,7	21,3
2	5,65	16,3	3,6	3,7	23,6
3	8,46	15,6	5,1	4,4	25,1
4	11,28	15,4	7,1	4,9	27,4
5	14,10	14,8	8,8	5,2	28,8
6	16,92	14,2	10,6	5,4	30,2
7	19,74	13,8	12,3	5,2	31,3
8	22,56	13,3	14,2	5,5	33,0
			Teildrucke in Torr bei 40° C		
1	2,82	55,6	4,8	9,6	70,0
2	5,65	55,0	9,7	17,6	82,3
3	8,46	54,2	14,5	22,0	90,7
4	11,28	53,1	19,4	24,0	96,5
5	14,10	52,0	24,4	25,3	101,7
6	16,92	51,0	29,5	26,6	107,1
7	19,74	50,2	34,6	27,4	112,2
8	22,56	49,3	39,5	28,0	116,8

In diesem Zusammenhang wird auf die Arbeit von R. Mezger und Th. Payer<sup>1)</sup> verwiesen, welche die Dampfdruckverhältnisse der verschiedenen, im Gaswasser überhaupt möglichen Verbindungen des Kohlendioxyds mit dem Ammoniak eingehend untersucht haben. Es ist anzunehmen, daß das Ammoniak im heißen Steinkohlengas in freier, d. h. ungebundener Form vorliegt, da infolge thermischer Dissoziation keine Vereinigung mit den sauren Gasbestandteilen zu den entsprechenden Salzen stattfinden kann. Anders liegen die Verhältnisse bei Verarbeitung stark kochsalzhaltiger Kohlen. In diesem Falle führt die Anwesenheit von Salzsäuredämpfen zur direkten Bildung von Salmiaknebeln, welche selbst in der Hitze sehr beständig sind.

Sämtliche bei der Kühlung anfallenden Kondensate fließen zunächst einer Scheidegrube zu, in welcher durch Absitzenlassen in der Ruhe auf Grund der verschiedenen Dichteverhältnisse eine Trennung von Teer und Gaswasser erfolgt. Beide Kondensate werden hierauf in getrennten Gruben aufgefangen und von hier aus zwecks weiterer Verarbeitung schließlich in Hochbehälter übergepumpt. Die Teer- und Ammoniakwassergruben sind ausreichend zu bemessen, um Schwankungen zwischen Erzeugung, Verarbeitung und Verkauf weitgehend ausgleichen zu können. Ferner empfiehlt es sich, das schwache Ammoniakwasser für sich aufzufangen und es erst nach weiterer Anreicherung durch Verwendung als Waschwasser der allgemeinen Sammelgrube zuzuführen. Zur Vermeidung unliebsamer Betriebsstörungen bei der Aufarbeitung des Gaswassers in den Abtreibeinrichtungen ist es

<sup>1)</sup> Gas- und Wasserfach 68 (1925), S. 651 ff.

unbedingt notwendig, daß die teerigen Bestandteile möglichst vollkommen aus dem Rohgaswasser abgeschieden werden.

Auf dem Wege der Kühlung erfolgt, wie schon erwähnt, nur eine teilweise Entfernung des Ammoniaks aus dem Rohgas. Die restliche Menge an Ammoniak, welche im bereits gekühlten Gas noch vorhanden ist, wird im Gaswerksbetrieb schließlich durch Waschen des Gases mit Wasser nahezu vollständig herausgenommen. Man erhält dabei unter normalen Verhältnissen ein Waschwasser mit einem Ammoniakgehalt von etwa 2 bis 3%. Im allgemeinen wird dieses sog. Starkwasser vor seiner Weiterverarbeitung mit dem in den verschiedenen Kühlsystemen anfallenden, teils schwachen, teils starken Gaswasser in einer Sammelgrube vereinigt.

Das gewöhnlich als Rohgaswasser bezeichnete Ammoniakwasser ist demnach ein Gemisch von Kondens- und Waschwasser und bildet in dieser Form das Rohprodukt für die Gewinnung des Ammoniaks.

#### b) Zusammensetzung des Rohgaswassers.

Das Gaswasser ist eine gelbgefärbte Flüssigkeit, welche einen charakteristischen Geruch nach Schwefelammonium und teerigen Bestandteilen aufweist, und deren Dichteverhältnis stets über 1,00 beträgt. Es ist im wesentlichen als eine Auflösung von Ammoniaksalzen aufzufassen, deren Hauptanteil auf die Verbindungen des Kohlendioxyds und des Schwefelwasserstoffs entfällt (meist 80 bis 90% vom gesamten Gehalt). Außerdem enthält das rohe Gaswasser — wenn auch nur in untergeordneten Mengen — Ammoniumchlorid, -sulfat und -thiosulfat neben den Ammoniakverbindungen der Cyan-, Ferrocyan- sowie Rhodanwasserstoffsäure. Nach Art der gelösten Salze unterscheidet man grundsätzlich solche Verbindungen, welche sich in der Wärme unter Ammoniakabspaltung leicht zersetzen und bei der Siedetemperatur des Wassers entweichen, während andere Verbindungen wiederum sehr beständig sind. Letztere lassen sich erst auf Zusatz eines stärker alkalisch wirkenden und weniger flüchtigen Stoffes als das Ammoniak in der Wärme zersetzen. Freies Ammoniak liegt nicht vor, da das Rohgas an chemisch äquivalenten Mengen stets mehr Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd als Ammoniak enthält. Beim Rohgaswasser unterscheidet man in der Hauptsache folgende Verbindungen:

##### 1. Flüchtige Ammoniakverbindungen

(sog. freies oder halbgebundenes Ammoniak):

Ammoniumkarbonat  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,

(saures, halbsaures und neutrales Salz),

Ammoniumsulfid  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,

Ammoniumsulfhydrat  $\text{NH}_4\text{SH}$ ,

Ammoniumcyanid  $\text{NH}_4\text{CN}$ .

## 2. Nichtflüchtige Ammoniakverbindungen

(sog. fixes oder gebundenes Ammoniak):

Ammoniumsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,

Ammoniumsulfid  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,

Ammoniumthiosulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,

Thiokohlensäures Ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$ ,

Ammoniumchlorid  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,

Ammoniumrhodanid  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ,

Ammoniumferrocyanid  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

(Außerdem enthält das Gaswasser neben Spuren von Teer stets noch in geringen Mengen eine Reihe organischer Verbindungen wie Pyridin und Homologe, Phenol, Benzol, Naphthalin u. a. Bei seiner Verarbeitung auf reine Ammoniakverbindungen hat man auf diese Stoffe besonders zu achten, da diese zu mancherlei Verunreinigungen der gewonnenen Erzeugnisse führen können. An der Luft dunkelt das rohe Ammoniakwasser nach und trübt sich infolge Oxydation der vorhandenen Schwefelverbindungen<sup>1)</sup>. Unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs nimmt beim längeren Lagern der Gehalt des Gaswassers an schwer zersetzlichen Salzen zu; demzufolge verschiebt sich auch das Verhältnis von flüchtigem zu fixem Ammoniak.

Die Zusammensetzung der Gaswässer hängt von der Betriebsweise und der Beschaffenheit der entgasten Kohle ab.

Gerlach<sup>2)</sup> gibt für Kohlen verschiedener Herkunft folgende Zusammenstellung von Analysen roher Gewässer:

Zahlentafel 2.  
Gehalt von 1 Liter Gaswasser in g.

Herkunft der Kohle	Ruhr	Saar		Zwickau	
		1	2	1	2
Gesamt-Ammoniak . . . . .	18,12	15,23	3,47	12,09	9,40
Ammoniaksalze im ganzen . . . . .	51,89	43,23	9,51	37,94	29,40
Ammoniumkarbonat . . . . .	33,12	} 33,76	} 5,86	4,56	7,68
Ammoniumbikarbonat . . . . .	2,45			1,05	1,47
Ammoniumsulfid . . . . .	6,22	3,47	1,43	0,34	0,65
Ammoniumthiosulfat . . . . .	5,03	2,07	0,30	1,04	1,63
Ammoniumsulfat . . . . .	1,32	} 4,92	} 1,93	0,46	0,86
Ammoniumchlorid . . . . .	3,75			30,50	17,12

Nach Strache<sup>3)</sup> schwankt die Zusammensetzung des rohen Gaswassers innerhalb nachstehender Grenzen:

Gesamt-Ammoniak 3—18 g/l

Ammoniaksalze 8—52 »

<sup>1)</sup> Journal für Gasbeleuchtung 63 (1920), S. 236.

<sup>2)</sup> Lunge-Köhler, Ammoniak, 5. Aufl. Braunschweig 1912, S. 183.

<sup>3)</sup> H. Strache, Gasbeleuchtung und Gasindustrie, Braunschweig 1913, S. 548.

flüchtige Salze:

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	} 0,3— 7 g/l
$(\text{NH}_4)\text{SH}$	
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	4,0—34 »
$(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$	1,0— 3 »

nicht flüchtige Salze:

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,3—1,7 g/l
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	} 0,4—1,4 »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	
$(\text{NH}_4)\text{Cl}$	bis 30 »

Außerdem in geringen Mengen  $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$  und  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Der Ammoniakgehalt von Rohgaswasser aus Gaswerken liegt im allgemeinen zwischen 1,5 und 2,5%. Im Kokereibetrieb rechnet man, sofern das Ammoniak auf indirektem Wege abgeschieden wird, mit einem Ammoniakgehalt von nur 0,8%. Dieser verhältnismäßig geringe Prozentsatz rührt daher, daß infolge der Verarbeitung sehr feuchter Kohlen bei der Kühlung des Gases große Mengen an wässrigem Kondensat anfallen<sup>1)</sup>. Hinsichtlich ihres Gesamtammoniakgehaltes, wie auch in ihrem Verhältnis von freiem zu gebundenem Ammoniak sind je nach Art des Betriebes die einzelnen Gaswässer sehr verschieden (s. Zahlentafel 3). Dies gilt in gleicher Weise auch für den mengenmäßigen Anfall an Kondens- und Waschwasser.

Zahlentafel 3<sup>2)</sup>.

Zusammensetzung von Gaswässern.

Gewinnungsbetrieb	Ammoniak in g/l		
	flüchtig	gebunden	insgesamt
1. Kokerei . . . . .	6,90	1,04	7,94
2. » . . . . .	8,00	0,62	8,62
3. » . . . . .	8,60	0,26	8,86
4. » . . . . .	10,40	0,884	11,284
5. » . . . . .	6,50	3,09	9,59
6. » . . . . .	6,02	3,00	9,02
7. » . . . . .	18,36	1,87	20,23
8. « . . . . .	26,85	0,94	27,79
Gaswerke			
9. Horizontalretortenöfen	2,21	32,47	34,68
10. Schrägretortenöfen . .	5,23	20,31	25,54
11. Vertikalretortenöfen .	4,32	13,28	17,60

Die unter Nr. 1 bis 4 angeführten Werte entstammen Kokereien mit reinem Kondensations- und Waschbetrieb; bei Nr. 5 und 6 sowie 7 und 8 handelt es sich um Nebenproduktanlagen, welche nach dem direkten bzw. halbdirekten Verfahren arbeiten.

Die folgenden Zahlentafeln (4 und 5) zeigen den unterschiedlichen Ammoniakgehalt der an verschiedenen Stellen der Apparatanlage eines Gaswerksbetriebs entnommenen Ammoniakwasserproben.

<sup>1)</sup> Vgl. Gas- und Wasserfach 65 (1922), S. 17.

<sup>2)</sup> Teer und Bitumen 26 (1928), S. 313.

Zahlentafel 4<sup>1)</sup>.

Zusammensetzung von Kondens- und Washwässern.

Entnahmestelle	Freies NH <sub>3</sub> %	Gebund. NH <sub>3</sub> %	Gesamt- NH <sub>3</sub> %	Dichte- verhältnis (20°)
1. Vorlage mit Ammoniakwasserberieselung	0,28	0,32	0,60	1,005
2. Teersenke (vor Großbraumkühler)	0,39	0,21	0,60	1,005
3. Großbraumkühler	0,38	0,09	0,47	1,003
4. Ringluftkühler	0,55	0,08	0,63	1,004
5. Reutterkühler	1,18	0,03	1,21	1,012
6. Gaskühler (hinter Gassauger)	4,37	0,14	4,51	1,042
7. Ammoniakwascher (Klarwascher)	1,38	0,04	1,42	1,007
8. Sammelgrube	1,17	0,23	1,40	1,012

Zahlentafel 5<sup>2)</sup>.

Entnahmestelle	Freies NH <sub>3</sub> %	Gebundenes NH <sub>3</sub> %	Gesamt-NH <sub>3</sub> %
1. Schrägkammeröfen.			
Vorlage (berieselt)	0,51	0,38	0,89
Reutterkühler	2,25	0,53	2,78
Sammelgrube, Hochbehälter.	0,78	0,33	1,11
Ablauf Wascher 1 (NH <sub>3</sub> -Wascher)	1,43	0,36	1,79
Ablauf Wascher 2 (Klarwascher)	0,26	0,00	0,26
2. Vertikal- und Horizontalöfen.			
Vorlage Vertikalöfen	0,16	2,06	2,22
Vorlage Horizontalöfen	0,18	1,23	1,41
Reutterkühler	1,61	0,64	2,25
Sammelgrube, Hochbehälter.	1,18	0,60	1,78
Ablauf Wascher 1 u. 2	1,24	0,58	1,82
3. Horizontalöfen.			
Vorlage	0,01	3,46	3,47
Raumkühler	3,25	0,02	3,27
Sammelgrube, Hochbehälter.	0,92	0,30	1,22
Ablauf Wascher 1	0,75	0,21	0,96
Ablauf Wascher 2	0,20	0,03	0,23

In Anbetracht der verhältnismäßig hohen Gastemperaturen überwiegt normalerweise das gebundene Ammoniak in dem bereits in der Vorlage ausgeschiedenen Gaswasser. Anders liegen die Verhältnisse bei Berieselung der Vorlage. In diesem Falle steigt infolge Herabsetzung der Temperatur der Gehalt an freiem Ammoniak unter gleichzeitiger Verdünnung des Kondensats. Das in den Kühlern und Washern anfallende Ammoniakwasser enthält dagegen mehr freies, d. h. halb-

<sup>1)</sup> Nach Untersuchungen des Gaswerks Stuttgart.

<sup>2)</sup> Gas- und Wasserfach 66 (1923), S. 97.

gebundenes Ammoniak. Je nach Art des Brennstoffs und der Entgasung sind im Rohgaswasser 10 bis 50% des Gesamtammoniaks in fixer Form enthalten; unter normalen Bedingungen kann mit 12 bis 15% gerechnet werden. Handelt es sich um die Verarbeitung rein sächsischer Kohle, so kann infolge des hohen Chloridgehaltes dieses Brennstoffs der Anteil an fixem Ammoniak im Gaswasser sogar bis zu 70% betragen<sup>1)</sup>. Wird der Cyanwasserstoff bereits vor der Ammoniakwäsche in einer besonderen Waschanlage herausgenommen, so wirkt sich dies auf die Zusammensetzung des Ammoniakwassers insofern aus, als die Cyanwasserstoffaufnahme gleichzeitig mit einer merklichen Absorption von Ammoniak und Schwefelwasserstoff verbunden ist.

## 2. Die Ammoniakwäsche.

Von dem gesamten, im rohen Steinkohlengas vorhandenen Ammoniak bleibt nach der Kühlung stets noch ein erheblicher Anteil im Gas zurück. Abgesehen davon, daß das Ammoniak an sich ein sehr wertvolles Nebenprodukt darstellt, muß dieser Gasbestandteil mit Rücksicht auf seine schädlichen Einflüsse auf Apparate, Rohrleitungen und Gasmesser möglichst weitgehend entfernt werden. In Verbindung mit Sauerstoff wirkt das Ammoniak bei Gegenwart von Feuchtigkeit sehr aggressiv auf bestimmte Metalle ein. Mit Ausnahme von Gußeisen und Blei greift es hauptsächlich Schmiedeeisen, sowie Kupfer und dessen Legierungen stark an. Gelegentlich wird die korrodierende Eigenschaft durch die gleichzeitige Anwesenheit von Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff noch verstärkt.

Hinzu kommt, daß sich bei der Verbrennung des Ammoniaks Stickoxyde bilden, welche ebenfalls Metalle angreifen und auch in hygienischer Hinsicht schädlich sind. Der Gehalt an Ammoniak in gut gereinigtem Stadtgas soll im allgemeinen den Betrag von 0,5 g pro 100 m<sup>3</sup> Gas nicht überschreiten. Das im bereits gekühlten Rohgas noch enthaltene Ammoniak wird auf Gaswerken fast ausnahmslos durch Waschen mit Wasser abgeschieden. Man macht hierbei von der Tatsache Gebrauch, daß das Wasser gegenüber dem gasförmigen Ammoniak ein außerordentlich hohes Lösungsvermögen besitzt. Bei dem Waschvorgang werden durch chemische Bindung des Ammoniaks mit Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff diese Gasbestandteile bis zu einem gewissen Betrage mitentfernt. Im Gegensatz zu den Gaswerken wird im Nebenproduktenbetrieb der Kokereien das Ammoniak in weitgehendem Maße unmittelbar durch Waschen mit Säure aus dem Gase herausgenommen.

Neben der üblichen Wasser- bzw. Säurewäsche hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Absorption des Ammoniaks mit Lösungen von

<sup>1)</sup> Brennstoff-Chemie 2 (1921), S. 296.

Kalziumsalzen, mit Aufschlämmungen von Gips oder mit trockenem, auf Horden ausgebreitetem Superphosphat vorzunehmen. Alle zu diesem Zweck in Vorschlag gebrachten Verfahren haben jedoch keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung des Ammoniaks besteht darin, daß man das Gas sehr weit herunterkühlt. Hierbei nimmt der im Gas vorhandene Wasserdampf bei seiner Kondensation das Ammoniak auf und bringt es auf diese Weise zur Ausscheidung.

Nach diesem Prinzip arbeitet das Tiefkühlverfahren von Lenze<sup>1)</sup>, welches im Hinblick auf die Gasreinigung und insbesondere auf die Ammoniakwäsche einen bedeutenden Fortschritt darstellt. Bei diesem wird das Gas nach erfolgter Vorkühlung und Teerabscheidung mit umlaufendem, auf etwa — 5° bis 0° gekühltem Gaswasser gewaschen. Für die Kälteerzeugung selbst findet konzentriertes Ammoniakwasser Verwendung. In dem Tiefkühler, welcher als Regenkühler ohne Einbauten ausgebildet ist, läßt sich bei den niederen Temperaturen die Konzentration des Ammoniaks bis auf 12% treiben. Da hierbei nicht alles Ammoniak aus dem Gase ausgewaschen wird, muß noch ein zweiter Regenkühler oder ein gewöhnlicher Standardwascher mit Frischwasserzufluß dahintergeschaltet werden. Durch Vereinigung der in beiden Wäschern anfallenden Lösungen erhält man schließlich ein Gaswasser mit 4 bis 6% Ammoniakgehalt. Letzteres ist somit etwa doppelt so stark wie das unter normalen Temperaturverhältnissen gewonnene Ammoniakwasser und dementsprechend seiner Menge nach auch wesentlich geringer. So werden beispielsweise auf dem Gaswerk in Linz, in dem nach diesem Verfahren gearbeitet wird, bei einer Gaserzeugung von 5 Millionen m<sup>3</sup> im Jahr gegenüber früher 485 m<sup>3</sup> Gaswasser weniger erhalten. Die höhere Anreicherung des Ammoniakwassers hat den besonderen Vorteil, daß man für die weitere Verarbeitung beim Abtreibeverfahren erheblich weniger Dampf benötigt, wodurch wesentlich an Unkosten gespart wird. Außerdem besitzt das aussichtsreiche Verfahren der Tiefkühlung den Vorzug, daß Teer, Naphthalin und Schmutzstoffe sehr vollständig ausgewaschen werden und auch eine teilweise Trocknung des Gases erreicht wird.

Für die Auswaschung des Ammoniaks mit Wasser kommen in der Gastechnik die verschiedensten Einrichtungen zur Anwendung. Ihre Wirkungsweise beruht ausschließlich darauf, sowohl das Gas, wie auch die Waschflüssigkeit in möglichst feiner Verteilung zur gegenseitigen Einwirkung zu bringen. Dabei läßt sich das Ammoniak im Waschwasser so weit konzentrieren, daß der Teildruck des im Gas vorhandenen Ammoniaks mit der Dampfspannung des Ammoniaks aus der Waschlösung im Gleichgewicht steht. Bekanntlich wird der Teildruck von wässrigen

<sup>1)</sup> Gas- und Wasserfach 69 (1926), S. 689; 73 (1930), S. 1102; 74 (1931), S. 1169.

Lösungen flüchtiger Stoffe in Torr oder auch in g je 1 bzw. 100 m<sup>3</sup> Gas ausgedrückt. Entspricht beispielsweise die Ammoniakspannung eines Gaswassers mit einem Gesamtammoniakgehalt von 1,79% einer Menge von 86 g NH<sub>3</sub>/100 m<sup>3</sup> Gas, so nimmt reines Gas in Berührung mit diesem Gaswasser Ammoniak bis zu dem genannten Betrage auf. Umgekehrt kann mit einem Gaswasser obiger Beschaffenheit ammoniakhaltiges Gas nur bis auf einen Gehalt von 86 g/100 m<sup>3</sup> ausgewaschen werden. In der Praxis arbeitet man durchweg so, daß man das Rohgas im Gegenstrom zuerst mit der bereits ammoniakhaltigen Waschflüssigkeit in Berührung bringt, um eine möglichst hohe Ammoniakanreicherung zu erzielen, während das reine Gaswasser die letzten Spuren von Ammoniak aus dem Gas herausnimmt. Handelt es sich um eine Anlage mit mehreren hintereinander geschalteten Waschern, so wird stets der dem Gaseingang am nächsten liegende Wascher mit dem im nachgeschalteten Wascher gewonnenen, bereits ammoniakhaltigen Wasser berieselt und das reine, ammoniakfreie Wasser auf den an letzter Stelle stehenden Wascher aufgegeben. Bei dieser Art des Waschbetriebs wird die höchste Anreicherung bei geringstem Verbrauch an Gaswasser erzielt. Mit der Anreicherung des Ammoniakwassers darf man nicht zu weit gehen, da bei höheren Temperaturen die Gefahr besteht, daß der Dampfdruck des Ammoniaks die jeweilige Sättigungsgrenze übersteigt, wodurch sogar unter Umständen wieder Ammoniak an das Gas abgegeben wird. Es ist hierbei zu beachten, daß das Ammoniak selbst in einprozentiger Lösung und unter normalen Temperaturverhältnissen noch einen erheblichen Dampfdruck besitzt. Da die Löslichkeit von Ammoniak im Gaswasser mit steigender Temperatur ziemlich rasch abnimmt, hat die Auswaschung bei möglichst niedriger Temperatur zu erfolgen.

In diesem Zusammenhang wird auf eine Arbeit von Hollings und Silver<sup>1)</sup> verwiesen, welche sich eingehend mit dem Problem der Gaswäsche und seinen theoretischen Grundlagen für die verschiedensten Ammoniakwascherbauformen eingehend beschäftigt haben. Der mengenmäßige Anfall an Gaswasser ist von wesentlichem Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit der Ammoniakgewinnungsanlage. Zur Aufarbeitung des Ammoniakwassers ist für eine gleichbleibende Menge praktisch mit gleichem Dampfverbrauch zu rechnen, wobei es im großen und ganzen gleichgültig ist, ob das Gaswasser eine mehr oder weniger hohe Ammoniakanreicherung aufweist. Als Waschflüssigkeit verwendet man am besten klares, weiches Wasser ohne mineralische und erdige Bestandteile. Das Wasser soll möglichst weich (kalk- und gipsfrei) sein, damit das im Gas in reichlicher Menge enthaltene Kohlendioxyd keine Ablagerungen von kohlensaurem Kalk in den Zwischenräumen der Waschelemente verursacht, da dies leicht zu unerwünschten Druck-

<sup>1)</sup> Gas Journal 205 (1934), S. 307 und 372.

steigerungen führen kann. Derartige Kalkablagerungen bei hartem Wasser lassen sich in sehr einfacher und vollkommener Weise dadurch beseitigen, daß man das Wasser vor seiner Verwendung mit wenigen Prozenten Ammoniakwasser enthärtet und in geeigneter Weise von dem entstandenen Kalkniederschlag befreit<sup>1)</sup>.

### 3. Gebräuchliche Ammoniakwascherbauarten.

#### a) Hordenwascher.

Die einfachsten Einrichtungen für die Auswaschung des Ammoniaks aus dem Gase stellen die Skrubber oder Berieselungswascher dar (s. Abb. 2). Diese sind in der Regel stehende, schmiedeeiserne Waschtürme mit rundem oder viereckigem Querschnitt, welche mit Horden ausgefüllt sind und für größere Gasmengen zum Teil recht bedeutende Abmessungen besitzen (2 bis 3 m Durchmesser und 15 bis 40 m Höhe). Die Berieselungsflächen werden gewöhnlich durch übereinander geschichtete Einlagen aus Holz gebildet, wobei die einzelnen aus Latten und Stäben zusammengesetzten Lagen rechtwinklig gegeneinander versetzt sind. Die Waschung erfolgt zweckmäßigerweise nach dem Gegenstromprinzip, d. h. ungereinigtes Gas und frisches Wasser werden in der entgegengesetzten Richtung in den Wascher eingeführt, so daß stets das am weitesten gereinigte Gas mit dem frischesten Wasser zusammentrifft. Durch die Hordeneinlagen ändern sowohl die Waschflüssigkeit wie auch das von unten nach oben durch den Wascher geführte Gas fortwährend ihre Strömungsrichtung. Hierdurch wird eine sehr innige Berührung von Gas und Waschwasser erzielt. Gleichzeitig bieten die Einlagen dem Gas eine große, benetzte Oberfläche dar. Die bekannteste Ausführungsform derartiger Waschelemente aus Holz ist die sog. Zschocke-Horde der Zschocke-Werke Kaiserslautern. In den letzten Jahren sind vielfach die Intos-Metallhorden der Fa. Dr. C. Otto & Co. Bochum in Gebrauch gekommen, welche aus Streckmetallstreifen zusammengesetzt sind und durch ihre besondere Konstruktion eine sehr intensive Waschwirkung gewährleisten. An Stelle von Hordeneinlagen lassen sich außer Koks und Holzwolle vor allem auch Raschig-Ringe mit Vorteil als Füllmaterial verwenden. Letztere bieten beispielsweise bei kleinstem Widerstand je 1 m<sup>3</sup> Rauminhalt eine nutzbare Waschfläche von 150 bis 220 m<sup>2</sup>.

In der Zuführung des Waschwassers sind am oberen Ende des Waschers besondere Berieselungsvorrichtungen angebracht, durch welche eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Waschmittels über den ganzen Querschnitt der Waschfüllung erreicht werden soll. Zur Berieselung dienen sowohl selbsttätig wirkende Kippgefäße, wie auch festeingebaute Streudüsen oder sternförmig angeordnete Flüssigkeits-

<sup>1)</sup> Gas- und Wasserfach 64 (1921), S. 102.

verteiler. Die Kippgefäße haben den Vorteil, daß durch 'den' in regelmäßigen Zwischenräumen stoßweise stattfindenden Wasserzufluß Ablagerungen an den Waschelementen vermieden werden. Neuerdings

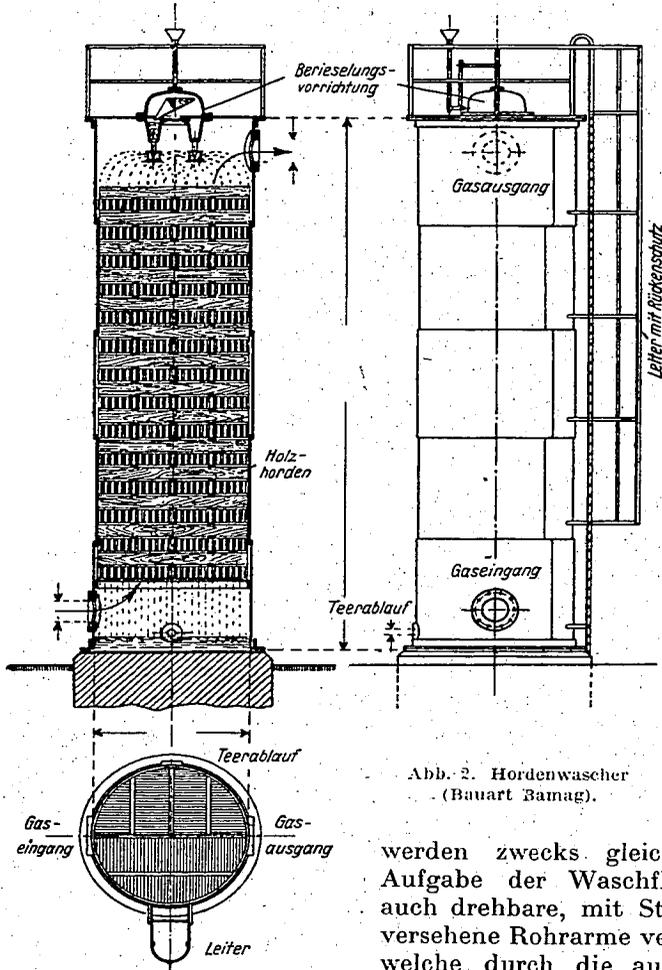


Abb. 2. Hordenwäscher  
(Bauart Bamag).

werden zwecks gleichmäßiger Aufgabe der Waschflüssigkeit auch drehbare, mit Streudüsen versehene Rohrarme verwendet, welche durch die austretende Flüssigkeit nach Art des Segner-

schen Wasserrades in ständige Drehbewegung versetzt werden. Eine Neuerung für die Ammoniakwäscher auf Kokereien stellt der freihängende Berieselungsboden (System Eming) dar<sup>1)</sup>. Der an Ketten ver-

<sup>1)</sup> Brennstoff-Chemie 15 (1934), S. 198.

stellbare Boden ist derart aufgehängt, daß er bei auftretenden Verlagerungen durch Bergbauschäden oder Bodenbewegungen die Bewegung mitmacht und seine einmal eingestellte, waagerechte Lage beibehält, so daß dauernd eine einwandfreie Berieselung stattfindet.

Zur Erzielung einer vollständigen Ammoniakabsorption sind im praktischen Betrieb gewöhnlich zwei oder drei Skrubber in stufenweiser Anordnung hintereinandergeschaltet. In dem Bestreben, die Wirksamkeit derartiger Waschergruppen in einem einzigen Wascher zusammenzufassen, wurden in den letzten Jahren verschiedentlich neuartige Waschertypen geschaffen, die eine intensive Auswaschung bei geringstmöglicher Anwendung von Waschflüssigkeit erlauben. Eine derartige Wascherkonstruktion stellt der Turmwascher der Bamag-Meguïn A.G. Berlin dar. Dieser Wascher besteht aus einem zylindrischen Gehäuse, das durch waagerechte Roste in mehrere Geschosse unterteilt ist, welche mit Washkörpern (Koks, Raschigringen oder ähnlichen Füllkörpern) gefüllt sind. In den einzelnen Geschossen findet durch sternförmig angeordnete Brausen infolge der stoßweisen, von einer besonderen selbsttätig wirkenden Steuervorrichtung geregelten Überflutung eine sehr vollkommene Benetzung der Füllstoffe statt. Neben dem Wascher sind säulenartig übereinander Gefäße angeordnet, von denen jedes einem Geschöß zugeordnet ist. Das aus einem solchen abfließende Waschmittel wird jeweils in das zugehörige Sammelgefäß geleitet, aus dem es in bestimmten Zeitabständen wieder der Berieselungsvorrichtung zugeführt wird. Die Unterteilung des Waschers in mehrere Abteile ermöglicht somit eine stufenweise Auswaschung nach dem Grundsatz des Gegenstromes. Durch einen besonderen Einlauf auf der Decke des Waschers wird dauernd eine kleine Menge frische Waschflüssigkeit zugeführt, so daß in jedem Geschöß ein entsprechender Überschuß entsteht, der als angereichertes oder gesättigtes Ammoniakwasser durch einen an den Wascherboden angeschlossenen Siphon dauernd abläuft.

Von ähnlicher Bauart ist auch der von Dr. Otto u. Co. entwickelte Intos-Wascher<sup>1)</sup>, welcher ebenfalls durch Böden *a* in einzelne Abteile 1 bis 6 getrennt ist, wovon jedes gewissermaßen einen Wascher für sich darstellt (s. Abb. 3). Als Wascheinlagen dienen die bereits erwähnten, aus Streckmetallstreifen zusammengesetzten Intos-Horden. Jeder Boden ist mit einem Überlauf versehen, durch den die Waschflüssigkeit von einem Wascherabteil in das darunter befindliche gelangt. Die Überlaufrohre jedes Wascherabteils sind mit je einer kleineren, durch Elektromotor angetriebenen Kreiselpumpe *c* verbunden, welche die Waschflüssigkeit im stetigen Kreislauf der Berieselungseinrichtung zuführt. In jedem Boden ist in der Mitte der Gasdurchgang eingebaut, der zur besseren Verteilung des Gases mit einer Haube über-

<sup>1)</sup> Feuerungstechnik 25 (1937), S. 237.

deckt ist. Eine geringe Menge frischer Waschflüssigkeit fließt dauernd bei *d* dem Abteil 1 zu. Entsprechend dieser Zugabe fließt der Überschuß an Waschflüssigkeit durch den Überlauf in das folgende Abteil, wo sich der gleiche Vorgang wiederholt, bis von dem Boden des untersten Abteils der dem Zulauf bei *d* entsprechende Überschuß der angereicherten Flüssigkeit durch einen Tauchabschluß abgeführt wird.

Vielfach werden zur Auswaschung des Ammoniaks die normalen Reutter-Kühler benutzt, indem man die horizontal angeordneten, von Kühlwasser durchströmten Rohre von oben her mit schwachem Gaswasser oder Frischwasser berieselt.

Die Hordenwascher mit festem Einbau finden namentlich im Koke-reibetrieb Verwendung. Grundsätzlich hiervon verschieden sind die Ammoniakwascher, welche mit bewegten Waschflächen arbeiten. Je nach Konstruktion und Anordnung der Waschelemente unterscheidet man hierbei sog. Standard-, Bürsten-, sowie Schleuder- oder Zentrifugalwascher.

#### b) Standardwascher.

Die Standardwascher werden namentlich im Gaswerksbetrieb schon seit Jahrzehnten zur Ammoniakwäsche benutzt. Einen neuzeitlichen Wascher dieser Bauart zeigt Abb. 4. Der liegend angeordnete Waschapparat besteht aus einem aus Einzelringen zusammengesetzten Gußeisenzyylinder *a* von 1,8 bis 2 m lichter Weite. Durch senkrecht

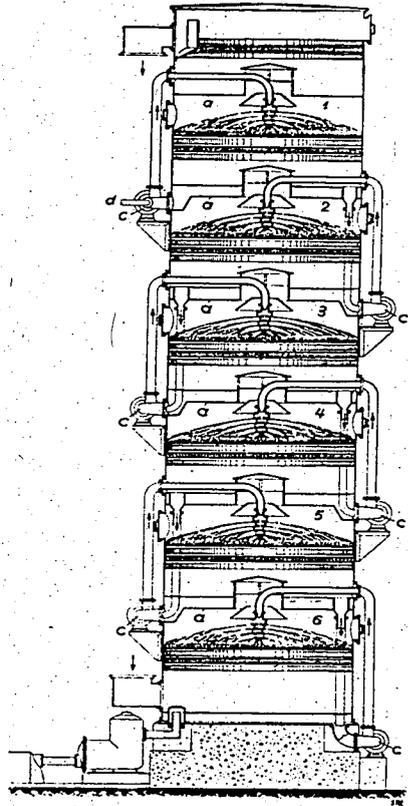


Abb. 3. Intos-Wascher (Bauart Otto).

eingebaute Blechplatten *f* ist er in eine Anzahl Kammern unterteilt, welche durch besondere, in den Platten angeordnete Öffnungen miteinander in Verbindung stehen. Innerhalb der einzelnen Kammern rotieren segmentartige Holzplattenpakete *e*, welche als Wascheinlage dienen. Auf einer durchgehenden, von einem Ende durch das Schneckenvorgelege *c* angetriebenen Welle *b* sind Gußringe *d* aufgekeilt, an denen die Holzplattenpakete befestigt sind. Das Gas tritt an einem Kopfende des Waschers ein und wird durch die Anordnung der Durchgänge in den

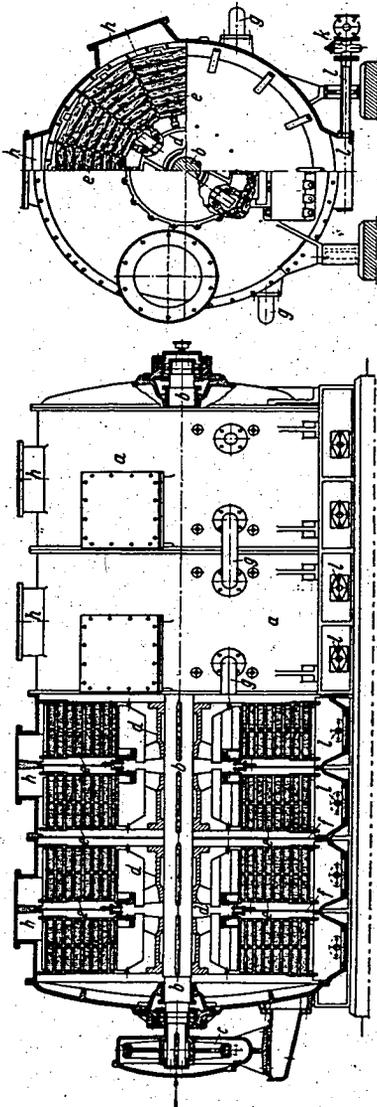


Abb. 4. Neuzelllicher Standardwascher.

Trennwänden so geführt, daß es in jeder Kammer die rotierenden Pakete von innen nach außen in Richtung der Peripherie durchstreicht. Das Wasser wird auf der dem Gas- ein- gang entgegengesetzten Seite ein- geführt und fließt durch die außen angebauten Doppelkrümmer *g* von Kammer zu Kammer dem Gasstrom entgegen. Das mit Ammoniak ange- reicherte Wasser läuft schließlich am Gaseintritt über eine Tauchung ab. Infolge der rotierenden Bewegung werden die Wascheinlagen einge- taucht, mit Wasser benetzt und im oberen Teil der Kammer mit dem durchströmenden Gas in Berührung gebracht. Beim nachfolgenden Ein- tauchen wird das ammoniakhaltige Wasser wieder von der im unteren Teil des Waschers befindlichen Wasch- flüssigkeit abgespült. Durch Anwen- dung des Gegenstromprinzips befin- det sich in jeder Kammer Wasser mit einem nach dem Gaseingang zu steigenden Ammoniakgehalt. Der Zulauf des Washwassers ist verschie- den einstellbar, so daß das Gas auf einen gewünschten Endammoniak- gehalt eingestellt werden kann. Durchschnittlich soll dieser zwischen 3 und 5 g Ammoniak je 100 m<sup>3</sup> Gas liegen. Unter diesen Betrag wird man im allgemeinen nicht gehen dürfen, da bei Anwendung von zu reichlich bemessenen Washwasser- mengen eine zu große Verdünnung des anfallenden Ammoniakwassers eintreten würde. Zum Zwecke der

Reinigung ist das Waschergehäuse mit zahlreichen Mannlöchern *h* versehen; außerdem sind zur vollkommenen Entleerung für jede Kammer an der tiefsten Stelle Abzapföffnungen *l* vorgesehen, welche mit einem Hahn *k* verschlossen sind. Der Wascher macht in 3 bis 4 min eine Umdrehung.

Zu den rotierenden Gaswaschern gehören noch eine Reihe anderer Wascher, welche sich lediglich durch die Art der verwendeten Wascheinlagen unterscheiden. So stellt beispielsweise der Bürstenwascher System Holmes gegenüber dem normalen Standardwascher eine gewisse Verbesserung dar, da ersterer bei gleichen Abmessungen durch Verwendung von Piassavabürsten größere Waschflächen besitzt und damit eine wirksamere Auswaschung ermöglicht. Beim Gaswascher System Zschocke dienen als Waschelemente kleine, durchlochte Holzkugeln. Diese befinden sich in einer der Kammerzahl entsprechenden Anzahl zylindrischer Trommeln, welche mit ihrem unteren Teil in die Waschflüssigkeit tauchen. Ein besonderer Vorzug des Kugelwaschers ist der leichte und bequeme Ein- und Ausbau des Füllmaterials. An Stelle von Holzkugeln lassen sich auch ohne weiteres Raschigringe als Wascheinlage verwenden<sup>1)</sup>.

Eine von den normalen Standardwaschern abweichende Bauart weist der E.-H.-B.-Spritzwascher<sup>2)</sup> auf, welcher eine besonders wirksame Waschung des Gases erlaubt. In die einzelnen Washkammern ragen mehrere Düsen nach innen, durch welche die Waschflüssigkeit mittels Pumpen eingespritzt wird, wobei die kegelförmigen Bündel des zerstäubten Waschwassers die Kammern in allen Richtungen durchkreuzen und so eine intensive Benetzung des Gases bewirken.

### c) Schleuderwascher.

Eine weitere Gruppe von Ammoniakwaschern bilden die sog. Schleuder- oder Zentrifugalwascher. Ursprünglich wurden diese Großleistungs- und Intensivwascher in erster Linie für die Entstaubung der Hochofengase verwendet, haben aber auch im Laufe der Zeit für die Zwecke der Ammoniak-, Naphthalin- und Benzolwäsche Eingang gefunden. Sie bestehen aus einem senkrecht angeordneten, zylindrischen Gehäuse mit mehreren Kammern, in welchen mit Hilfe von rasch umlaufenden Schaufelrädern oder trichterförmigen Blechzylindern (80 bis 100 Umdr./min) die von Stufe zu Stufe fließende Waschflüssigkeit in den Gasraum abgeschleudert und zerstäubt wird. Der ganze Raum wird dadurch mit feinsten Flüssigkeitströpfchen angefüllt, mit denen das entgegenströmende Gas in innige Berührung kommt. Der Antrieb

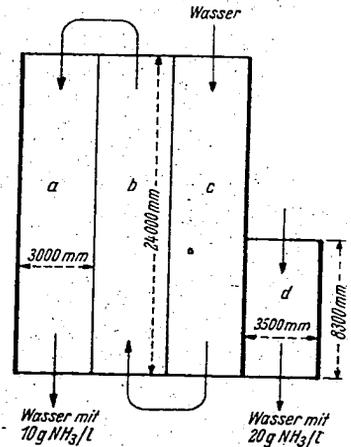


Abb. 5. Horden- und Feldwaschanlage gleicher Leistung in maßstäblichem Vergleich.

<sup>1)</sup> Gas- und Wasserfach 68 (1925), S. 438.

<sup>2)</sup> Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 798.

erfolgt von einem Elektromotor aus über eine durch den ganzen Wascher hindurchgehende, oben und unten gelagerte Welle. Die Vorteile derartiger Wascherkonstruktionen liegen in ihrer außerordentlich hohen Leistungsfähigkeit, ihrem hohen Wirkungsgrad der Auswaschung und dem geringen Platzbedarf. Außerdem haben die Schleuderwascher nur einen geringen Druckverlust; auch ist der Kraftbedarf für den Antrieb verhältnismäßig niedrig. Neben dem Schleuderwascher »System Bamag« ist hier vor allem der sog. Fliehkraftwascher von Walter Feld zu nennen, welcher namentlich auf Kokereien Eingang gefunden hat, da er sich besonders für die Bewältigung großer Gasmengen eignet. (Nähere Angaben über die Konstruktion und Wirkungsweise des Feldwaschers finden sich im Abschnitt »Benzolgewinnung«).

Der Wirkungsgrad beim Feld-Wascher ist weit höher als der des Hordenwaschers und ist bei einem Wascher von gegebener Größe abhängig von der Umdrehungszahl der Trichtergruppen<sup>1)</sup>.

Das Größenverhältnis einer Hordenwascheranlage zur Ammoniakabsorption gegenüber einer Feld-Wascheranlage gleicher Leistung läßt die schematische Abb. 5 deutlich erkennen.

Eine Waschanlage von beispielsweise 3 Hordenwaschern (*a*, *b*, *c*) von je 24 m Höhe und 3 m lichter Weite läßt sich durch einen Feldwascher *d* von 8,3 m Höhe bei einem Durchmesser von 3,5 m ersetzen. Hierbei ist zu erwähnen, daß die Ammoniak-anreicherung des Waschwassers bei letzterem doppelt so hoch wie bei den Hordenwaschern sein kann.

Was die Eignung von Schleuderwaschern zur Ammoniak- und Benzolgewinnung und deren Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu den Hordenwäschern betrifft, so sei auf die Ausführungen von A. Thau<sup>2)</sup> und Weittenhiller<sup>3)</sup> hingewiesen.

Zu den Wäschern mit Verneblung der Waschflüssigkeit zählt auch der Ströder-Wascher der A.V.G.<sup>4)</sup>. Dieser besitzt in einem liegend angeordneten Zylindergehäuse zwei parallele Wellen, auf denen Scheiben angeordnet sind, welche entweder in die Flüssigkeit eintauchen oder auch seitlich berieselt werden. Infolge der rotierenden Bewegung wird die Flüssigkeit in den Waschraum hinein zerstäubt, den das zu waschende Gas durchstreicht. Der Wascher hat sich bisher in der Gasindustrie und auf Kokereibetrieben nicht einzuführen vermocht.

Im Gegensatz zu den Schleuderwäschern findet bei dem stehenden Drehwascher von Weindel<sup>5)</sup> (Bauart Martini-Hüneke) keine Versprühung

<sup>1)</sup> Glückauf 68 (1932), S. 313ff.

<sup>2)</sup> Brennstoff-Chemie 11 (1930), S. 455.

<sup>3)</sup> H. Weittenhiller, Technische und wirtschaftliche Eignung von Schleuderwäschern zur Gewinnung von Ammoniak und Benzol auf Kokereien, Wuppertal-Barmen 1932.

<sup>4)</sup> Z. VDI 70 (1926), S. 1091.

<sup>5)</sup> Feuerungstechnik 25 (1937), S. 239.

der Waschflüssigkeit statt. Dieser Wascher ist gekennzeichnet durch den Einbau einer Anzahl abwechselnd ortsfester und mechanisch gedrehter Füllkörperschichten. Als Füllstoffe werden glasierte Tonringe verwendet, welche auf gelochte Blechböden oder auf Roste wahllos aufgeschüttet sind und von oben her mit Waschflüssigkeit berieselt werden. Über jeder feststehenden Ringfüllung ist jeweils eine Ringlage angeordnet, welche nur die halbe Höhe der unteren besitzt. Sie wird von einem gelochten Teller getragen, der in der Mitte auf der durchgehenden, von einem Motor angetriebenen Welle befestigt ist. Die gelochten Teller tauchen am äußeren Rande mit ihrer verlängerten Kante in eine mit der Waschflüssigkeit stets gefüllte ringförmige Eisenrinne, so daß das aufsteigende Gas am Rande nicht hindurchtreten kann und somit gezwungen ist, die drehbaren Füllkörperlagen zu durchströmen. Die Welle des Waschers macht, je nach der Einstellung, 6 bis 20 Umdr./min. Der Drehwascher von Weindel besitzt eine sehr gute Waschwirkung und hat sich im Betrieb bisher wiederholt bewährt.

### C. Die Verarbeitung des Rohgaswassers.

Die Weiterverarbeitung des Gaswassers auf Gaswerken und Kokerien erstreckt sich in der Hauptsache auf die Herstellung marktfähiger Produkte wie schwach- und starkverdichtetes Ammoniakwasser, schwefelsaures Ammoniak sowie technisch und chemisch reinen Salmiakgeist. Daneben spielt namentlich im Nebenproduktenbetrieb der Kokereien auch die Gewinnung von Chlorammonium und Ammoniumbikarbonat eine gewisse Rolle. Die Herstellung von wasserfreiem, verflüssigtem Ammoniak wird dagegen heute in Deutschland von Gaswerken und Kokereien nicht mehr ausgeübt.

Von den verschiedenen Verfahren ist die Gewinnung von Ammoniumsulfat und von konzentriertem Ammoniakwasser bei weitem vorherrschend. Das rohe Gaswasser bildet in der Form, wie es anfällt, kein eigentliches Handelsprodukt. Da sein verhältnismäßig geringer Gehalt an Ammoniak (1 bis 2%) einen Transport auf weitere Entfernungen ausschließt, wird es auf mittleren und größeren Werken aus Gründen seines vorteilhaften Absatzes durchweg an Ort und Stelle direkt auf marktfähige Produkte aufgearbeitet. Bei kleineren, landwirtschaftlich günstig gelegenen Gaswerken kann das Rohgaswasser unmittelbar als Düngemittel verkauft werden<sup>1)</sup>. So ist es mit gutem Erfolg zur Düngung un bebauten Bodens vor der Saat verwendbar, ferner in geeigneter Verdünnung auch zur Wiesendüngung. Infolge seines Gehaltes an pflanzenschädlichen Bestandteilen (Phenole, Pyridinbasen, Rhodanverbindungen) ist dagegen das Gaswasser als Kopfdünger

<sup>1)</sup> Gas- und Wasserfach 73 (1930), S. 230.

unbrauchbar; seine Verwendung für Düngezwecke ist daher nur unter Berücksichtigung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen möglich<sup>1)</sup>.

Ein Vorschlag zur Beseitigung des anfallenden Rohgaswassers geht dahin, es von Sägmehl, Torfmull od. dgl. aufsaugen zu lassen und es hernach durch Verbrennung zu vernichten. Die Verwendung des ammoniakhaltigen Aufsaugemittels für Düngezwecke ist jedoch im allgemeinen der Verbrennung vorzuziehen. Vielfach beschäftigen sich auch kleinere Betriebe mit der Verarbeitung auf konzentriertes Ammoniakwasser, wobei gewöhnlich nur das flüchtige Ammoniak unter Verzicht auf die in gebundener Form vorhandenen Ammoniaksalze gewonnen wird. Diese Art der Ammoniakverwertung hat vor allem für solche Werke eine Bedeutung, welche ihr Gaswasser nicht an die Landwirtschaft absetzen können<sup>2)</sup>.

Auf einzelnen Werken, wo sich die Ammoniakgewinnung nicht lohnt, ist man heute teilweise dazu übergegangen, das Gaswasser zusammen mit den städtischen Abwässern auf Rieselfelder zu leiten, um es auf diese Weise zu beseitigen.

### 1. Das Abtreibeverfahren.

Wie schon eingangs erwähnt, unterscheidet man beim Rohgaswasser grundsätzlich 2 Arten von Ammoniumverbindungen, die sich bei der Behandlung mit Wasserdampf ganz verschieden verhalten. Während ein Teil dieser Verbindungen bereits in der Siedehitze zerfällt und sich das Ammoniak durch Dampf vollständig austreiben läßt, erfolgt bei dem anderen Teil die Verflüchtigung erst auf Zusatz einer stärkeren Base (Kalk). Mit diesem unterschiedlichen Verhalten der Ammoniumverbindungen des Rohgaswassers ist die Wirkungsweise des Abtreibeprozesses gekennzeichnet, der je nach dem gewünschten Endprodukt auf verschiedene Weise durchgeführt wird. Die Aufarbeitung des Rohgaswassers erfolgt ausschließlich durch Destillation mit Wasserdampf. Hinsichtlich der im Abtreiber in Form von Dampf aufzuwendenden Wärme ist es daher von Vorteil, wenn das zu verarbeitende Rohwasser einen hohen Ammoniakgehalt besitzt. Die zur Gaswasserverarbeitung gebräuchlichen Abtreibeapparate weisen in ihrer Bauart gewisse Unterschiede auf. Sie beruhen durchweg auf dem gleichen Prinzip und werden heutzutage ausschließlich ununterbrochen betrieben.

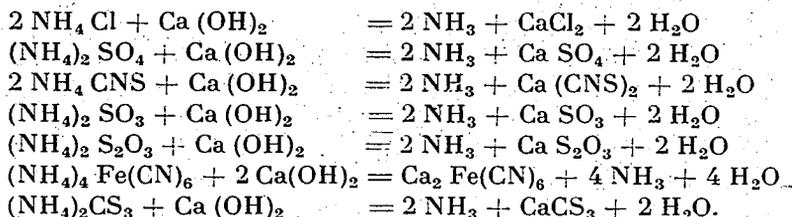
Das Austreiben des Ammoniaks aus dem Rohgaswasser erfolgt in allen Fällen mit Hilfe von entspanntem Dampf (0,1 bis 0,5 at), welcher von unten nach oben durch die einzelnen Kammern der Abtreibekolonnen strömt, während ihm das Gaswasser in umgekehrter Richtung in stetigem Strom entgegenfließt. Zur Zersetzung der fixen Ammoniak-

<sup>1)</sup> Gas- und Wasserfach 65 (1922), S. 123; Wasser und Gas 13 (1923), S. 796.

<sup>2)</sup> Gas- und Wasserfach 74 (1931), S. 318.

verbindungen wird gleichzeitig Ätzkalk in Form von Kalkmilch zugesetzt. Da die Zerlegung der flüchtigen Verbindungen unter Abspaltung von Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff stattfindet, würden sich bei Gegenwart von Kalkmilch nichtflüchtige Kalziumsalze dieser Säuren bilden. Um dies zu vermeiden und die Kalkzugabe lediglich auf die zur Zersetzung der fixen Salze erforderliche Menge zu beschränken, wird der Abtreibevorgang unterteilt. Zunächst treibt man durch Behandlung mit Dampf in der Siedehitze das flüchtige Ammoniak aus und nimmt dann erst durch Zusatz von Kalkmilch die Entbindung des fixen Ammoniaks vor. Hieraus ergibt sich der Aufbau und die Arbeitsweise des Abtreibeapparates.

Das Gaswasser fließt gewöhnlich von einem Hochbehälter aus der Abtreibekolonne stetig zu. Sie ist in der Regel in drei miteinander verbundene Abteilungen unterteilt, von denen die erste für das Austreiben der flüchtigen Ammoniakverbindungen, die zweite für die Mischung mit Kalkmilch und schließlich die letzte Abteilung für das Auskochen des gebundenen Ammoniaks aus seinen Salzen bestimmt ist. Die drei Abteilungen des Abtreibers sind stehend angeordnet und gewöhnlich in einer einzigen Kolonnensäule zusammengeschlossen. Vielfach ist auch die erste und zweite Abteilung miteinander vereinigt, während man die letzte Abteilung der Einrichtung als niedrigere Kolonne mit etwas größerem Querschnitt daneben stellt. Die im Abtreibeapparat nach Zusatz von Kalkmilch stattfindenden Umsetzungen lassen sich durch folgende Reaktionsgleichungen darstellen:



Die aus der Abtreibekolonne entweichenden Dämpfe stellen im wesentlichen ein Ammoniak-Wasserdampfgemisch mit einem je nach den Betriebsverhältnissen mehr oder weniger hohen Gehalt an Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff dar. Von maßgeblichem Einfluß auf seine Zusammensetzung sind die Teildrucke der wässerigen Ammoniaklösungen und die Dissoziationsspannungen der im Gaswasser vorliegenden Ammoniumsalsze bei den jeweils in Frage kommenden Temperaturen.

Für die Teildrucke wässriger Ammoniaklösungen ergeben sich nach Permann<sup>1)</sup> folgende Werte:

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie, Bd. I, 7. Aufl., 1907, S. 211.

Zahlentafel 6.

Temperatur	% NH <sub>3</sub>	Teildruck des Ammoniaks	Teildruck des Wassers
0°	9,15	24,8	5,3
19,9°	19,62	82,5	3,0
	10,15	80,6	15,1
40°	19,14	215,6	12,3
	11,06	218,5	49,1
60°	20,85	576,1	37,8
	3,86	136,9	144,1
	11,31	475,8	130,4

Von sämtlichen im rohen Gaswasser vorhandenen Salzen spielt das Ammoniumkarbonat die ausschlaggebende Rolle, da es gegenüber den übrigen Ammoniakverbindungen mengenmäßig bei weitem überwiegt. (Bezüglich der Teildrucke wässriger Ammoniumkarbonatlösungen bei verschiedenen Konzentrations- und Temperaturverhältnissen muß auf Zahlentafel 1 verwiesen werden.)

Die Konzentration der aus der Kolonne austretenden Ammoniakdämpfe liegt, sofern keine besondere Dephlegmation erfolgt, in der Regel zwischen 10 und 20% NH<sub>3</sub>. Im allgemeinen rechnet man auf etwa 6 Teile Wasserdampf 1 Teil gasförmiges Ammoniak.

Der Dampfverbrauch je m<sup>3</sup> verarbeitetes Gaswasser ist je nach Größe, Bauart und Betriebsweise des Abtreibeapparates sehr verschieden. Als Mindestwert kann bei modernen Anlagen ein Verbrauch von 200 kg/m<sup>3</sup> angegeben werden.

In den Abb. 6 und 7 sind Abtreibeapparate der Firma Dr. C. Otto und Comp., Bochum, dargestellt. Der Aufbau und die Arbeitsweise eines Abtreibeapparates sei im folgenden an Hand der Schnittzeichnung (s. Abb. 6) wiedergegeben:

Der in allen seinen Teilen aus Gußeisen aufgebaute Abtreiber besteht aus einer Kolonnensäule *a* zum Abtrieb des flüchtigen Ammoniaks, die auf dem Mischraum *b* aufgebaut ist, und der zweiten seitlich angeordneten Kolonnensäule *c*. Letztere wird meist als Kalkkolonne bezeichnet.

Die einzelnen Kolonnenböden sind mit abnehmbaren Glocken *d* versehen, durch welche der aufströmende Dampf hindurchtritt. Bei Reinigungsarbeiten können die Glocken nach Öffnen der Deckel *e* herausgenommen werden, ohne daß die ganzen Kolonnen abgebaut werden müssen. Ferner haben die Kolonnenböden abwechselnd in der Mitte und am Umfang angeordnete Überläufe *f* für den Übertritt des Gaswassers von einem Boden zum anderen. Das Rohwasser tritt in Höhe der zweiten Kolonne bei *g* ein; die oberste Kolonne dient lediglich zur Dephlegmation und zum Zurückhalten von Sprühnebeln. Das Wasser fließt abwärts über die einzelnen Böden, an den Glockenöffnungen vor-

bei, und zwar abwechselnd von außen nach innen und umgekehrt; dabei gibt es an die hier aufsteigenden Dämpfe sein flüchtiges Ammoniak ab. Auf diese Weise gelangt es schließlich, nur noch die gebundenen Ammoniakverbindungen enthaltend, durch das Rohr *h* in das Mischgefäß *b*, das bis zur Höhe des Überlaufrohres *l* dauernd mit Flüssigkeit gefüllt ist. Durch das seitlich eingeführte Rohr *i* fließt stetig die für die Zersetzung der fixen Verbindungen erforderliche Kalkmilch zu. Durch

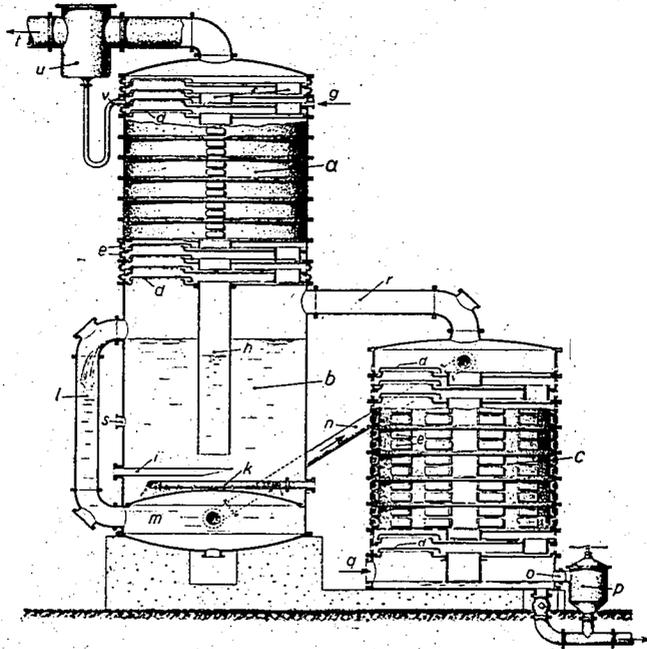


Abb. 6. Otto-Ammoniak-Abtreibeapparat.

die Brause *k* wird niedrig gespannter Dampf eingeblasen, der den ganzen Inhalt des Mischgefäßes in wirbelnde Wallung bringt. Hierdurch wird eine gute Durchmischung erzielt und gleichzeitig das Absetzen von Verunreinigungen vermieden. Das Flüssigkeitsgemisch fließt durch das Überlaufrohr *l* in den unteren Raum *m*, in dem sich bei langsamerer Strömung nun die Verunreinigungen zu Boden setzen und bei Bedarf abgelassen werden können. Das Gemisch selbst gelangt durch das schräge Rohr *n* auf den obersten Boden der Kalkkolonne *c*, in der schließlich das restliche fixe Ammoniak ausgetrieben wird. Im unteren Teil der Kolonne enthält das abgetriebene Wasser nunmehr suspendiertes Kalziumsulfat und die Kalziumsalze der übrigen fixen Säuren in Lösung;

es fließt durch den Stutzen *o* in tangentialer Richtung in einen Ablauftopf *p*, in dem durch die kreisende Bewegung der Flüssigkeit ein drehbarer Abstreifer das Absetzen von Schlamm verhindert. Das Abwasser mit einem Gehalt von höchstens  $0,04 \text{ NH}_3/\text{l}$  wird schließlich einer Klärgrube zugeführt. Der zum Abtreiben erforderliche Abdampf tritt am Fuße der Kalkkolonne durch seitliche Löcher *g* ein; er strömt durch die Glocken *d* durch die Kolonne aufwärts, wobei er sich mit dem ausge-

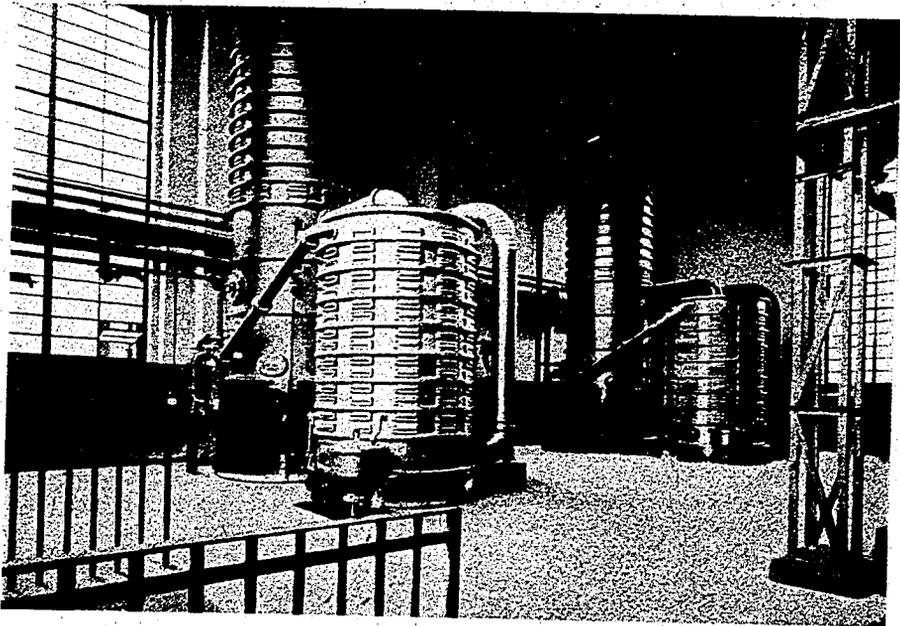


Abb. 7. Ammoniak-Abtreibeapparate.

triebenen Ammoniakgas anreichert, und tritt dann durch das Rohr *r* in den freien Raum unter der Kolonne *a*. Hier trifft er mit den aus dem Mischraum *b* aufsteigenden Dämpfen zusammen. Diese bestehen aus Ammoniak, aus Dampf von der Brause *k* und den für den Abtrieb des flüchtigen Ammoniaks in der obersten Kolonne *a* nötigen zusätzlichen Mengen Abdampfes, die durch seitliche Löcher *s* in den Mischraum einströmen. Das gesamte Dampfgemisch steigt nun durch die Glocken der Kolonne *a* aufwärts, wobei durch die dauernde Dephlegmation schließlich ein Dampfgemisch mit hohem Ammoniakgehalt entsteht, das oben aus der Kolonne austritt. Dieses wird durch den Stutzen *t* seinem weiteren Verwendungszweck zugeführt, was je nach dem gewünschten Enderzeugnis in verschiedener Weise erfolgt. Die letzten

Spuren mitgerissener Flüssigkeitsnebel werden im Kondenstopf *u* abgeschieden und bei *v* in die Kolonne zurückgeführt.

Eine in Deutschland gebräuchliche Abtreibekolonne zeigt Abb. 8. Bei dieser Bauart der Bamag findet der Abtreibevorgang in einer zu einer einzigen Kolonnen säule zusammengefaßten Einrichtung statt. Die Durchlässe für den Dampf sind von Hauben überdeckt, deren gezackter Rand so weit in die Flüssigkeit eintaucht, daß die Dämpfe in feiner Verteilung durch dieselbe hindurchgehen können. Dabei muß der Dampfstrom so stark sein, daß die Flüssigkeit fortwährend in Bewegung gehalten wird. Das oben eintretende Gaswasser fließt von Kammer zu Kammer durch Überlauföhre, welche mit ihrem unteren Rand so weit in die Flüssigkeit der nächsten Kammer eintauchen, daß Dämpfe hier nicht durchtreten können. Der obere Rand der Überlaufstutzen bestimmt jeweils die Höhe der Flüssigkeitsschicht auf den Böden der Kammern. Die Glocken liegen in zwei Reihen zwischen Scheidewänden, welche den Flüssigkeitsspiegel überragen und abwechselnd vorn und hinten Platz für den Durchgang der Flüssigkeit lassen. Diese wird so im Schlangenwege an sämtlichen Glocken vorbeigeführt. Das Kalkzersetzungsgefäß liegt bei dieser Kolonne in der Mitte; die erforderliche Kalkmilch wird durch eine besondere Leitung zugeführt. Die aus der unteren Kolonne stammenden Dämpfe treten durch tief tauchende Zackenglocken ein, erwärmen das Flüssigkeitsgemisch und halten es in

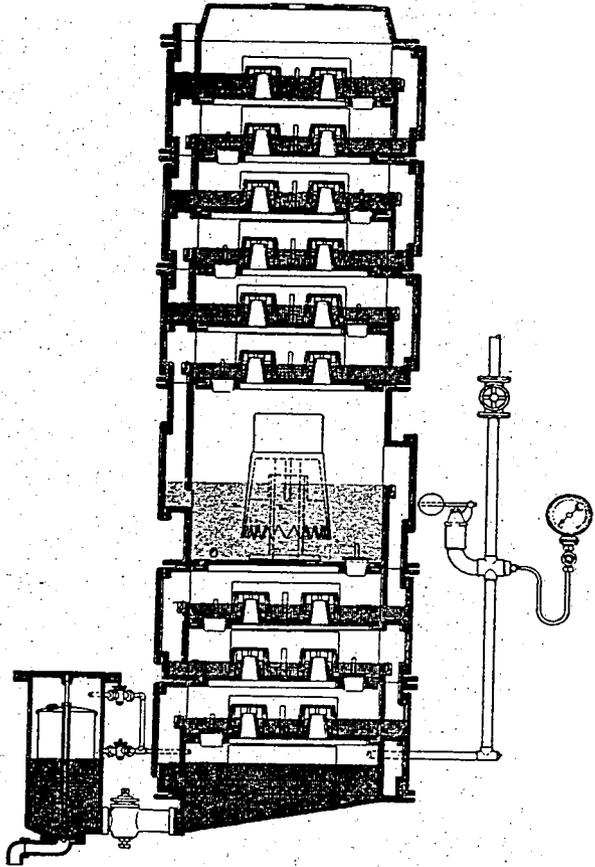


Abb. 8. Abtreibekolonne für Gaswasser (Bauart Bamag).

lebhafter Bewegung. Hierdurch wird eine rasche und gründliche Zersetzung der fixen Ammoniums Salze gewährleistet. Anschließend wird in der untersten Kolonne das im Zersetzer freigemachte Ammoniak vollends abgetrieben.

Die gleichmäßige Einstellung des Betriebes der Kolonne hat die Zufuhr gleicher Gaswassermengen in der Zeiteinheit, sowie einen gleichbleibenden Zusatz an Abtreibedampf und Kalkmilch zur Voraussetzung. Ferner ist — worauf bereits an anderer Stelle hingewiesen wurde — darauf zu achten, daß ein möglichst teerfreies Rohgaswasser zur Verarbeitung gelangt, um etwaigen Verstopfungen und Verschmutzungen der Einrichtungen vorzubeugen. Auch Ablagerungen in Form von festhaftenden Kalkverbindungen<sup>1)</sup> sind nach Möglichkeit zu vermeiden. Diese wirken sich dadurch ungünstig aus, daß sie den Wärmeübergang erschweren und so die Leistung des Abtreibers vermindern. Bei dem von der Firma Zimmermann und Jansen, Düren, hergestellten Abtreibeapparat »Bauart Menzel« ist die Frage der Betriebsreserve bei evtl. notwendigen Reinigungsarbeiten in einfacher Weise dadurch gelöst, daß die Hauptkolonne mit 2 Nebenkolonnen in Verbindung steht, von denen eine gereinigt werden kann, während die andere in Betrieb ist.

Zur Vereinfachung des Abtreibeverfahrens verzichtet man zuweilen auf die Gewinnung des gebundenen Ammoniaks oder läßt es sich im Wascher allmählich anreichern, um es hernach für sich allein zu verarbeiten. Vielfach werden die fixen Ammoniums Salze auch durch Eindampfen gewonnen und dann direkt dem im Sättigerbetrieb erzeugten Ammoniumsulfat zugegeben<sup>2)</sup>.

Die Menge des aus der Kolonne ablaufenden, praktisch ammoniakfreien Abwassers wird entweder von Hand geregelt oder man versieht die Kolonne — was in den meisten Fällen zutrifft — mit einem selbsttätig wirkenden Auslauftopf. Dieser ermöglicht es in einfacher Weise, die abfließende Flüssigkeit mit Hilfe einer durch Schwimmer betätigten Drosselklappe zu regeln und so den Flüssigkeitsspiegel in der untersten Kammer auf der erforderlichen Höhe zu halten. Hierdurch soll verhindert werden, daß eventuell Dampf auf dem kürzeren Weg durch das Ablaufventil entweicht. Im Durchschnitt kann mit einer Abwassermenge gerechnet werden, welche etwa das 1,3fache der durchgesetzten Menge an Rohgaswasser beträgt.

Zur Ausnutzung der im heißen, schlammhaltigen Abwasser aufgespeicherten Wärme wird dieses einem Wärmeaustauscher zugeführt. In diesem gibt das von der Kolonne ablaufende Abwasser einen Teil seiner Wärme an das neu hinzuströmende Gaswasser ab und wärmt es auf diese Weise vor. Der Wärmeaustauscher, auch Vorwärmer genannt, besitzt

<sup>1)</sup> Gas- und Wasserfach 65 (1922), S. 610.

<sup>2)</sup> Vgl. Glückauf 64 (1928), S. 727.

in der Regel senkrechte Rohre, durch welche das heiße Abwasser strömt, während das kalte Rohgaswasser den Raum um die Heizrohre ausfüllt. Die stehende Anordnung der Röhrenvorwärmer hat gegenüber der liegenden Bauart den Vorzug, daß sich die Wandungen der Röhren weniger leicht mit Kalk belegen. Unter Umständen können derartige Kalkablagerungen den Wärmeaustausch erheblich beeinträchtigen.

In dem Abwasser der Ammoniakkolonne ist nahezu der gesamte, für das Abtreibeverfahren benötigte Kalk in Form unlöslicher Verbindungen enthalten. Sofern es sich um erhebliche Abwassermengen handelt, wird man diese nicht ohne vorherige Klärung dem Abwasserkanal und damit den natürlichen Wasserläufen zuführen können. Die Beseitigung der vom Abwasser mitgeführten Kalkbestandteile und Schlammstoffe erfolgt gewöhnlich in Klärbecken. In diesen gelangt der Kalkschlamm infolge verminderter Durchflußgeschwindigkeit durch Absitzen zur Ausscheidung. Der Schlamm ist nicht weiter verwertbar und wird wegen seiner Geruchsbelästigung am zweckmäßigsten einer Auffüllgrube zugeführt. Im Abwasser sind außerdem in einer mehr oder weniger großen Menge lösliche Verbindungen vorhanden, welche eine gewisse Gefahr für den Fischbestand der Flußläufe bedeuten. Neben Rhodanverbindungen sind es vor allem die Phenole, denen in dieser Hinsicht eine besonders schädigende Wirkung zukommt. Bei der Rohgaswasserverarbeitung ist es in bestimmten Fällen erforderlich, vor dem Abtreiben des Ammoniaks die Phenole durch eine Vorbehandlung des Wassers herauszunehmen. Dies trifft namentlich bei ungünstig gelagerten Verhältnissen zu, wie beispielsweise im Industriegebiet, wo eine größere Zahl von Kokereien dicht gedrängt beisammen liegen. Bei höheren Phenolgehalten des Gaswassers kann eine vorherige Entphenolung auch aus wirtschaftlichen Gründen zweckmäßig sein. Hand in Hand mit der aufstrebenden Entwicklung der Kunststoffindustrie gewann gerade die Entphenolung der Abwässer in den vergangenen Jahren immer mehr an Bedeutung. Die einzelnen Verfahren, welche heute zur Abwasserreinigung bzw. Entphenolung von Rohgaswasser in der Praxis Anwendung finden, sind in diesem Band (Beitrag 5) eingehend beschrieben.

## 2. Die Bereitung der Kalkmilch.

Das wirtschaftliche Arbeiten der Abtreibekolonne ist in hohem Maße von der richtigen Bereitung und Bemessung der erforderlichen Kalkmilch abhängig. Hierbei ist als wesentlich zu beachten, daß man eine stets gleichmäßige Zusammensetzung dieser Lösung und eine möglichst feine Suspension der ungelösten Kalkteilchen erhält, um so mit dem geringsten Kalkverbrauch beim Abtreibeverfahren auszukommen. Die Bereitung der Kalkmilch wird namentlich bei kleineren Anlagen vielfach noch durch Handarbeit vorgenommen. Zu diesem Zweck

wird der Ätzkalk zunächst mit Wasser abgelöscht und der erhaltene Kalkbrei in besondere Gruben gebracht. Hier läßt man ihn »einsumpfen«, wobei er sich durch Wasserverlust in einen steifen Brei verwandelt. Zum Ansetzen der Kalkmilch wird der Kalkbrei herausgestochen und hierauf in einem Rührwerkessel mit der erforderlichen Menge Wasser aufgeschlämmt. Vor ihrer Verwendung wird die fertige Kalkmilch durch ein feinmaschiges Netz filtriert, um gröbere, feste Verunreinigungen zurückzuhalten.

Besonders bei Ammoniakanlagen größerer Leistung ist man schon seit langem dazu übergegangen, die an sich umständliche Arbeit der Kalkaufbereitung durch mechanische Vorrichtungen vorzunehmen<sup>1)</sup>. Eine in der Praxis bewährte Anlage zur Kalkaufbereitung der Fa. Dr. C. Otto und Comp. ist in Abb. 9 dargestellt. Die Aufbereitungsanlage

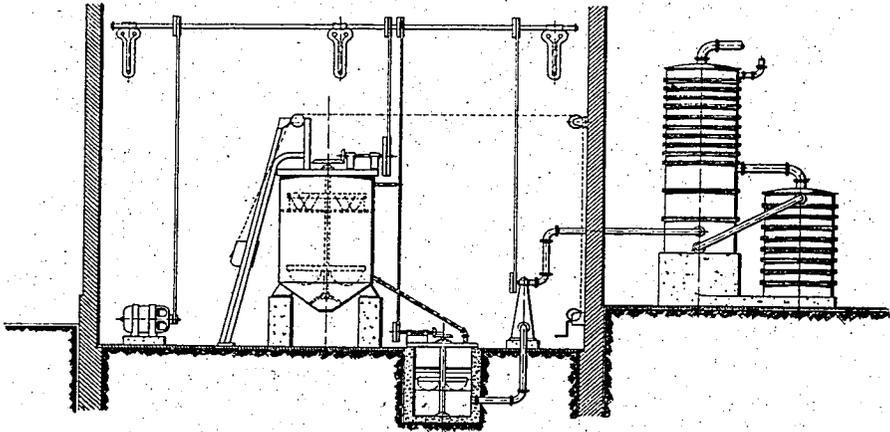


Abb. 9. Otto-Kalkmilchaufbereitung.

ist zweiteilig ausgeführt. Im ersten Teil, dem Ansetzgefäß, wird nach Ablöschen des gebrannten Kalkes die Lösung und Suspension hergestellt und von den Verunreinigungen des technischen Kalkes (Steine) geschieden. Der zweite Teil dient dazu, in der hergestellten Suspension durch weiteres Rühren die unlöslichen, feinen Kalkteilchen in der Schwebe zu halten und zu verhindern, daß diese sich als Schlamm absetzen. Der ungelöschte Kalk wird durch einen Kübelaufzug in das Ansetzgefäß befördert und gelangt zunächst auf einen unter dem Wasserspiegel befindlichen Rost aus Flacheisenstäben, über den ein mit Ketten versehener Rührarm streicht. Durch die Ketten werden die Kalkstücke zerkleinert und in dem Wasser zum Teil gelöst, zum Teil in feiner Suspension ver-

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 58 (1934), S. 900.

teilt. Die Verunreinigungen fallen durch den Rost hindurch und sammeln sich am Boden des Behälters, von wo sie von Zeit zu Zeit abgelassen werden können. Zum Durchrühren der Kalkmilch ist über dem untersten Teil des Behälters noch ein zweiter Rührarm angebracht. Der Betrieb des Ansatzgefäßes erfolgt periodisch, und zwar bereitet man zweckmäßig bei Beginn jeder Arbeitsschicht so viel Kalkmilch, wie für die ganze Schicht erforderlich ist. Diese Menge wird dann in den zweiten Behälter abgelassen, in dem ein weiteres Rührwerk die Suspension in Bewegung hält. Von hier aus wird schließlich die fertige Kalkmilch durch eine Pumpe dem Abtreiber stetig zugeführt.

Ein Kalkmilchbereitungsgefäß einfacher Ausführung ist in Abb. 10 dargestellt. Dasselbe besteht aus dem Rührgefäß, der angebauten Kalk-

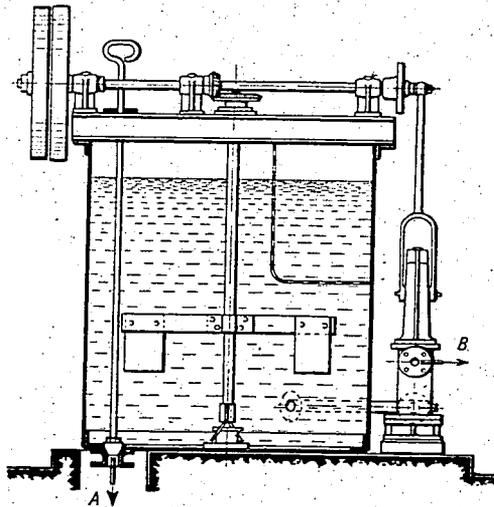


Abb. 10. Kalkmilchbereitungsgefäß.

milchpumpe und dem Antrieb. Das Rührgefäß ist mit einem seitlich eingebauten Siebkorb versehen, in welchen der Kalk eingelegt wird. Durch das vorbeispülende Wasser wird der Kalk aufgelöst, während die Sandkörner im Siebkorb zurückbleiben. Durch die bei *B* an die Pumpe angeschlossene Druckleitung wird die Kalkmilch gefördert. Um die Fördermenge dem Kalkverbrauch anzupassen, kann der Hub an der Kurbelscheibe verstellbar werden. Durch ein Fußventil *A* wird von Zeit zu Zeit der zurückbleibende Sand entleert.

Die für den Abtreibeprozess verwendete Kalkmilch hat gewöhnlich eine Stärke von 10 bis 15° Bé. Zum Abtreiben des fixen Ammoniaks genügt erfahrungsgemäß ein Kalküberschuß von 10 bis 15%. Nach-

stehende Zahlentafel 7 zeigt die Beziehungen zwischen den Graden Baumé, dem Gewicht der Kalkmilch und dem Gehalt an Kalziumoxyd je Liter bzw. in Gewichtsprozenten<sup>1)</sup>.

Zahlentafel 7.  
Physikalische Eigenschaften von Kalkmilch.

Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter Kalkmilch in g	CaO in 1 Liter	CaO-Gewicht %	Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter Kalkmilch in g	CaO in 1 Liter	CaO-Gewicht %
1,5	1008,5	10	0,99	15,55	1118,5	160	14,30
2,7	1017,0	20	1,96	16,40	1122,5	170	15,10
3,7	1024,5	30	2,93	17,20	1132,5	180	15,89
4,7	1031,5	40	3,88	18,0	1140,0	190	16,67
5,7	1039,0	50	4,81	18,8	1147,5	200	17,43
6,7	1046,0	60	5,74	19,6	1154,5	210	18,19
7,6	1053,5	70	6,65	20,35	1161,5	220	18,94
8,5	1060,5	80	7,54	21,1	1168,5	230	19,68
9,5	1067,5	90	8,43	21,85	1176,0	240	20,41
10,35	1075,0	100	9,30	22,65	1183,5	250	21,12
11,20	1082,5	110	10,16	23,30	1190,5	260	21,84
12,1	1089,5	120	11,01	24,10	1197,5	270	22,55
13,0	1096,5	130	11,86	24,80	1205,0	280	23,24
13,9	1104,0	140	12,68	25,50	1212,5	290	23,92
14,7	1111,0	150	13,50	26,20	1219,5	300	24,60

### 3. Der Kohlendioxydscheider.

Die Verarbeitung des Rohgaswassers auf schwach verdichtetes Ammoniakwasser und auf schwefelsaures Ammoniak erfordert keine besondere Vorbehandlung. Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei der Herstellung von stark verdichtetem Ammoniakwasser bzw. Salmiakgeist. In diesem Falle ist es notwendig, vor der Destillation des Rohwassers das Kohlendioxyd und den Schwefelwasserstoff weitgehend zu entfernen, damit diese Bestandteile nicht im oberen Teil der Kolonne ausgetrieben werden und gleichzeitig mit den entbundenen Ammoniakdämpfen weggehen. Dies würde die nachgeschalteten Reinigungsapparate nur unnötigerweise beanspruchen und zudem Störungen in den Rohrleitungen sowie in den Kühlschlangen durch Bildung von kohlen-saurem Ammoniak verursachen. Aus diesem Grunde wird der Abtreibe-kolonne ein sogenannter Kohlendioxydscheider vorgeschaltet. Bei der Vorbehandlung des Rohwassers in diesem Apparat macht man von der Tatsache Gebrauch, daß die in der Hitze wenig beständigen Karbonate und Sulfide des Ammoniaks schon bei Temperaturen unter 100° in ihre Bestandteile zerfallen. In gleicher Weise gilt dies auch für die Cyanide, welche normalerweise allerdings nur in geringen Mengen im Gaswasser vorliegen. Der im Kohlendioxydscheider oder Entsäurer in der Wärme

<sup>1)</sup> W. Gluud, Handbuch der Kokerei, Bd. II, Halle 1928, S. 126.

stattfindende Teilabtrieb von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff hat seine Ursache in dem hohen Teildruck des Kohlendioxyds in Ammoniumbikarbonatlösungen. Hingegen wird das infolge der Kohlendioxydabgabe gebildete neutrale Ammoniumkarbonat erst bei höherer Temperatur flüchtig. Das aus dem Bikarbonat frei gewordene Kohlendioxyd zersetzt einen Teil des Ammoniumsulfhydrats unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, wobei sich wiederum neutrales Ammoniumkarbonat bildet. Schon bei 50° findet eine merkliche Abspaltung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff statt, ohne daß jedoch Ammoniakgase in merklichen Mengen entweichen. Erst mit steigender Temperatur wächst der Fortgang an Ammoniak, da mit der Zunahme der Destillationstemperatur der Dissoziationsgrad des Ammoniumkarbonats und Ammoniumsulfhydrats größer wird. Bei langsamer Vorwärmung des Ammoniakwassers bis auf 95 bis 98° C können die Zersetzungen folgende Größen annehmen:

- Abnahme des Kohlendioxyds etwa 65 bis 75%,
- Abnahme des Schwefelwasserstoffs etwa 35 bis 60%,
- Abnahme des flüchtigen Ammoniaks etwa 10 bis 20%.

Man erreicht demnach auf dem Wege der Dissoziation schon vor der Destillation eine weitgehende Entfernung des Kohlendioxyds und des Schwefelwasserstoffs. Je weiter also die Zersetzung der flüchtigen Verbindungen durch Vorwärmung betrieben wird, desto günstiger wirkt sich dies auf den späteren Kalkzusatz aus. Die Umwandlung des Ammoniumbikarbonats in die neutrale Verbindung findet im Kohlendioxydscheider restlos statt; dagegen tritt durch Vorwärmung nur eine teilweise Zersetzung des Ammoniumkarbonats und -sulfhydrats ein. Letztere wird erst bei der nachfolgenden Destillation im oberen Teil der Abtreibekolonne fast vollkommen beendet.

#### Zahlentafel 8.

Wirkungsweise eines Kohlendioxydscheiders in Abhängigkeit von der Temperatur der Abgase<sup>1)</sup>.

Abgastemperatur	40°	50°	60°	70°
Abgetriebene Gasmengen				
% Kohlendioxyd . . . . .	50	62	65	68
% Schwefelwasserstoff . . . . .	12	32	42	50
% Ammoniak . . . . .	0,5	1,4	1,9	4,7
Kalkersparnis in % CaO . . . . .	27	38	42	46

(Die angegebenen Prozentzahlen bedeuten die im Kohlendioxydscheider abgetriebenen Gasmengen [Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Ammoniak] im Verhältnis zu den ursprünglich im Rohgaswasser

<sup>1)</sup> Nach Untersuchungen des Gaswerks Stuttgart.

vorhandenen Mengen vor der Entsäuerung. Entsprechend ist die Ersparnis an Kalk in Prozenten des erforderlichen Kalkbedarfs für das nicht entsäuerte Gaswasser ausgedrückt.)

An Hand des in Abb. 11 dargestellten Kohlendioxydscheiders (Bauart Zimmermann & Jansen) soll die Wirkungsweise eines derartigen Entsäuerungsapparates näher erläutert werden: Dieser besteht aus zwei Hauptteilen, den unteren Heizkammern und der darüber befindlichen Waschkolonne.

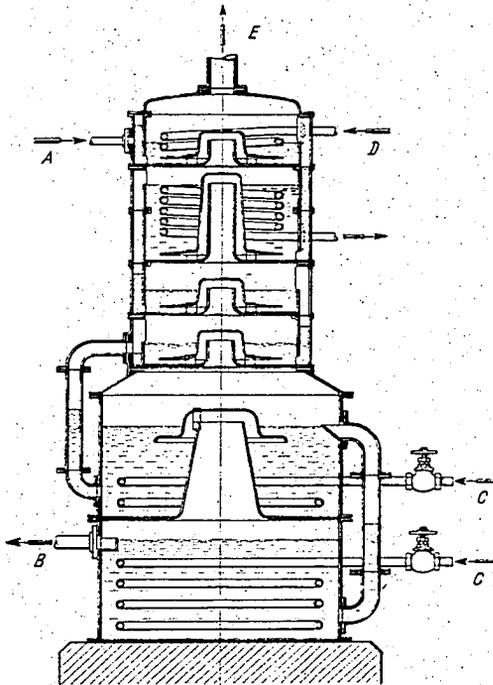


Abb. 11. Kohlendioxydscheider  
(Bauart Zimmermann & Jansen).

Der Inhalt der Heizkammern wird mit indirektem Dampf auf etwa 95° erwärmt; bei dieser Temperatur wird der größte Teil des Kohlendioxyds und des Schwefelwasserstoffs nebst geringen Mengen an Cyanwasserstoff ausgetrieben. Die verflüchtigten Gase strömen durch die Waschkolonne und werden hier durch das kontinuierlich von oben zuströmende, kalte Rohgaswasser gewaschen. Der Waschprozeß bezweckt, daß etwa mit den Gasen ausgetriebene Ammoniakmengen vom zulaufenden Gaswasser wieder absorbiert und damit Verluste vermieden werden. Um hierbei die Temperatur des Kohlendioxydscheiders in den erforderlichen Grenzen halten zu können, sind in die obersten Becken Kühlschlangen eingebaut. Das Rohwasser fließt laufend bei A zu, durchströmt nacheinander die Washkammern und gelangt schließlich in die Heizkammern zum Auskochen. Durch die Ventile C strömt der Heizdampf zu, während das ausgekochte, entsäuerte Wasser bei B

direkt nach der Destillationskolonne abfließt. Bei D erfolgt der Eintritt des Kühlwassers. Die aus Wasserdampf, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff bestehenden Abgase treten bei E aus dem Apparat aus. Zu ihrer Beseitigung führt man sie durch einen Schornstein ins Freie ab oder leitet sie unmittelbar dem Rohgas auf der Saugseite zu; zuweilen wird das Kohlendioxyd der Abgase zur Gewinnung von Karbolsäure aus Natriumphenolat oder zur Herstellung von Ammonium-

auf etwa 95° erwärmt; bei dieser Temperatur wird der größte Teil des Kohlendioxyds und des Schwefelwasserstoffs nebst geringen Mengen an Cyanwasserstoff ausgetrieben. Die verflüchtigten Gase strömen durch die Waschkolonne und werden hier durch das kontinuierlich von oben zuströmende, kalte Rohgaswasser gewaschen. Der Waschprozeß bezweckt, daß etwa mit den Gasen ausgetriebene Ammoniakmengen vom zulaufenden Gaswasser wieder absorbiert und damit Verluste vermieden werden. Um hierbei die Temperatur des Kohlendioxydscheiders in den erforderlichen Grenzen halten zu können, sind in die obersten Becken Kühlschlangen eingebaut. Das Rohwasser fließt laufend bei A zu, durchströmt nacheinander die Washkammern und gelangt schließlich in die Heizkammern zum Auskochen. Durch die Ventile C strömt der Heizdampf zu, während das ausgekochte, entsäuerte Wasser bei B

karbonat nutzbar gemacht. Auf einigen Werken wird auch der in den Abgasen enthaltene Schwefelwasserstoff zur Gewinnung von Schwefelsäure herangezogen, worauf in einem der folgenden Abschnitte noch näher zurückgekommen wird. Eine Entfernung des Kohlendioxyds und des Schwefelwasserstoffs läßt sich selbstverständlich auch dadurch erreichen, daß man diese Gase im Abtreibeapparat an Kalk bindet, was jedoch einen verhältnismäßig hohen Aufwand an Kalk bedingt. Im allgemeinen wird man diesen Weg aus wirtschaftlichen Gründen heraus nicht beschreiten. Zudem führt die Ausscheidung von Kalziumkarbonat zu Krustenbildung und damit zu Betriebsstörungen innerhalb der Abtreibekolonne.

#### 4. Herstellung von schwach- und starkverdichtetem Ammoniakwasser.

Bei der Erzeugung von verdichtetem Ammoniakwasser handelt es sich zunächst um die einfachste Art der Gaswasserverarbeitung. Sie wird namentlich von Werken kleinerer und mittlerer Produktion durchgeführt. Das durch Destillation gewonnene Ammoniakwasser kommt in zwei Sorten in den Handel, und zwar als schwachverdichtetes Wasser mit einem Ammoniakgehalt von 15 bis 18%, sowie als stark verdichtetes Wasser mit 18 bis 25 und mehr Prozent an Ammoniak. Entsprechend der verschiedenen Herstellungsweise enthält das erstgenannte Erzeugnis viel Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, während das höher konzentrierte Ammoniakwasser nur einen verhältnismäßig geringen Gehalt an diesen verunreinigenden Bestandteilen aufweist. Die Erzeugung von schwach verdichtetem Ammoniakwasser gestaltet sich außerordentlich einfach. Wesentlich ist vor allem die Verwendung eines Verdichtungskühlers zur Kondensation der aus der Abtreibekolonne übergehenden Dämpfe. Da in diesem Falle eine besondere Behandlung des Rohgaswassers vor seiner Destillation nicht erfolgt, gelangt eine erhebliche Menge an Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff mit in das Destillat. In letzterem ist daher das Ammoniak zum großen Teil als Karbonat und Sulfid gebunden; hingegen fehlen die fixen Ammonialsalze vollkommen. Anders liegen die Verhältnisse bei der Gewinnung von stark verdichtetem Ammoniakwasser. Hierbei muß, wie bereits erwähnt, vor dem Abdestillieren des Rohgaswassers der größte Teil des Kohlendioxyds und des Schwefelwasserstoffs ausgeschieden werden, um keine Verstopfungen im Schlußkühler durch Abscheidung von festem Ammoniumkarbonat zu bekommen. Die stärkere Ammoniakreicherung der abgetriebenen Dämpfe und damit des Destillats wird dadurch erreicht, daß man in einem besonderen Rückfluskkühler stets einen Teil der übergehenden Wasserdämpfe kondensiert und wieder nach der Kolonne zurückleitet. Die verwendeten Rückfluskkühler sind entweder direkt mit der Abtreibekolonne zusammengebaut oder sie sind — was bei größeren Anlagen vor-

zuziehen ist — in das Entbindungsrohr der Kolonne mit Rücklauf in den Apparat eingeschaltet. Sie sind größtenteils ähnlich gebaut wie die üblichen Vorwärmer, d. h. die Dämpfe durchströmen die Kühlrohre, während das durchfließende Kühlwasser den Raum um die Rohre herum ausfüllt. Die Rückflußkühler werden vielfach auch als Wärmeaustausch-Einrichtungen ausgebildet, wobei kaltes Gaswasser als Kühlmittel dient.

Die grundsätzliche Anordnung einer Starkverdichtungsanlage geht aus Abb. 12 hervor. Die Betriebsweise gestaltet sich wie folgt: Das vom

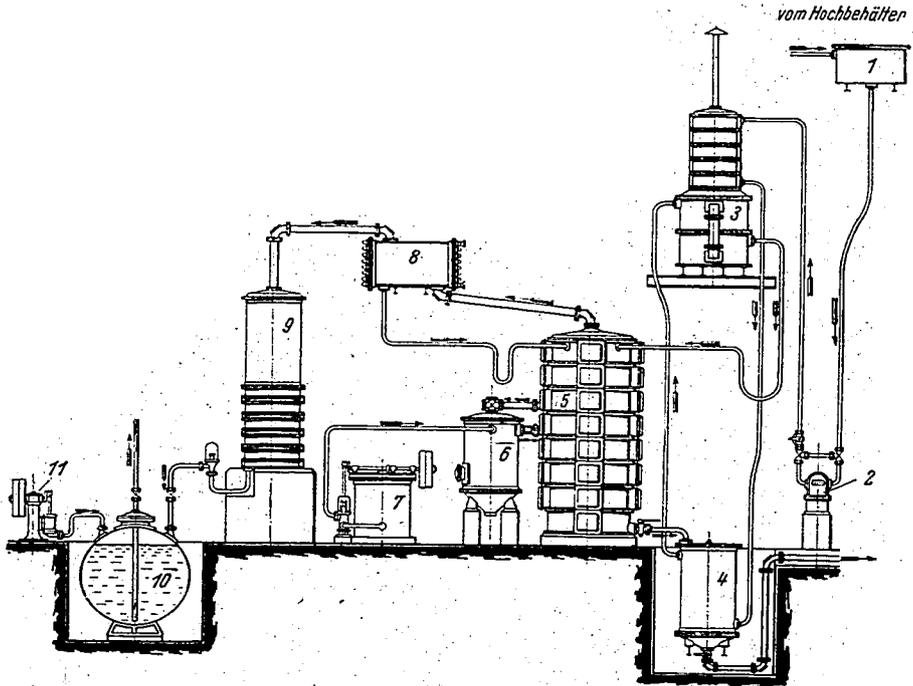


Abb. 12. Starkverdichtungsanlage (Bauart Zimmermann & Jansen).

Verteiler 1 kommende Rohwasser wird nach Durchlaufen des Wassermessers 2 zum Unterschied von einer Schwachverdichtungsanlage zuerst nach dem Kohlendioxydscheider 3 geleitet. Hier durchfließt das kalte Rohwasser zunächst die oberen Kolonnen des Apparates. Hierauf gelangt es durch den Abwasser-Vorwärmer 4 und von hier in vorgewärmtem Zustand wieder zurück nach den unteren Heizkammern des Kohlendioxydscheiders. In diesen wird zur Entbindung des Kohlendioxyds und des Schwefelwasserstoffs mittels Dampfschlangen die Temperatur auf 93 bis 96° erhöht. Anschließend gelangt das heiße Rohgaswasser, nach-

dem es den oberen Teil der Abtreibekolonne 5 passiert hat, in das Kalkmischgefäß 6. In diesem seitlich des Abtreibers angeordneten Apparat wird gleichzeitig die im Gefäß 7 zubereitete Kalkmilch zwecks Zersetzung der fixen Salze eingepumpt. Das Gemisch von Rohwasser und Kalkmilch fließt hierauf dem unteren Teil der Destillierkolonne zu. Die unter Anwendung von Dampf ausgetriebenen Ammoniak- und Wasserdämpfe entweichen aus der obersten Kammer der Kolonne. Zwischen Abtreiber und Verdichtungskühler ist ein Rückflußkühler 8 eingeschaltet, welcher in der Temperatur so gehalten wird, daß soviel Kondensat durch die Rückflußleitung nach der Kolonne zurückfließt, bis der restliche Anteil der übergehenden Dämpfe ein Konzentrat von dem gewünschten Ammoniakgehalt ergibt. Letzteres fließt aus dem Kühler 9 über einen sichtbaren Überlauf nach einem Vorratsbehälter 10, aus welchem mit Hilfe von Preßluft 11 das Konzentrat zum Versand verladen wird. Zur Lagerung von verdichtetem Ammoniakwasser bedient man sich schmiedeeiserner Kessel, die zwecks größerer Haltbarkeit meistens innen verbleit sind. Der Versand erfolgt gewöhnlich in Kesselwagen.

Abb. 13 zeigt einen Zweizonen-Verdichtungskühler für Ammoniakverdichtungsanlagen Bauart »Zimmermann & Jansen«. Dieser besteht aus zwei Teilen, wovon der eine als Röhrenkühler, der andere als Absorptionskühler ausgebildet ist. Der obere Teil dient dazu, die bei A eintretenden ammoniakhaltigen Wasserdämpfe nieder-

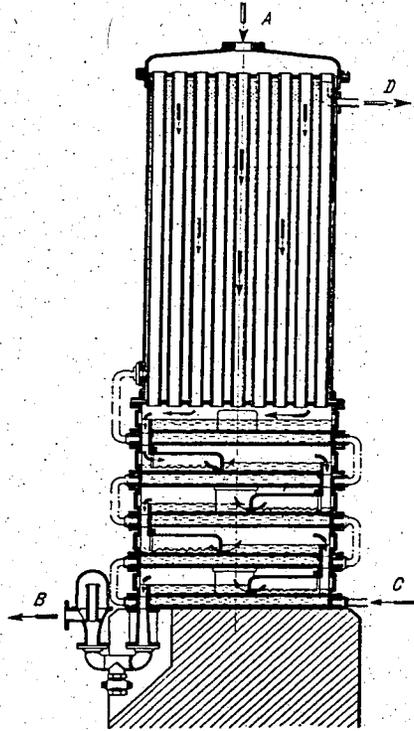


Abb. 13. Zweizonen-Verdichtungskühler (Bauart Zimmermann & Jansen).

zuschlagen und die Gase auf eine möglichst tiefe Temperatur zu bringen. In dem angeschlossenen Absorptionskühler ist das Ammoniakgas gezwungen, verschiedene Tauchungen im Kondensat unter gleichzeitiger Kühlung zu durchströmen, wobei sich die noch freien Ammoniakgase im Kondenswasser lösen. Das fertige Konzentrat fließt schließlich durch einen sichtbaren Überlauf bei B aus dem untersten Becken des Kühlers ab. Das Kühlwasser wird im Gegenstrom in Richtung von C nach D durch die gesamte Einrichtung geführt.

Für die Verdichtung des Ammoniakwassers bedient man sich auch sog. Zellenkühler, welche teils mit Frischwasser betrieben werden, teils auch als Wärmeaustauscher ausgebildet sind, wobei kaltes Gaswasser als Kühlmittel dient. Sie sind aus wellenförmig ausgebildeten, aufeinandergesetzten Platten zusammengesetzt und besitzen zwei Systeme von konzentrisch verlaufenden Kanälen, in welchen die Flüssigkeiten zwangsläufig aneinander vorbeigeführt werden. Dabei fließt die zu kühlende Flüssigkeit von oben nach unten, die zu erwärmende in umgekehrter Richtung.

Frahm<sup>1)</sup> berichtet über eine Gaswasser-Verdichtungsanlage, System Raschig, welche in einfacher Weise die Herstellung eines Konzentrats von 18 bis 20% Ammoniakgehalt ermöglicht. Das von Kohlendioxyd durch Erhitzung auf 92° befreite Rohgaswasser wird ohne Anwendung von Kolonnen mit direktem Dampf behandelt und das übergehende Ammoniak-Wasserdampfgemisch in einem Kühler üblicher Bauart niedergeschlagen. Die Betriebsweise ohne Verwendung von Kalkmilch bedingt allerdings einen Verzicht auf die Gewinnung der fixen Ammoniaksalze. Dieser wirtschaftliche Nachteil wird bei kleinen und mittleren Anlagen durch die Vorteile des einfachen Betriebes und des geringen Bedienungsaufwandes aufgehoben.

Der Dampfverbrauch zur Herstellung von konzentriertem Gaswasser ist je nach den Betriebsverhältnissen verschieden und liegt etwa zwischen 0,2 bis 0,35 t je 1 m<sup>3</sup> Rohwasser. Für das Abtreibeverfahren wird teils Abhitzedampf, teils direkter Dampf oder auch Abdampf von Dampfmaschinen bzw. Dampfturbinen verwendet. Der Verbrauch an Kalk (90% wirks. Kalziumoxyd) beläuft sich auf etwa 1,8 bis 2,0 kg für 1 kg fixes Ammoniak.

Die durch Verdichtung gewonnenen Ammoniakwässer sind Halberzeugnisse. Sie werden gewöhnlich an chemische Fabriken verkauft, welche diese auf verschiedene, technisch wichtige Ammoniakverbindungen weiterverarbeiten. Namentlich zur Herstellung von Ammoniak soda findet das verdichtete Ammoniakwasser ausgedehnte Verwendung. Das konzentrierte Ammoniakwasser der Gaswerke und Kokereien ist stets mehr oder weniger durch Schwefelverbindungen, Pyridine oder sonstige empyreumatische Stoffe verunreinigt. Mit dem auf synthetischem Wege hergestellten Konzentrat, welches sich durch absolute Reinheit auszeichnet, ist es nicht wettbewerbsfähig. Was die Erzeugung von verdichtetem Ammoniakwasser anbelangt, so steht diese namentlich im Kokereibetrieb der Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak an Bedeutung weit nach.

## 5. Herstellung von Salmiakgeist.

Die Herstellung dieses industriell wichtigen Produktes hat zur Voraussetzung, daß aus dem ursprünglichen Gaswasser ein nahezu chemisch

<sup>1)</sup> Gas- und Wasserfach 70 (1927), S. 482.

- Dampf
  - Wasser
  - Kühlwasser
  - Kondensat
- D  
W  
KW  
K

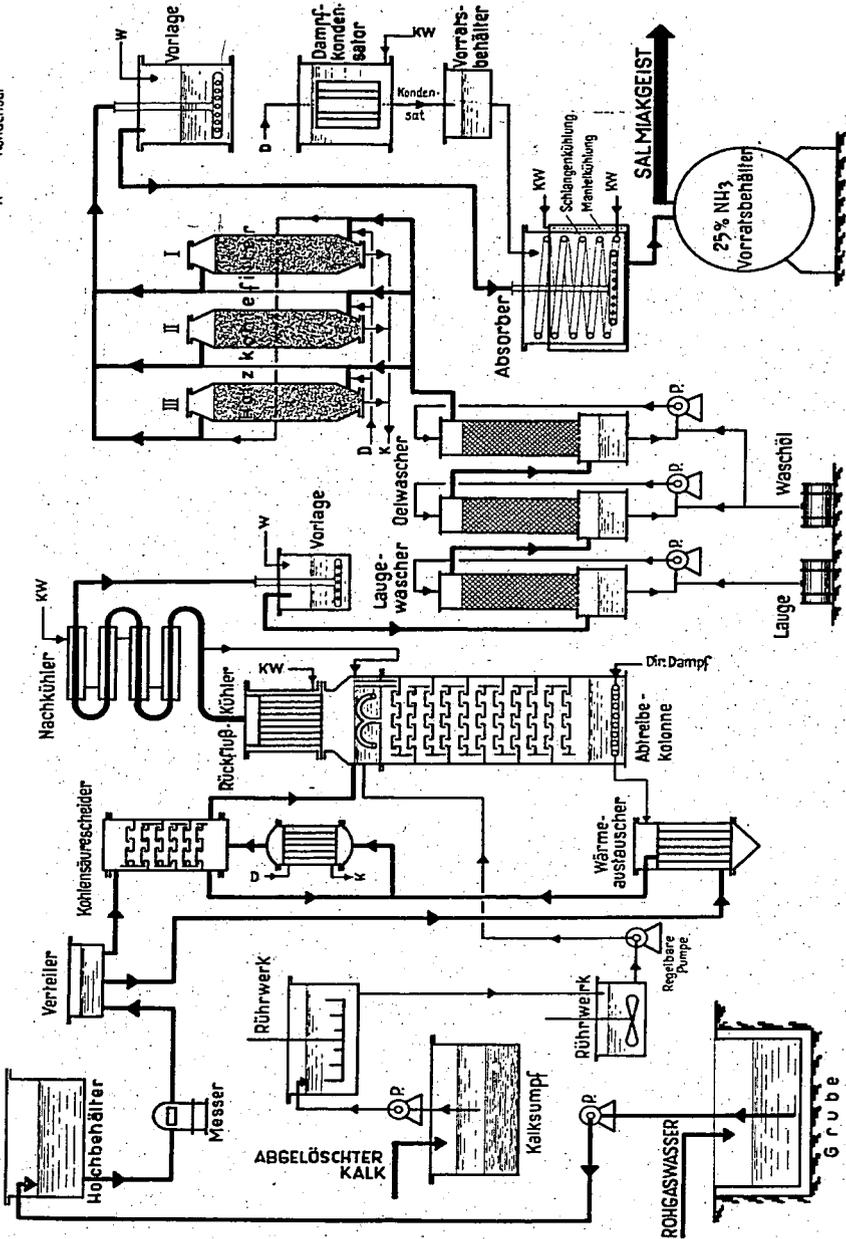


Abb. 14. Anlage zur Herstellung von Salmiakgeist aus Rohgaswasser.

reines Ammoniakgas gewonnen wird. Der Salmiakgeist, welcher eine mehr oder weniger konzentrierte Lösung von Ammoniak in destilliertem Wasser darstellt, muß vollkommen frei von verunreinigenden Bestandteilen sein. Das aus dem rohen Gaswasser ausgetriebene Ammoniak ist daher vor seiner Absorption in destilliertem Wasser einer Reihe von Reinigungsverfahren zu unterwerfen. Diese bestehen darin, das Ammoniakgas möglichst von Wasserdampf, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, organischen Basen und sonstigen empyreumatischen Stoffen zu befreien. Die Herstellung des Salmiakgeistes bedarf einer sehr sorgfältigen Betriebsüberwachung. Dieser Zweig der Gaswasserverarbeitung wird daher nur mittleren und größeren Werken vorbehalten bleiben, welche über die erforderlichen, geschulten Arbeitskräfte verfügen. Der Arbeitsvorgang bei der Erzeugung von chemisch reinem Salmiakgeist soll an Hand der in Abb. 14 wiedergegebenen, schematischen Zeichnung erläutert werden.

Von einem Hochbehälter aus läuft das etwa 1,2 bis 1,5% Ammoniak enthaltende Rohgaswasser zunächst einem Verteiler zu. Ein dazwischengeschalteter Wassermesser dient zur Feststellung der durchgegangenen Menge. Von dem Verteiler aus fließt ein Teil des Gaswassers (etwa  $\frac{2}{3}$ ) zunächst durch einen Wärmeaustauscher, welcher die Wärme des heißen, aus der Kolonne abfließenden Abwassers an das Rohwasser abgibt. Hierauf wird das vorgewärmte Gaswasser dem Kohlendioxydscheider zugeführt. Der andere Teil des kalten Rohwassers fließt vom Verteiler aus direkt in den oberen Teil des Entsäurers und dient hier zum Waschen der kohlendioxyd- und schwefelwasserstoffhaltigen Abgase, um evtl. flüchtiges Ammoniak zurückzuhalten. Der untere Teil des Kohlendioxydscheiders wird mit indirektem Dampf erwärmt. Das aus dem Apparat austretende, schwefelwasserstoffhaltige Kohlendioxyd wird nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs in einer besonderen Anlage zur Aufarbeitung von Natriumphenolat auf Karbolsäure verwendet. Aus dem Kohlendioxydscheider gelangt das entsäuerte, 80 bis 90° heiße Ammoniakwasser in die Abtreibekolonne, in welcher unter Zusatz von Kalkmilch die Destillation in bekannter Weise vor sich geht. Die erforderliche Kalkmilch wird durch eine Pumpe dem Abtreibeapparat zugeführt. Die Pumpe ist regelbar und wird von einer Dampfmaschine betätigt, die gleichzeitig ein Rührwerk für die Kalkmilch in Bewegung setzt.

Am Grunde der Kolonne ist eine Dampfbrause angebracht, durch welche die zum Abtreiben notwendige Dampfmenge zugesetzt wird. Die entbundenen, wasserdampfhaltigen Ammoniakgase müssen nun einem weitgehenden Reinigungsverfahren unterworfen werden. In dem unmittelbar auf der Abtreibekolonne sitzenden Rückflußkühler, sowie in dem dahintergeschalteten Nachkühler wird zunächst die Hauptmenge des mitgeführten Wasserdampfes niedergeschlagen, wobei das Kondensat wieder in die Kolonne zurückläuft. Die Ammoniakdämpfe gelangen

hierauf in eine mit gesättigtem Ammoniakwasser beschickte Waschvorlage, in welcher das in geringer Menge noch vorhandene Kohlendioxyd und der Schwefelwasserstoff entfernt werden. Der Sicherheit halber ist ein Laugewascher nachgeschaltet. Anschließend durchströmt das Ammoniakgas zwei nachgeschaltete Wascher. In diesen wird das Gas zur Entfernung des Pyridins mit Anthracenöl gewaschen. Von Zeit zu Zeit wird das angereicherte Washöl durch Destillation mit Wasserdampf regeneriert und kann so wieder von neuem verwendet werden. Drei nachgeschaltete, mit einem Gemisch von Holzkohle und aktiver Kohle beschickte Filter dienen dazu, das Ammoniakgas von empyreumatischen Stoffen zu befreien. Schließlich wird das Gas über eine weitere, ebenfalls mit gesättigtem Ammoniakwasser beschickte Waschvorlage in die Absorber geleitet. In diesen wird das nunmehr reine, von allen verunreinigenden Beimengen befreite Ammoniakgas von destilliertem Wasser aufgenommen und dabei ein 25proz. Salmiakgeist gewonnen. Der Absorptionsvorgang erfolgt unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung, weshalb die verwendeten Gefäße durch eingebaute Kühlschlangen gut gekühlt werden müssen. Zwecks starker Kühlwirkung sind außerdem noch besondere Wandungskühler vorgesehen.

Zum Absorbieren der Ammoniakgase werden sowohl Tonabsorber, wie auch geschlossene Eisenbehälter verwendet, von denen stets zwei oder mehr zu einem System vereinigt sind. Das Ammoniakwasser in den Waschvorlagen muß von Zeit zu Zeit erneuert werden; ebenso müssen die Kohlefilter zwecks Regenerierung des öfteren ausgedampft werden. Für je 1 m<sup>3</sup> Rohgaswasser beläuft sich bei der Stuttgarter Anlage der mittlere Dampfverbrauch auf 0,23 t, der Verbrauch an Kalk mit rd. 90% wirksamem Kalziumoxyd auf 11,6 kg.

Der Salmiakgeist kommt gewöhnlich als chemisch oder technisch reine Ware mit 25 bzw. 35% Ammoniakgehalt in den Handel. Er findet u. a. in der Heilkunde, in der Textil- und Papierindustrie sowie in Farbenfabriken ausgedehnte Verwendung.

#### D. Die Herstellung von Ammoniumsulfat.

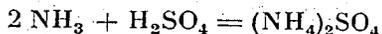
Das aus dem rohen Steinkohlengas gewonnene Ammoniak wird in weitaus den meisten Fällen auf das als Düngemittel für die Landwirtschaft wertvolle Ammoniumsulfat verarbeitet.

Von sämtlichen Ammoniakserzeugnissen der Nebenproduktenbetriebe stellt diese Verbindung das wichtigste und am leichtesten absetzbare Erzeugnis dar. Nebenbei sei bemerkt, daß der Ammoniakstickstoff hinsichtlich seiner Düngewirkung etwas niedriger als der Salpeterstickstoff zu bewerten ist. Während letzterer von den Pflanzen unmittelbar als Nährstoff aufgenommen und assimiliert wird, muß der Stickstoff des Ammoniaks durch Umsetzungsvorgänge im Boden zunächst in

salpetersaure Salze umgewandelt werden, bevor ihn die Pflanze aufzunehmen vermag<sup>1)</sup>. Bei den für die Sulfaterzeugung in Frage kommenden Verfahren unterscheidet man je nach Art der Teerscheidung und der Entfernung des Ammoniaks aus dem Gase die indirekte, direkte sowie halbdirekte Gewinnungsmethode. Die Arbeitsvorgänge bei den einzelnen Verfahren werden in den folgenden Abschnitten an Hand von Beschreibungen moderner Ammoniakgewinnungsanlagen noch eingehend erläutert.

### 1. Der Sättigerbetrieb.

Die Gewinnung von Ammoniak in Form von Sulfat beruht auf der chemischen Eigenschaft dieses Gases, vermöge seines stark basischen Charakters mit starken Säuren sehr leicht beständige, neutrale und lösliche Salze zu bilden. Die einfachste Art der Sulfaterzeugung besteht darin, das Gaswasser mit Schwefelsäure abzusättigen und die entstandene Salzlösung bis zur Kristallisation einzudampfen. Diese an sich sehr unwirtschaftliche Methode wird sehr selten und nur auf kleinsten Werken ausgeführt. Normalerweise geschieht die Herstellung von Ammoniumsulfat in der Weise, daß man entweder das aus dem Rohgaswasser abgetriebene Ammoniak oder das ammoniakhaltige Rohgas unmittelbar in Sättigungsgefäße einleitet, welche mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt sind. Bei geeigneter Konzentration der Badflüssigkeit scheidet sich hierbei das feste Salz kristallinisch aus. Zur Bindung des Ammoniaks verwendet man im allgemeinen rohe Schwefelsäure von 60° Bé mit einem Gehalt von 78% Schwefelsäure und einem Dichteverhältnis von 1,710. Auf Grund der molekularen Umsetzungsgleichung



werden beispielsweise für 100 kg Ammoniak zur Salzbildung 396,4 kg Schwefelsäure der angegebenen Konzentration benötigt. Im praktischen Betrieb rechnet man zur Bindung einer bestimmten Menge von Ammoniak mit der vierfachen Gewichtsmenge an 60grädiger Säure. Vor dem Einbringen in das Sättigungsgefäß wird die Schwefelsäure gewöhnlich durch Mischen mit Frischwasser oder durch Zugabe von Abtropflauge sowie abgeschleudeter Mutterlauge auf 40 bis 45° Bé verdünnt. Die Absorption des Ammoniaks verläuft unter starker Wärmeerzeugung, wobei die Bildungswärme für 1 Mol Ammonsulfat bei reinem Ammoniakgas und bei reiner Schwefelsäure von 100% 65,41 kcal beträgt. Für die technische Herstellung des Sulfats ist dies von besonderer Bedeutung, da die Reaktionswärme dazu benutzt wird, das mit dem Ammoniakgas und der Schwefelsäure in den Sättiger eingebrachte Wasser zu verdampfen.

Um Störungen im Sättigerbetrieb zu vermeiden, ist die Temperatur des Säurebades so zu halten, daß keine Kondensation von Wasser-

<sup>1)</sup> Vgl. Gas- und Wasserfach 66 (1923), S. 25.

dampf eintreten kann. Maßgebend für die Mindesttemperatur im Sättiger ist einerseits die mit der Säure eingeführte Wassermenge, andererseits der Wasserdampfgehalt der zu behandelnden Gase. Letzterer ist von dem angewandten Verfahren und damit auch von der Vorkühlung der Gase abhängig. Beim indirekten Verfahren ist kein Träger des Wasserdampfes in Form von Gas vorhanden. Um eine Kondensation zu vermeiden und gleichzeitig das Verdünnungswasser der Schwefelsäure zu verdampfen, muß zur Erzeugung von festem Salz die Badtemperatur über 100° betragen.

Beim direkten bzw. halbdirekten Verfahren<sup>1)</sup> ist hingegen das Ammoniak in einem Gase enthalten, das wechselnde Mengen von Wasserdampf mitführt. In diesem Fall liegt die erforderliche Badtemperatur je nach den Konzentrationsverhältnissen niedriger, und zwar mehr oder weniger über dem jeweiligen Taupunkt des Gases. Sofern die bei der Ammoniakabsorption im Sättiger auftretende Reaktionswärme nicht ausreicht, um eine Kondensation von Wasserdampf zu vermeiden, ist man gezwungen, dem Bad in irgendeiner Form Wärme von außen zuzuführen. Dies geschieht vielfach durch Erwärmung des Gases vor Eintritt in den Sättiger; oftmals genügt auch schon die Erwärmung, welche das Gas durch die Aufnahme der im Gassauger entstehenden Kompressionswärme erfährt. Mit eingehenden Untersuchungen über die theoretischen, physikalisch-chemischen Grundlagen der Sulfatbildung bei den verschiedenen Gewinnungsverfahren haben sich Roth<sup>2)</sup>, Schmidt<sup>3)</sup>, E. Terres und Patscheke<sup>4)</sup> befaßt, worauf in diesem Zusammenhang verwiesen wird.

Zur Aufbewahrung der konzentrierten Schwefelsäure dienen verbleite oder auch schmiedeiserne Vorratsbehälter. Diese sind gut verschlossen zu halten, damit keine Verdünnung der Säure durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft eintreten kann, da verdünnte Schwefelsäure im Gegensatz zu konzentrierter Säure das Metall stark angreift. Es empfiehlt sich, die Säure von einem Hochbehälter aus direkt der Sättigeranlage zuzuführen. Die Fortleitung der Säure geschieht gewöhnlich in Bleirohren; die dabei verwendeten Hähne sind aus Ton mit Küken aus Hartblei oder Phosphorbronze gefertigt.

Vor dem Einbringen in die Sättigungsgefäße wird die Schwefelsäure gewöhnlich auf einen Gehalt von etwa 50% gebracht. Man läßt zu diesem Zweck die Säure in einem besonderen Gefäß in Frischwasser oder in Sättigerlaugé einfließen.

1) Koppers Mitteilungen 6 (1924), Heft 1, S. 17; 7 (1925), Heft 4, S. 130.

2) Zeitschrift für angewandte Chemie 44 (1931), S. 559.

3) Gas- und Wasserfach 70 (1927), S. 725 ff.

4) Gas- und Wasserfach 74 (1931), S. 761 ff.

### a) Arbeitsweise und Bauart verschiedener Sättiger.

Die zur Absorption des Ammoniaks dienenden Sättigergefäße werden unter Anpassung an die jeweiligen Betriebsverhältnisse in den verschiedensten Bauarten ausgeführt. Grundsätzlich unterscheidet man sowohl Abtreibedampf- als auch Gassättiger. Bei dem erstgenannten System wird, wie schon der Name besagt, das abgetriebene Ammoniakgas zusammen mit den übergehenden Wasserdämpfen in das Säurebad eingeführt, was ausschließlich für das indirekte Gewinnungsverfahren in Frage kommt. Bei den anderen Verfahren handelt es sich dagegen um

sog. Gassättiger, bei denen das ammoniakhaltige Rohgas unmittelbar in die Schwefelsäure eingeleitet wird, so daß die Bindung des Ammoniaks in einer Gasatmosphäre erfolgt.

Die Abschwaden, welche bei der Sulfatgewinnung auf indirektem Wege aus dem Sättiger entweichen, enthalten in der

Hauptsache Wasserdampf, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff neben geringen Mengen Cyanwasserstoff. Die übelriechenden und giftigen

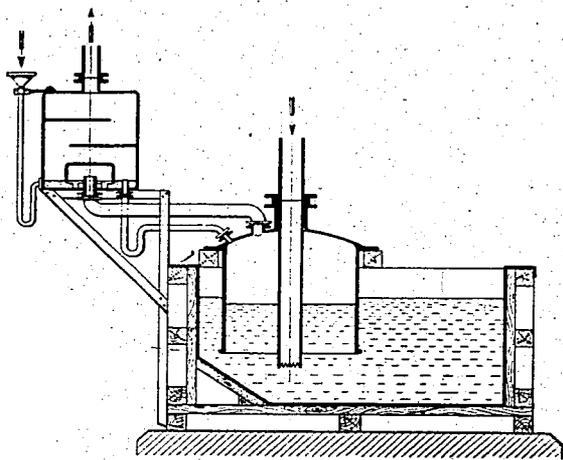


Abb. 15. Sättigungskasten mit einfacher Tauchglocke.

Abgase können, sofern es sich um größere Mengen handelt, nicht direkt in die Atmosphäre abgeführt werden. Man beseitigt die Gase in diesem Fall am einfachsten durch Rückführung in das Rohgas oder macht sie auf irgendeine andere Art unschädlich.

In früheren Jahren wurde das Ammoniumsulfat ausschließlich auf dem Wege über das Rohgaswasser hergestellt. Als Sättigungsgefäße dienten anfänglich nicht ganz geschlossene und innen mit Walzblei oder mit säurefesten Steinen ausgeschlagene Holzkästen. Aus dem bedeckten Teil des Kastens wurden durch ein aufgesetztes Kamin die aus dem Säurebad entweichenden Abgase abgesaugt.

Als eine verbesserte Form der ursprünglichen Sättigerkästen sind die sog. Glockenapparate aufzufassen (s. Abb. 15). Diese bestehen aus einem offenen, innen verbleiten Gefäß, in das eine Glocke eingehängt ist. Durch ein an seinem unteren Ende gezahntes Tauchrohr aus Hartblei, welches in die Glocke eingeführt ist, tritt das Ammoniakdampfgemisch in

fein verteiltem Zustand in die Säure ein. Die Abgase ziehen durch ein in die Glockendecke eingeführtes Rohr ab und gelangen zu einem Säureabscheider, welcher zum Zurückhalten etwa mitgerissener Säurenebel mit Prallflächen versehen ist. Vielfach sind diese Abscheider auch als Wascher ausgebildet, um das noch stets in geringer Menge im Abgas enthaltene Ammoniak nochmals mit Säure nachzuwaschen. Die Glockenapparate waren zuerst auf periodischen Betrieb eingestellt, wobei man jeweils eine bestimmte Säuremenge vorlegte. Nach erfolgter Sättigung wurde das ausgeschiedene Salz von Hand mit Blei- oder Kupferschaufeln herausgeschöpft und auf die Abtropfbühne gebracht. Um keine Betriebsunterbrechungen zu erleiden, wurde dabei gleichzeitig auf einen zweiten, mit frischer Säure beschickten Sättiger umgeschaltet. Später ging man dazu über, den Betrieb der Glockenapparate ununterbrochen zu gestalten. In dem Bestreben nach möglicher Vereinfachung der Betriebsweise hat man die Sättigungsapparate so ausgebildet, daß eine mechanische Entfernung des ausgeschiedenen Salzes möglich war. Dies wurde dadurch erreicht, daß man den unteren, trichterförmig auslaufenden Kasten mit einem Ejektor versah, welcher den Salzbrei mit Hilfe von Dampf oder Preßluft<sup>1)</sup> herausschaffte und auf die Abtropfbühne hob. Die offenen Sättiger haben den Nachteil, daß sie viel Handarbeit erfordern und zudem infolge mangelnder Durchmischung vielfach ein ungleichmäßiges Ammoniaksalz ergeben. Sie werden heute nur noch auf kleinen Gaswerken verwendet.

Im Laufe der Zeit, namentlich mit der Einführung der direkten und halbdirekten Verfahren, hat sich der ganz geschlossene Sättiger (System Wilton) entwickelt, der auch heute noch die gebräuchlichste Ausführungsform darstellt. Die neuzeitlichen, eisernen Sättigungsapparate besitzen gewöhnlich Holzverkleidung und sind innen verbleit oder zum Teil auch mit säurefesten Steinen ausgekleidet. Je nach Leistung sind sie in ihren Abmessungen sehr verschieden. Zur Bewältigung sehr großer Gasmengen finden Sättiger von 4 bis 5 m Höhe und einem Durchmesser bis zu 5 m Verwendung. Der untere Teil, sowie der Deckel sind gewöhnlich konisch ausgebildet. An dem mittleren, zylindrischen Teil ist ein Überlaufrohr angebracht, welches gestattet, die Höhe der Tauchung im Sättiger zu regeln. Um Ansätze von Salzkrusten an den Innenwänden der Haube zu vermeiden, bringt man vielfach Brausen an, welche dauernd die Wände mit Salzlösung benetzen; man kann auch die Haube direkt kühlen, so daß sich der Wasserdampf daran verdichtet und beim Herabfließen die Krustenbildung verhindert. Bei der ununterbrochenen Betriebsweise erfolgt die Ammoniakabsorption durch ein Säurebad, welches in bezug auf das gebildete Sulfat vollständig gesättigt ist und nur einen geringen Überschuß an freier Säure von etwa 3 bis 5% aufweist. Dieser Überschuß wird durch Zufluß frischer Säure

<sup>1)</sup> Vgl. DR.P. 316596, 454893.

nach Maßgabe des Schwefelsäureverbrauches zur Salzbildung ständig auf gleicher Höhe gehalten. Der Säuregehalt soll nicht über 5% ansteigen; da sehr saure Bäder zu schlecht ausgebildeten Kristallen führen. Für sämtliche Verfahren zur Sulfatbereitung weisen die Sättigungsapparate im Prinzip die gleiche Konstruktion auf und unterscheiden sich im wesentlichen nur durch ihre Größe.

Eine neuzeitliche Form eines geschlossenen Sättigers für ununterbrochenen Betrieb zeigt Abb. 16. Dieser besteht aus einem

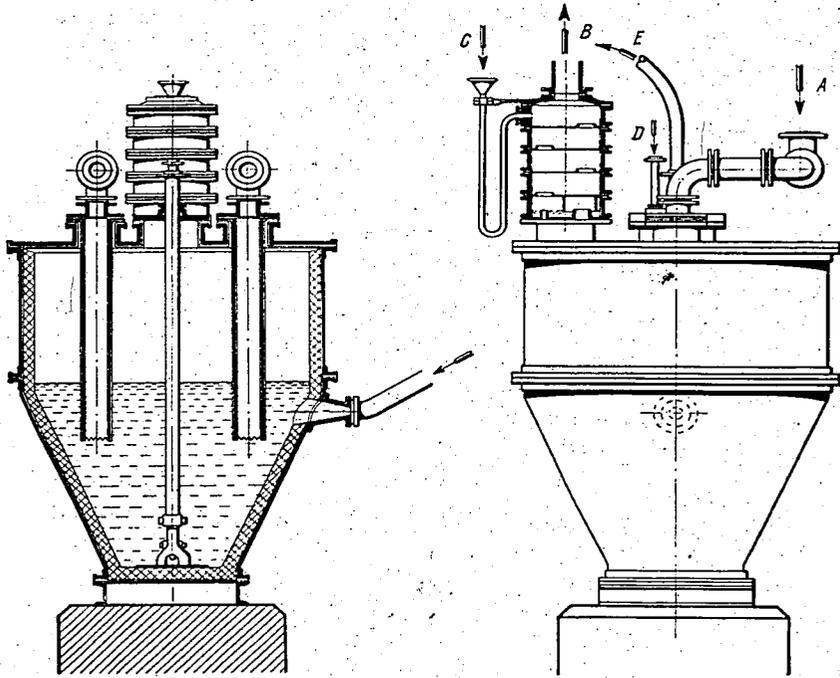


Abb. 16. Sättiger für ununterbrochenen Betrieb (Bauart Zimmermann & Jansen).

schmiedeeisernen Gefäß mit Bleiauskleidung und einer doppellagigen, säurefesten Ausmauerung. Über dem Gefäß ist noch eine Säurevorlage angebracht, durch welche die aus dem Sättiger austretenden Abdämpfe streichen. Das anfallende Salz wird durch einen im konischen Teil des Sättigers befindlichen Dampfstrahlheber aus dem Kasten gehoben. Die aus dem Abtreiber abziehenden, wasserdampfhaltigen Ammoniakgase werden bei *A* eingeführt, während die Abgase durch *B* entweichen. Der für den Ejektor benötigte Dampf strömt bei *D* ein und fördert durch die Leitung *E* das ausgeschiedene Salz aus dem Kasten. Durch den Trichter

C kann eine Spülung der Vorlage erfolgen. Ein Vorteil der geschlossenen Bauart liegt darin, daß die Bedienungsmannschaft durch die entweichenden Dämpfe nicht belästigt wird, wie das bei den offenen Sättigerformen der Fall ist.

Mit Rücksicht auf den Wettbewerb mit dem synthetisch erzeugten Ammoniak sahen sich die Nebenproduktenbetriebe in den letzten Jahren gezwungen, ein möglichst grobkristallines und streufähiges Düngesalz herzustellen. Um dies zu erreichen, war es erforderlich, die Bauart der Sättiger abzuändern und sie mit besonderen Vorrichtungen zu versehen. Da die Größe der einzelnen Sulfatkristalle im wesentlichen davon abhängt, welche Zeit den Kristallen für ihr Wachstum zur Verfügung steht, ging man dazu über, das Sättigerbad ständig in Bewegung zu halten<sup>1)</sup>. Hierdurch wird in weitgehendem Maße eine gleichmäßige Säurekonzentration im Sättiger erzielt, was ebenfalls von großem Einfluß auf den Kristallisationsprozeß ist. Für diesen Zweck hat beispielsweise die Firma Dr. C. Otto und Comp., Bochum, zwei neue Sättigerbauarten herausgebracht.

Bei diesen wird die Badflüssigkeit entweder durch Einblasen von Luft (beim indirekten Verfahren) bzw. Gas (beim halbdirekten und direkten Verfahren), oder auch durch einen Propeller in Bewegung versetzt, dessen Drehzahl in weiten Grenzen durch ein Variatorgetriebe geregelt werden kann. Neuartig ist bei den für das halbdirekte und direkte Verfahren verwendeten Sättigerbauarten, daß der bisher übliche Gasvorwärmer durch die Einschaltung eines Laugeerhitzers in den Laugekreislauf in Wegfall kommt. Durch diese Anordnung läßt sich die Temperatur des Sättigerbades einfacher und genauer einhalten; dabei wird wegen des besseren Wärmeüberganges weniger Dampf benötigt. Da an Stelle des Gases die Lauge als Wärmeüberträger benutzt wird, deren spezifische Wärme bedeutend höher ist als die des Gases, ist man in der Lage, die gleichen Wärmemengen mit niedriger Temperatur einzubringen.

Die Unterschiede der bei Gas- und Laugevorwärmung herrschenden Temperaturverhältnisse gehen aus nachstehender Aufstellung hervor:

	Temperaturen des in den Sättiger eintretenden Gases:	
	bei dem	bei dem
	direkten Verf.	halbdirekten Verf.
bei Gasvorwärmung . . . . .	105°	75°
bei Laugevorwärmung . . . . .	75°	35°

	Temperaturen der Lauge im Sättiger:	
	bei dem	bei dem
	direkten Verf.	halbdirekten Verf.
bei Gasvorwärmung . . . . .	85°	56°
bei Laugevorwärmung . . . . .	80°	50°

<sup>1)</sup> Vgl. Brennstoff-Chemie 16 (1935), S. 196.

Durch die Herabsetzung der Temperatur wird die Bildung großer Kristalle außerordentlich erleichtert.

Abb. 17 zeigt einen Otto-Sättiger mit Badbewegung durch Preßgas. Das Gas strömt oben durch den seitlichen Stutzen in das zentrale Einführungsrohr ein und wird bei *a* durch Leitschaukeln so in das Bad eingeführt, daß die Flüssigkeit in drehende Bewegung kommt. Nach erfolgter Absorption des Ammoniaks durch die Säure wird das Gas durch den Säureabscheider *e* abgeführt, in welchem mitgerissene Salzlauge

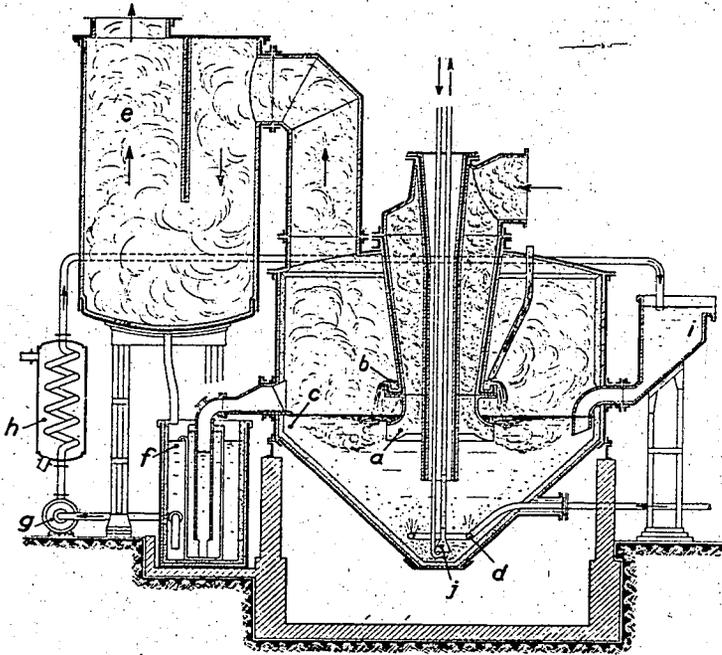


Abb. 17. Otto-Sättiger mit Badbewegung durch Preßgas zur Herstellung von grobkristallinem Salz.

nebel durch Prallwirkung zurückgehalten werden. Über der Badoberfläche befindet sich eine Rinne *b*, welche die frisch zufließende Säure verteilt. Durch eine Ringbrause *d* wird Preßgas eingeblasen, welches die sich bildenden Kristalle so lange in der Schwebe hält, bis sie die gewünschte Größe haben und von selbst zu Boden sinken. Das im unteren konischen Teil sich ansammelnde Salz wird mittels Ejektor *j* zur Schleuder hochgefördert. Zwecks Vermeidung einer Verunreinigung der Säure durch kondensierende Teerspuren, welche sich zunächst an der Oberfläche sammeln, wird ständig ein Teil der Salzlauge in den Überlauftopf *f*

abgezogen und nach Ausscheidung der Teerteilchen mit Hilfe der Laugepumpe *g* wieder dem Laugeeinlaufftopf *i* zugeführt. Durch Einstellung der Umlaufmenge und des Vorwärmers *h* erfolgt gleichzeitig eine Regelung der Temperatur des Bades. Die aus der Zentrifuge abfließende Lauge wird ebenfalls dem Laugeeinlaufftopf *i* wieder zugeführt. Für das indirekte Verfahren kann die besondere Umlaufvorrichtung *f*, *g*, *h* in Wegfall kommen, sowie der Säureabscheider *e* wesentlich kleiner gestaltet werden. Mit dem Sättiger vorstehender Bauart läßt sich ein Salz herstellen, welches den Handelsvorschriften bezüglich Stickstoffgehalt und Gehalt an freier Säure entspricht und folgende Korngrößen besitzt:

- mindestens 40% Korn über 0,5 mm,
- mindestens 95% Korn über 0,2 mm,
- höchstens 25% Korn über 2,0 mm.

Abb. 18 zeigt einen Absorptionssättiger der Firma J. F. Collin in schematischer Darstellung. Die feine Aufteilung des eingeführten Gasstromes wird hier durch die rotierende Bewegung eines am unteren Ende des Tauchrohres angebrachten Schauffelrades bewirkt. Hierdurch wird eine gleichmäßige und vollkommene Absorption des Ammoniakgases erzielt und damit auch der Verlust im Endgas auf das geringste Maß beschränkt. Infolge der ständigen Bewegung der Badflüssigkeit werden die für eine einheitliche Kristallbildung schädlichen Dichteunterschiede vermieden und ein gleichmäßig grobkristallines Salz erhalten.

Im Gegensatz hierzu kristallisiert das Ammoniumsulfat beim Sättigerbetrieb ohne Rührvorrichtung in feinen Säulen, welche leicht zusammenbacken und dadurch die Streufähigkeit beeinträchtigen.

Abgesehen von physikalischen Einflüssen wird das Kristallisationsverfahren auch von chemischen nicht unwesentlich beeinflusst. So besteht nach Untersuchungen von Klempt<sup>1)</sup> eine geradlinige Abhängigkeit der Korngröße vom Eisengehalt des Salzes, welcher von der Schwefelsäure herrührt. Mit der allmählichen Steigerung des Eisengehalts des Sättigerinhalts tritt gleichzeitig eine Verkleinerung der Korngröße des ausgeschiedenen Salzes ein. Für normengemäßes Ammoniumsulfat beträgt die höchstzulässige Menge an Eisen 10 mg/100 g Salz.

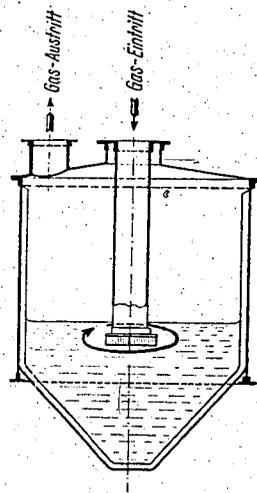


Abb. 18. Absorptionssättiger (Bauart Collin).

<sup>1)</sup> Brennstoff-Chemie 15 (1934), S. 35; 12 (1931), S. 174; 16 (1935), S. 196

## b) Nachbehandlung des gewonnenen Sulfats.

Das im Sättiger sich ausscheidende Ammoniumsulfat stellt einen Kristallbrei dar. Um hieraus ein säurefreies, trockenes und gut streufähiges Enderzeugnis herzustellen, muß das Sulfat einer besonderen Nachbehandlung unterworfen werden. Zu diesem Zweck wird zunächst das Salz aus dem Sättiger mittels Dampf oder Druckluft auf eine Abtropfbühne gefördert und gelangt von hier aus unter Benutzung einer Rutsche o. dgl. in eine Salzscheider. In dieser wird es durch Zentrifugieren von der anhaftenden Mutterlauge befreit. Die normalen Salzzentrifugen besitzen eine horizontal angeordnete, mit Löchern versehene Lauftrommel, welche von einem aus besonders zähem Material gefertigten Gehäuse umgeben ist. Letzteres dient als Schutzgehäuse und zugleich auch zum Auffangen der abgeschleuderten Lauge, welche man zusammen mit der auf der Abtropfbühne anfallenden Lauge stets wieder dem Sättigungsgefäß zuführt. Die ausgeschleuderte Flüssigkeit wird durch einen tangential gerichteten Abflußstutzen von großem Querschnitt abgeführt.

Die Schleudertrommel ist gewöhnlich aus Stahl, Kupfer oder Phosphorbronze gefertigt, während der Schutzmantel aus Eisen besteht und auf der Innenseite verbleit ist. Außerdem ist die Zentrifuge mit einer besonderen Einfüll- sowie Entleerungsvorrichtung versehen. Ist das Abschleudern beendet, so wird die Drehgeschwindigkeit vermindert und die Vorrichtung zum Entleeren auf hydraulischem oder mechanischem Wege in Tätigkeit gesetzt. Dabei schiebt sich ein Messerkopf gegen die Innenwand der Trommel vor und schabt das zentrifugierte Salz von der Wand ab. Dieses wird schließlich durch einen angebauten Entleerschacht ausgetragen. Der Antrieb der Schleudertrommel erfolgt entweder mit Hilfe eines Riemens oder durch einen direkt gekuppelten Motor.

Zur Verwendung für Düngezwecke muß das Ammoniumsulfat einen möglichst geringen Gehalt an freier Säure aufweisen und darf keine schädlichen Rhodanverbindungen enthalten. Heute stellt man gewöhnlich sog. neutrales Sulfat mit einem Gehalt an freier Säure von nicht mehr als 0,02% her. Ferner soll das fertige Salz rein weiß oder höchstens nur schwach grau gefärbt sein und eine gute Streufähigkeit besitzen. Letztere ist nur bei Abwesenheit überschüssiger Säure zu erreichen, weil die Schwefelsäure infolge ihrer hygroskopischen Eigenschaft die Salzkristalle durch Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft klebrig macht. Die Entfernung der im geschleuderten Ammoniumsulfat stets noch vorhandenen Säure läuft darauf hinaus, die notwendige Neutralisation mit gasförmigem Ammoniak bzw. Ammoniakwasser oder auch festem Ammoniumkarbonat vorzunehmen<sup>1)</sup>. Dies kann vor, während

<sup>1)</sup> Gas- und Wasserfach 68 (1925), S. 776; 69 (1926), S. 832.

und auch nach dem Abschleudern erfolgen<sup>1)</sup>. Die Vornahme der Neutralisation vor dem Zentrifugieren ist wenig zu empfehlen, da in diesem Falle die Sulfatkrystalle nicht unbedeutende Mengen an saurer Sättigerflüssigkeit enthalten, womit ein erheblicher Aufwand an Neutralisierungsmittel verbunden ist. Die Behandlung des Salzes mit gasförmigem, schwefelfreiem Ammoniak hat sich in der Praxis als vorteilhaft erwiesen; ebenso läßt sich die erforderliche Neutralisation mit trockenem, pulverförmigem Ammoniumkarbonat in besonderen Mischvorrichtungen mit Erfolg anwenden. Das Einspritzen von geringen Mengen heißen oder kalten Waschwassers in die Schleuder genügt nicht, um die anhaftende Säure restlos zu entfernen.

In vielen Fällen zeigt das fertige Ammoniumsulfat eine graue Verfärbung. Wie Untersuchungen von Weindel<sup>2)</sup> gezeigt haben, ist diese fast ausschließlich auf einen an sich äußerst geringen Gehalt an Sulfiden des Eisens, Bleis, Kupfers und Arsens, oder auf Spuren von Teer zurückzuführen. Durch Verwendung schwefelwasserstofffreier Neutralisierungsmittel lassen sich derartige Mißfärbungen weitgehend vermeiden; unter Umständen empfiehlt es sich auch, das Gaswasser zwecks vollständiger Entfernung der teerigen Bestandteile über Koksstücke zu filtrieren. Zuweilen treten bei dem Salz auch schwach gelbliche, rötliche oder bläuliche Färbungen auf, welche von der Anwesenheit geringer Spuren von Arsen-, Rhodan- und Eisencyanverbindungen herrühren.

Nach dem Abschleudern besitzt das Ammoniumsulfat gewöhnlich noch einen Wassergehalt von 3 bis 6%. Um ein Zusammenbacken des Ammoniumsulfats beim Lagern zu verhindern, ist es zweckmäßig, das Salz vor seiner Lagerung besonders zu trocknen. Am einfachsten geschieht dies durch Trocknen an der Luft oder durch besondere, im Salzlager eingebaute Heizkörper. Vielfach wird auch das Salz in besonderen Einrichtungen gedarrt, welche im Innern schichtweise angeordnete Trockenteller besitzen. Hierbei wird das aufgegebene Frischsalz mittels Abstreicher von Teller zu Teller befördert, während gleichzeitig heiße Luft oder Abgase im Gegenstrom von unten nach oben streichen und die Feuchtigkeit mit abführen. Ferner sind sog. dampfbeheizte Muldentrockner mit einer inneren Einrichtung für den Transport und die Durchlüftung des zu trocknenden Gutes in Anwendung. Da Ammoniumsulfat bei langem Lagern leicht zu Klumpenbildung neigt, sind vielfach Salzmühlen in Gebrauch, welche das zusammengebackene Salz unter möglichster Schonung der Kristalle zerkleinern, um ein streufähiges Salz zu erzielen. Durch eine Beimischung von Kali- bzw. Natronsalzen in Form von Sulfaten oder Chloriden läßt sich ein Zusammenballen und

<sup>1)</sup> Vgl. Brennstoff-Chemie 8 (1927), S. 105; Gas-Journal 182 (1928), S. 1014.

<sup>2)</sup> Brennstoff-Chemie 8 (1927), S. 104; 9 (1928), S. 46; Gas- und Wasserfach 68 (1925), S. 824.

Erhärten des Sulfats während der Lagerung verhindern<sup>1)</sup>. Das fertige Salz wird gewöhnlich lose oder auch in Säcken verpackt zum Versand gebracht<sup>2)</sup>.

## 2. Das indirekte Verfahren.

In Gaswerken, bei denen das indirekte Verfahren zur Erzeugung von verdichtetem Ammoniakwasser zuerst Anwendung gefunden hat, wird das Ammoniumsulfat ausschließlich auf diesem Wege gewonnen. Dagegen sind bisher im Gaswerksbetrieb weder die direkten, noch die halbdirekten Verfahren der Ammoniumsulfatgewinnung zur Einführung gelangt.

Das indirekte Verfahren hat, worauf bereits an anderer Stelle hingewiesen wurde, den großen Vorzug, daß das gewonnene Ammoniak nicht allein auf Sulfat, sondern unter Anpassung an die jeweilige Marktlage beliebig zu allen im Handel gewünschten Ammoniakergzeugnissen weiterverarbeitet werden kann. Zudem besitzt es den nicht zu unterschätzenden Vorteil völliger Unabhängigkeit vom Ofenbetrieb und einer erhöhten Betriebssicherheit. Auch im Nebenproduktbetrieb der Kokerien hat das indirekte Verfahren Eingang gefunden und wird heute von vielen Werken den beiden anderen Gewinnungsverfahren vorgezogen. Überdies scheint die künftige Entwicklung der Ammoniakverarbeitung in dieser Richtung zu liegen. In Abb. 19 ist eine neuzeitliche Ammoniakgewinnungsanlage, Bauart Dr. C. Otto und Comp. nach der indirekten Methode schematisch dargestellt.

Das von den Öfen kommende Rohgas durchströmt zunächst nacheinander mehrere Röhrenkühler und gelangt über den Gassauger in zwei weitere Schlußkühler, um die im Gebläse aufgenommene Verdichtungswärme zu vernichten. Die auf dem Wege von der Vorlage bereits abgeschiedenen Kondensate werden durch einen Abzweig der Rohrleitung einem Vorscheidebehälter zugeleitet. Hierauf geht das gekühlte Gas durch drei hintereinandergeschaltete Ammoniakwascher und im Anschluß hieran in die Benzolwascher. Das sich im Vorscheidebehälter abtrennende Ammoniakwasser wird zur Berieselung der Vorlage benutzt und dorthin ständig im Kreislauf zurückgepumpt. Der Rohteer läuft zusammen mit den Kondensaten der Kühler einem Hauptscheidebehälter zu. In diesem findet eine Abtrennung des gesamten Teeres statt, welchen man über einen Hochbehälter seiner Weiterverarbeitung zuleitet. Das Ammoniakwasser aus dem Scheidebehälter, welches nur etwa 0,5 bis 0,6% Ammoniak enthält, wird zur weiteren Anreicherung auf den zweiten Ammoniakwascher aufgegeben. Im übrigen werden die drei Wascher mit Frischwasser berieselt, welches in den an letzter Stelle

<sup>1)</sup> DRP: 305 715.

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung 57 (1933), S. 364.

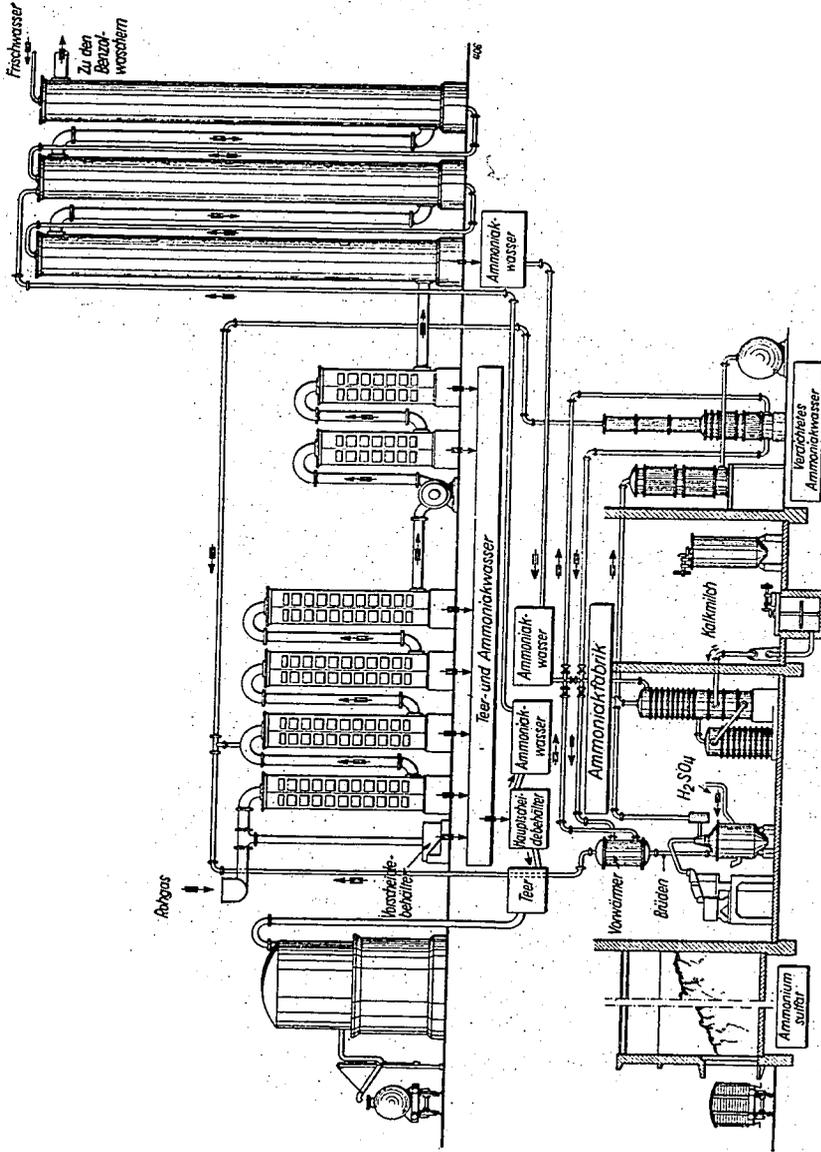


Abb. 19. Schema einer indirekten Ammoniakgewinnungsanlage.

stehenden Wascher eintritt und die Waschergruppe im Gegenstrom zum Gas durchläuft. Das aus dem ersten Wascher ablaufende Wasser enthält 1,2% Ammoniak und fließt nunmehr der Ammoniakfabrik zu, in der seine Aufarbeitung auf Sulfat oder verdichtetes Ammoniakwasser in üblicher Weise erfolgt.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, bei der Ammoniakwäsche für die Berieselung des letzten Waschers an Stelle von Frischwasser das rückgekühlte, weiche Abwasser einer besonderen Abtreibekolonne zu verwenden, in welcher dauernd ein gewisser Teil des anfallenden Ammoniakwassers ohne Kalkzusatz abgetrieben wird.

Aus Gründen der Ersparnis an Dampf und Kalk hat man in den vergangenen Jahren vielfach neue Wege der Ammoniakgewinnung nach dem indirekten Verfahren beschritten<sup>1)</sup>. So werden beispielsweise in der Zentralkokerei des Lothringer Konzerns in Hiltrop die fixen Ammoniumsalze getrennt von den flüchtigen durch umlaufendes, nicht gekühltes Wasser bei Temperaturen von 80 bis 85° herausgewaschen, wobei man mit der Ammoniakreicherung bis auf 3 bis 4% geht. Die erhaltene Lösung der fixen Ammoniumsalze kann entweder auf festes, viel Ammoniumchlorid enthaltendes Düngesalz eingedampft oder unter Kalkzusatz in normalen Destillierkolonnen verarbeitet werden. Das flüchtige Ammoniak wird nach erfolgter Kühlung des Gases für sich in einer zweiten Stufe in Hordenwaschern herausgenommen und das anfallende, von fixen Salzen freie Gaswasser ohne Zugabe von Kalk abgetrieben. Hierbei kann das klare Abwasser, nachdem man es zuvor gekühlt hat, entweder aufs neue zum Waschen des Rohgases oder auch als Kühlwasser verwendet werden. Gleichzeitig wird das Abwasser der Kolonne in einem Wärmeaustauscher zur Vorwärmung des abzudestillierenden Wassers verwendet.

Bei einem ähnlichen, von F. J. Collin, A. G., Dortmund, stammenden Verfahren wird das Rohgas in einem Kühler durch Berieselung mit gekühltem, aus dem Gas selbst ausgefallenen Ammoniakwasser gekühlt. Anschließend erfolgt die Auswaschung des Ammoniaks in Waschern, welche ebenfalls mit gekühltem Ammoniakwasser betrieben werden. Das Ammoniakwasser befindet sich in ständigem Kreislauf und wird jeweils auf indirektem Wege zurückgekühlt, bevor man es wieder auf den Gaskühler und die Wascher zurückpumpt.

Entsprechend der Zunahme durch das anfallende Kondensat wird ständig ein Teil des angereicherten Ammoniakwassers einer Abtreibekolonne zugeführt und die flüchtigen Ammoniakverbindungen ohne Kalkzusatz abgetrieben. Das den Abtreiber verlassende Wasser enthält noch sämtliche fixen Ammoniumsalze. Es wird zunächst auf ein Kühlgerüst gepumpt, wo eine teilweise Verdunstung des Wassers stattfindet, und

<sup>1)</sup> Brennstoff-Chemie 13 (1932), S. 350; Stahl und Eisen 48 (1928), S. 760.

hierauf ebenfalls in einem Kreislauf wieder teils dem Kühler, teils den Wäschern zugeführt. Durch diesen ständigen Kreislauf über den Kühlturm wird eine restlose Verdunstung des im Kühler niedergeschlagenen Kondenswassers erzielt. Gleichzeitig reichert sich das Ammoniakwasser allmählich mit fixen Salzen an. Um den Gehalt des Wassers nicht über eine bestimmte Höhe kommen zu lassen, wird ständig ein kleiner Teil den Sättigern der Anlage zugeführt, wo die fixen Ammoniaksalze zusammen mit dem übrigen Sulfat auskristallisieren.

In einigen Kokereien des Donezbeckens wird nach L. Fokin<sup>1)</sup> das Ammoniak in einem Kreisprozeß mit destilliertem Wasser aus dem Rohgase herausgewaschen. Das erhaltene Ammoniakwasser, welches nur geringe Mengen an fixen Salzen enthält, wird hierauf ohne Kalkzusatz abgetrieben und das Abwasser unter Ausnutzung der Wärme in Austauschvorrichtungen nach erfolgter Kühlung erneut zur Gaswaschung benutzt. Hat sich das ständig im Umlauf befindliche Waschwasser genügend an gebundenen Ammoniums Salzen angereichert, was nach ca. 100 Umläufen der Fall ist, so wird es schließlich einmal mit Kalk abgetrieben. Der Wasch- und Destillationswirkungsgrad soll 97% betragen.

### 3. Das direkte Verfahren.

Bei dem indirekten Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfat wird das gesamte Ammoniak dem Rohgas durch Wasser entzogen, wodurch bei der Verarbeitung des Gaswassers unvermeidlich große Mengen an Abwasser entstehen. Hinzu kommt noch, daß die zur Kühlung, Waschung und Destillation benötigten Einrichtungen eine gewisse Umständlichkeit des Verfahrens bedingen. In der Kokereiindustrie, welche anfänglich das indirekte Verfahren der Gaswerke übernommen hatte, waren die Bestrebungen schon frühzeitig auf eine möglichste Vereinfachung der Betriebsweise gerichtet. Nach anfänglichen Fehlschlägen führten diese Bestrebungen schließlich zu ganz neuen Methoden der Ammoniakgewinnung aus den Kohlgasen. Das Ziel aller in dieser Richtung angestrebter Neuerungen bestand darin, das Ammoniak aus dem Gas auf direktem Wege ohne Zwischenstufen als marktfähiges Erzeugnis zu gewinnen.

Die ersten Versuche dieser Art reichen bis ins Jahr 1840 zurück, doch erlangten erst die von Franz Brunk in Dortmund um die Jahrhundertwende vorgenommenen Versuche praktische Bedeutung. Diese waren für die weitere geschichtliche und technische Entwicklung richtunggebend. Brunks Vorschlag ging zunächst dahin, das Rohgas höchstens nach beschränkter Kühlung zwecks Bindung des Ammoniaks direkt in ein Schwefelsäurebad zu leiten. Im Anschluß hieran sollte dann erst die Abscheidung von Teer und Wasserdampf aus dem Gas vorge-

<sup>1)</sup> Brennstoff-Chemie 8 (1927), S. 110; Journal d. chem. Industrie (russ.) 2 (1925/26), S. 319.

nommen werden. Dies war aber insofern undurchführbar, als auf diesem Wege bei der im Sättiger herrschenden Temperatur von unter 100° eine teilweise Ausscheidung des Teeres erfolgte, was zu einer Verunreinigung des Salzes führte. Dabei fand auch gleichzeitig ein teilweiser Angriff des Teers durch die konzentrierte Säure statt. Ein weiterer Mißstand lag darin, daß bei dieser Betriebsweise auch das fixe Ammoniak und hier vor allem das Chlorammonium in das Sättigerbad gelangte. Durch Einwirkung der Schwefelsäure entstand vielfach Salzsäure, welche in Dampfform mit den Gasen den Sättiger verließ und in den Rohrleitungen und Apparaten Zerstörungen hervorrief. Brunk<sup>1)</sup> ging daher später dazu über, vor Eintritt des Gases in den Sättiger eine heiße Teerscheidung vorzunehmen und das Ammoniak- und wasserdampfhaltige Gas bei einer oberhalb des Taupunkts liegenden Temperatur in das Säurebad einzuleiten. Im Laufe der Zeit hat gerade das direkte Verfahren mancherlei Wandlungen durchgemacht, bis es schließlich von den Firmen Dr. C. Otto und Comp. und Heinrich Koppers erstmals zu einer für die Praxis einwandfreien Betriebsweise gestaltet werden konnte. Der Gang des direkten Otto-Verfahrens ist in Abb. 20 schematisch dargestellt.

Aus dem von der Vorlage kommenden Rohgas werden wie beim indirekten Verfahren die Vorlage-Kondensate durch eine abfallende, an das Produktionsrohr angeschlossene Rohrleitung abgetrennt. In dem anschließenden Kühler wird dann das Gas indirekt auf etwa 75 bis 80° heruntergekühlt. Bei modernen Anlagen mit Vorlageberieselung kann dieser Kühler auch in Wegfall kommen, da hierbei das Gas bereits in der Vorlage auf diese Temperatur heruntergekühlt wird. Das Gas durchstreicht anschließend einen Teerstrahlapparat, in welchem das Rohgas mit eingedüstem, warmem Teer gewaschen wird, welcher dabei auch die im Gas vorhandenen Teernebel mitreißt und damit zur Ausscheidung bringt. An Stelle des Teerstrahlapparates kann auch eine elektrische Teerreinigung vorgesehen werden. Das von Teer befreite, noch warme Gas strömt hierauf direkt in den Sättiger, dessen Badflüssigkeit das Ammoniak in fortwährendem Betrieb aus dem Gase herauswäscht. Nach erfolgter Ammoniakabsorption wird schließlich das Gas in direkten Kühlern heruntergekühlt und von einem Gebläse über eine Schlußkühleranlage den Benzolwaschern zugeführt. Die Kondensate der Vorlage des Vorkühlers sowie des Teerscheiders, welche in wesentlich kleineren Mengen als beim indirekten Verfahren anfallen, fließen einem Scheidebehälter zu. Aus diesem wird das Ammoniakwasser nach erfolgter Trennung vom Teer einer kleinen, zusätzlichen Destillationseinrichtung zugeleitet. Die aus der Abtreibekolonne entweichenden Dämpfe werden der Rohgasleitung unmittelbar vor dem Sättiger zugegeben und auf diese Weise im Säurebad ebenfalls als Sulfat gebunden. Ist ein genügend großer Ammoniakwasserbehälter vorhanden, so braucht beim

<sup>1)</sup> Vgl. DR.P. 167 022, 181 384, 289 519.

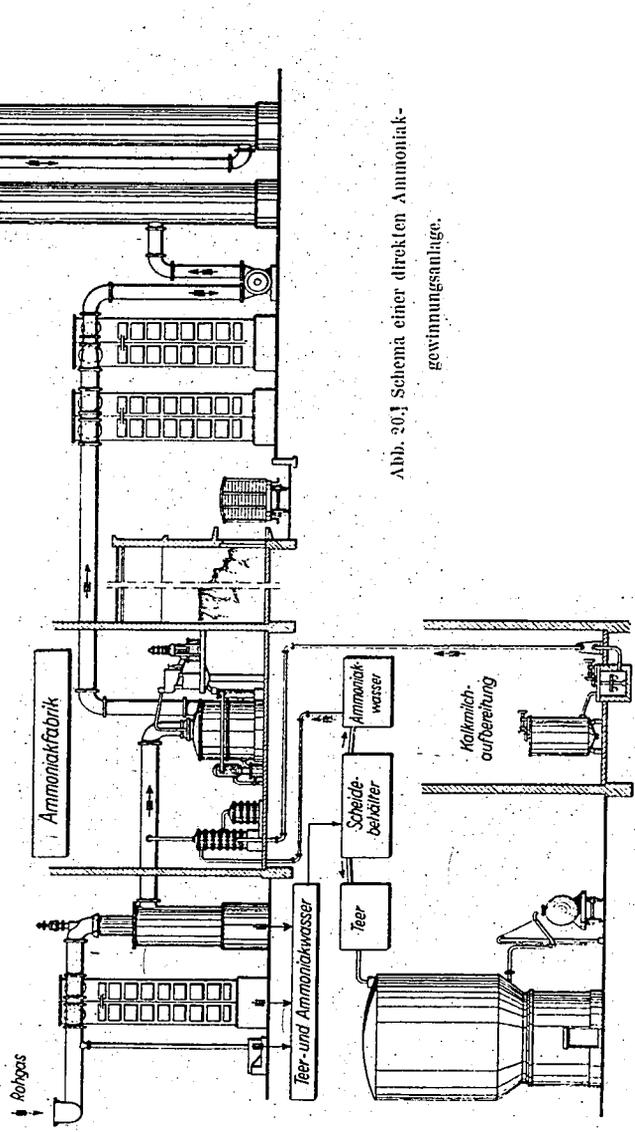


Abb. 201 Schema einer direkten Ammoniakgewinnungsanlage.

direkten Verfahren die Destillierkolonne nur von Zeit zu Zeit in Betrieb genommen zu werden. Die Weiterbehandlung des gewonnenen Sulfats erfolgt schließlich in der üblichen Weise.

Ein weiteres Verfahren zur direkten Gewinnung des Ammoniaks, welches auf einem anderen, von der vorerwähnten Arbeitsweise abweichenden Prinzip beruht, wurde von der Firma Carl Still geschaffen. Dem Verfahren liegt der Gedanke zugrunde, das von den Öfen kommende heiße Rohgas zunächst abzukühlen, wobei der Teer und das dampfförmig enthaltene Wasser zur Abscheidung gelangen und hernach das Rohgas wieder so weit zu erwärmen, daß es das ganze bei der Kondensation abgegebene Wasser wieder dampfförmig aufnehmen und weitertragen kann. Die Arbeitsweise besteht darin, daß sowohl das Abkühlen als auch die nachfolgende Wiedererwärmung des Gases auf direktem Wege durch unmittelbare Einwirkung von Wasser erfolgt und daß hierzu in ständigem Kreislauf immer wieder dieselbe Wassermenge benutzt wird. Das Gas wird bei diesem Verfahren vollkommen von Teer befreit und enthält beim Eintritt in den Sättiger praktisch die Gesamtmenge des ursprünglich im Rohgas vorhandenen Ammoniaks. Auch die Gewinnung und Verarbeitung des gebundenen Ammoniaks, das im allgemeinen nur einen verhältnismäßig geringen Anteil des Gesamtammoniaks ausmacht, bereitet keine weiteren Schwierigkeiten. Dieses fixe, in der Hauptsache aus einer Reihe löslicher Ammoniaksalze bestehende Ammoniak, wird von dem ständig im Kreislauf befindlichen Wasser aufgenommen, ohne wieder an das Gas zurückgegeben zu werden, wodurch es sich im Laufe der Zeit anreichert. Ist das Wasser an gebundenen Ammoniaksalzen hinreichend konzentriert, so nimmt man jedesmal in gewissen Zeitabständen einen kleinen Teil des Wassers aus dem Betrieb und unterwirft es in einer kleinen Abtreibeanlage einer Destillation unter Kalkzusatz. Das entbundene Ammoniakgas wird schließlich dem Sättigungsbade zugeleitet. Bei der Stillschen Betriebsweise wird auf verhältnismäßig einfachem Wege eine vollkommene Abscheidung des Teers bei Belassung des gesamten Ammoniakgehalts im Gas erreicht. Lediglich ein Gassauger und eine Wasserpumpe dienen zur Aufrechterhaltung des gesamten Betriebs der Anlage.

Die direkten Gewinnungsverfahren im Nebenproduktenbetrieb der Kokereien haben die anfänglich erhoffte, allgemeine Verbreitung nicht gefunden und sind seit dem Krieg immer mehr zurückgedrängt worden.

Eine von den normalen Verfahren gänzlich abweichende Methode zur Sulfatgewinnung auf direktem Wege stellt das von Fauser<sup>1)</sup> angegebene Verfahren dar. Nach diesem wird das Salz in sehr einfacher Weise gewonnen, indem man Schwefelsäure in Reaktionskammern in einer stets überschüssiges Ammoniak enthaltenden Gasatmosphäre durch Düsen zerstäubt, wobei durch die auftretende Reaktionswärme vorhan-

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 56 (1932), S. 87; Chemische Fabrik 6 (1933), S. 304.

denes Wasser verdampft wird und direkt trockenes Ammonsulfat anfällt. Im Auslande soll sich das Verfahren in größeren Betrieben bereits bewährt haben.

#### 4. Das halbdirekte Verfahren.

Neben dem direkten Verfahren zur Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak wurde im Kokereibetrieb noch das sog. halbdirekte Verfahren entwickelt. Dieses ist gewissermaßen als eine Verbindung der beiden bereits besprochenen Gewinnungsmethoden aufzufassen und ist aus gewissen Betriebsschwierigkeiten heraus entstanden, welche anfänglich beim direkten Verfahren häufig in Erscheinung traten. Praktisch genommen spielen sich bei der halbdirekten Verfahrensweise zunächst die gleichen Vorgänge wie bei der Ammoniakgewinnung auf indirektem Wege ab. Wesentlich ist hierbei vor allem, daß das Rohgas zwecks Teerscheidung unter den Taupunkt heruntergekühlt wird. Bei dem Kühlprozeß fallen der Teer, ein Teil des Wasserdampfes sowie des Ammoniaks aus. Bei letzterem handelt es sich in der Hauptsache um fixe Ammoniaksalze. Das freie Ammoniak, welches im Gas noch verbleibt, wird aber nicht mehr mittels Wasser herausgewaschen, sondern gelangt zusammen mit dem Rohgas unmittelbar in den Sättiger. Das bei der Kühlung ausgeschiedene Gaswasser wird für sich in einer besonderen Destillieranlage verarbeitet und das abgetriebene Ammoniak dem Hauptgasstrom vor Eintritt in den Schwefelsäuresättiger wieder beigemischt. Im Prinzip beruht demnach das halbdirekte Verfahren darauf, daß man praktisch nur das gebundene Ammoniak der Destillation unterwirft, während der übrige Teil des Ammoniaks ohne Auswaschung unmittelbar in den Sättiger geleitet wird.

In seinem Patent (DRP. 181846) schuf Koppers erstmals eine brauchbare Grundlage für die praktische Durchführung der Ammoniakgewinnung nach der halbdirekten Methode. Kennzeichnend für das Verfahren von Koppers<sup>1)</sup> ist die kalte Teerscheidung, d. h. das Gas wird unter seinen Taupunkt-so weit heruntergekühlt, daß eine gute Teerscheidung möglich ist.

Das Verfahren gestaltet sich folgendermaßen:

Das Rohgas wird in üblicher Weise vorgekühlt und strömt hierauf durch einen auf dem Prinzip der Stoßreinigung beruhenden Teerscheider. Anschließend nimmt ein Turbogebälde das gekühlte und teerfreie Gas auf und drückt es über einen Gaserhitzer in den Sättiger. In dem Überhitzer wird das Gas mittels Abdampf wieder über seinen Taupunkt auf etwa 60° erwärmt. Das bei der Vorkühlung auf 30 bis 40° als Kondensat abgeschiedene Ammoniakwasser enthält in der Hauptsache die fixen Ammoniumsalsze. Nach Abtrennung vom Teer im Scheidebehälter wird das Ammoniakwasser in einer besonderen Kolonne unter Zusatz von

<sup>1)</sup> Koppers Mitteilungen 10 (1928), Heft 1, S. 3/9.

Kalk abgetrieben und der Ammoniakschwaden dem Gasstrom vor dem Gaserhitzer wieder zugeführt.

Daneben gibt es noch eine Reihe weiterer halbdirekter Verfahren, welche alle nach dem von Koppers angewandten Prinzip arbeiten (Otto, Hinselmann, Still, Collin u. a.).

Bei der Ammoniakgewinnungsanlage Bauart Dr. C. Otto und Comp. (s. Abb. 21) geht das Gas nach Abscheidung der Vorlagen-Kondensate genau wie beim indirekten Verfahren zunächst durch indirekt wirkende Kühler, wobei sich der Teer und mit dem Gaswasser in erster Linie die fixen Ammoniumsalsze ausscheiden. Das Ammoniakwasser wird in üblicher Weise für sich aufgearbeitet und die Ammoniakdämpfe werden dem Rohgas vor dem Sättiger wieder zugeführt. Aus der Kondensationsanlage strömt das teerfreie, noch ammoniakhaltige Rohgas über einen Gassauger in den Sättigungsapparat und von hier nach den Benzolwäschern. Bei dieser Arbeitsweise ist das Gas weitgehend gekühlt, so daß die im Sättiger entwickelte Neutralisationswärme nicht genügen würde, um die Arbeitstemperatur so hoch zu halten, daß keine Kondensation von Wasserdampf eintritt. Es muß daher an dieser Stelle Wärme in Form von indirektem Dampf zugeführt werden, welche durch einen besonderen Vorwärmer entweder vor dem Sättiger auf das Gas oder auf die umlaufende Sättigerlaugé übergetragen wird. Dieser zusätzlich notwendige Dampfverbrauch läßt sich beim halbdirekten Gewinnungsverfahren durch Anwendung des Austauschverfahrens nach Dr. C. Otto und Comp. noch herabmindern. Letzteres wird in den Fällen zweckmäßig sein, bei denen mit hohen Dampfkosten gerechnet werden muß. Das Verfahren beruht auf dem Prinzip, durch einen Kreislauf von Ammoniakwasser die fühlbare Wärme, welche das Rohgas in der Vorlage abgibt, diesem vor Eintritt in den Sättiger wieder zuzuführen, wodurch die sonst an dieser Stelle notwendige Vorwärmung durch Dampf vermieden werden kann. Ein weiterer Zweck dieses Austauschverfahrens ist der, möglichst viel von dem im Rohgas vorhandenen Wasserdampf erst nach Entfernung des Ammoniaks aus dem Gase abzusecheiden, damit der Abtreibeanlage nach Möglichkeit konzentriertes Ammoniakwasser zugeleitet und so auf diese Art bei der Destillation Dampf eingespart wird. Man erreicht durch das Verfahren, daß nur 20 bis 25% des aus der Kohlenfeuchtigkeit herrührenden Wassers mit Ammoniak beladen der Destillierkolonne zugeführt werden müssen, während die restlichen 75 bis 80% bei der Schlußkühlung nach dem Sättiger anfallen. Da das Kondensat ammoniakfrei ist, kann es unmittelbar dem Abwasserkanal zugeleitet werden.

Beim halbdirekten Verfahren von F. J. Collin, Dortmund, wird das gekühlte und teerfreie Gas ohne besondere Vorwärmung direkt dem Sättiger zugeführt. Eine Erwärmung des Gases vor seinem Eintritt in das Säurebad durch irgendeine zusätzliche Wärmequelle ist nicht er-

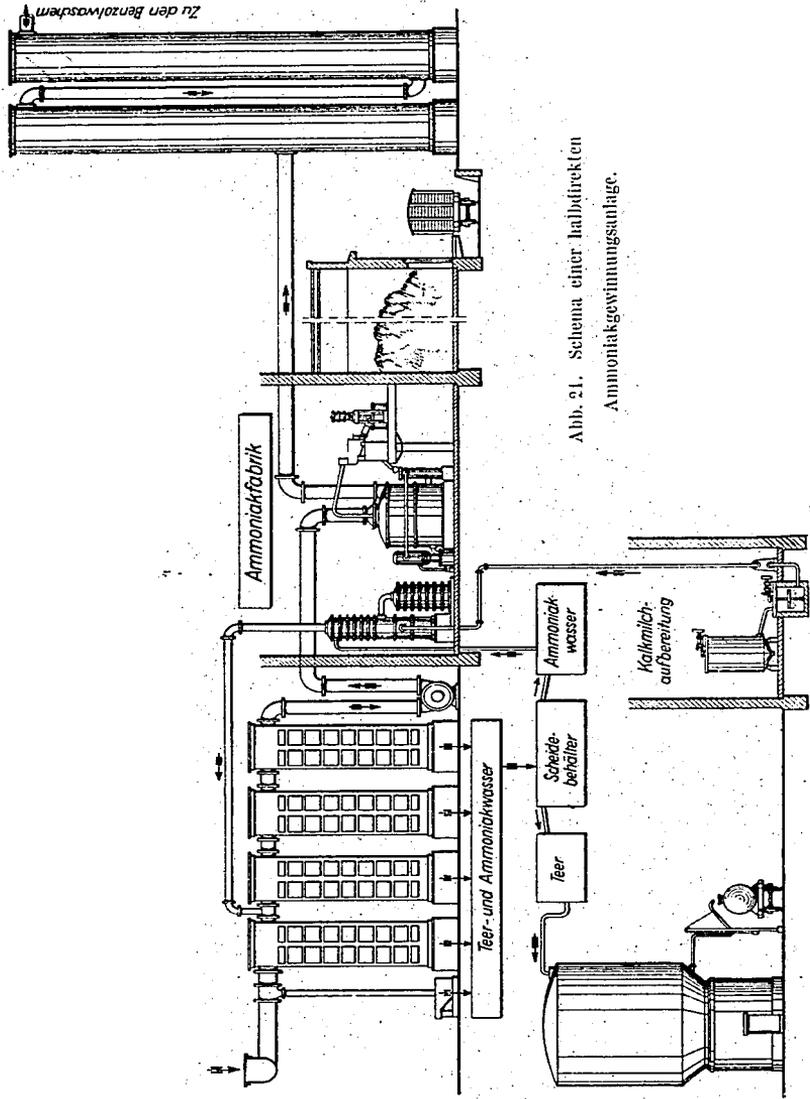


Abb. 21. Schema einer halbdirekten Ammoniakgewinnungsanlage.

forderlich, da bei der besonderen Konstruktion des Sättigers die auftretende Reaktionswärme vollständig ausreicht, um die mit der Schwefelsäure eingeführten Wassermengen und das Spülwasser der Zentrifugen zu verdampfen.

Bei dem sog. Mont-Cenis-Verfahren, welches sich an das Verfahren von Koppers anlehnt, ist zwischen Abtreiber und Sättiger ein Rückflüßkühler angeordnet, der dazu dient, um aus den Ammoniakdämpfen vor deren Zugabe zum Rohgas die Hauptmenge des Wasserdampfes niederschlagen. Hierdurch wird erreicht, daß nicht mehr Wasser in das Säurebad gelangt, als durch die Reaktionswärme verdampft werden kann, wodurch sich eine Wiedererwärmung des Gasstromes erübrigt.

### 5. Unterschiede der drei Verfahren zur Sulfatgewinnung.

Gegenüber dem indirekten Verfahren, bei welchem der gesamte Anfall an ammoniakhaltigem Kondens- und Waschwasser aufgearbeitet werden muß, besitzt die Ammoniakgewinnung auf halbdirektem Wege schon den außerordentlichen Vorteil, daß das Auswaschen des Ammoniaks vollkommen in Fortfall kommt. Infolge der Kühlung des Rohgases weit unterhalb seines Taupunktes kondensiert sich mit dem Teer der größte Teil des Wasserdampfes, welcher gleichzeitig einen Teil des Ammoniaks mit niederschlägt. Das in einer besonderen Destillierkolonne in Form von Gaswasser noch zusätzlich zu verarbeitende Ammoniak beträgt dabei nur etwa die Hälfte des insgesamt vorhandenen Ammoniaks. Die Herabsetzung des Taupunktes des teerfreien Gases durch die Ausscheidung eines Teils der Wasserdämpfe ermöglicht die Einhaltung einer verhältnismäßig niedrigen Arbeitstemperatur im Sättiger.

Bei der halbdirekten Arbeitsweise muß das zwecks Ausscheidung des Teeres auf 30 bis 40° gekühlte Gas vor dem Einleiten in den Sättiger wieder angewärmt werden. Die Vorwärmung kann entweder durch Dampf oder auf dem Wege des Wärmeaustausches geschehen. Wesentlich anders liegen die Verhältnisse beim direkten Verfahren, bei welchem die Teerscheidung bei Temperaturen zwischen 80 und 100° oberhalb des Taupunktes des Rohgases vorgenommen wird. In diesem Fall tritt das teerfreie Gas mit seinem gesamten Gehalt an Ammoniak und Wasserdampf unmittelbar in das Schwefelsäurebad ein. Die zusätzlich zu verarbeitenden Ammoniakwassermengen sind beim direkten Gewinnungsverfahren ganz gering und bleiben auch beim halbdirekten Verfahren unter Anwendung des Wärmeaustausches niedrig. Sie erhöhen sich aber ganz wesentlich, sofern eine Ausnützung von Wärme durch Austausch nicht stattfindet, und sind naturgemäß bei der indirekten Arbeitsweise am größten. Entsprechend diesen Verhältnissen unterscheiden sich die einzelnen Verfahren auch hinsichtlich Dampfverbrauch und Menge der anfallenden Abwässer<sup>1)</sup>. Die Unterschiede der einzelnen Verfahren der

<sup>1)</sup> Vgl. Brennstoff-Chemie 4 (1923), S. 118.

Sulfatgewinnung (nach Dr. Otto und Comp.) kommen in nachstehenden Vergleichszahlen deutlich zum Ausdruck:

Zahlentafel 9.

Vergleich der Ammoniakverfahren in Verhältniszahlen.

	Direktes Verfahren	Austausch-Verfahren	Halbdirektes Verfahren	Indirektes Verfahren
Abzutreibende Ammoniakwassermenge . . . . .	1	3,3	5,0	9,5
Aufzuwendende Dampfmenge . . . . .	1	2,0	2,5	3,3

Da das halbdirekte Gewinnungsverfahren gegen Belastungsschwankungen unempfindlicher und demzufolge leichter regulierbar ist, wird dieses aus Gründen der Betriebssicherheit trotz seines höheren Dampfverbrauchs der direkten Arbeitsweise vorgezogen. Ein wesentlicher Vorteil des direkten bzw. halbdirekten Verfahrens gegenüber der Sulfatgewinnung auf indirektem Wege liegt in einer mehr oder weniger großen Ersparnis an Waschern, Pumpen, Kühlwasser, Kalk und Antriebskraft. Als Beispiel für die Wirtschaftlichkeit des halbdirekten, sowie indirekten Verfahrens zur Erzeugung von Ammonsulfat und von verdichtetem, 25proz. Ammoniakwasser seien folgende, von A. Thau<sup>1)</sup> veröffentlichte Betriebszahlen wiedergegeben:

Zahlentafel 10.

Unkosten bei Herstellung von Sulfat und verdichtetem Wasser bei halbdirektem und indirektem Verfahren.

Tages-Verbrauch	Halbdirektes Verfahren		Tages-Verbrauch	Indirektes Verfahren			
	29 t/Tag Sulfat Unkosten RM.			15,7 t Sulfat Unkosten RM.		15,7 t verdichtetes Wasser Unkosten RM.	
	pro Tag	pro t Sulfat		pro Tag	pro t Sulfat	pro Tag	pro t
Schwefelsäure 28,5 t	1 250	43,10	Schwefelsäure 15,2 t	669	42,76	—	—
Kalk 3,0 t	54	1,86	Kalk 1,2 t	22	1,28	22	1,28
Dampf 60,0 t	150	5,17	Dampf 117 t	292	18,61	288	18,34
Strom 4500 kWh	99	3,41	Strom 3380 kWh	74	4,71	73	4,65
29 Lohnschichten	267	9,21	Lohnschichten 9,3 und 5,3	86	5,48	49	3,02
Aufsicht	27	0,93	Aufsicht	18	1,15	18	1,15
Materialien, Druckluft, Wasser	352	12,14	Materialien, Druckluft, Wasser	169	10,77	75	4,78
Instandhaltung	282	9,72	Instandhaltung	126	8,03	30	1,91
Kapitaldienst (1 600 000 zu 20 % i. Jahr)	865	29,83	Kapitaldienst (484 000 zu 20 % i. Jahr)	269	17,14	269	17,14
RM.	3 346	115,37	RM.	1 725	109,93	824	52,27
für 1 kg Stickstoff RM.		0,56	für 1 kg Stickstoff RM.		0,53		0,25

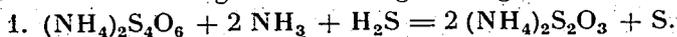
<sup>1)</sup> Gas- und Wasserfach 73 (1930), S. 767.

Was die Abwassermengen anbelangt, so kann man beim indirekten Verfahren mit rd. 200 m<sup>3</sup>, beim halbdirekten mit etwa 120 m<sup>3</sup> für je 1000 t durchgesetzter Kohle rechnen. Demgegenüber treten diese naturgemäß bei der Verarbeitung des Ammoniaks auf direktem Wege so gut wie ganz zurück.

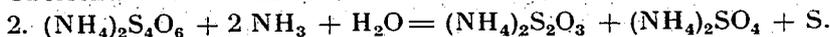
## 6. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumsulfat ohne Verwendung von Schwefelsäure.

Der starke Wettbewerb der auf synthetischem Wege hergestellten Stickstoffverbindungen und der niedrige Stand der Stickstoffpreise haben den Nebenproduktbetrieben der Kohlenindustrie immer neue Impulse zu einer möglichst wirtschaftlichen Verwertung des Ammoniaks gegeben. Da bei der Sulfatgewinnung die größten Unkosten auf die Verwendung der Schwefelsäure entfallen, beschäftigte man sich in Fachkreisen schon bereits vor dem Kriege mit dem Gedanken, den im rohen Steinkohlengas in reichlicher Menge vorhandenen Schwefelwasserstoff (7 bis 12 g Schwefelwasserstoff je m<sup>3</sup>) auszunutzen, um den Bezug fremder Schwefelsäure auszuschalten und damit die Selbstkosten bei der Sulfaterzeugung nach Möglichkeit zu verringern. Gleichzeitig wollte man auf diesem Wege das Gas von Schwefelwasserstoff befreien<sup>1</sup>.

Die ersten Bestrebungen, die Ammoniak- und Schwefelgewinnung in einem Arbeitsgang zu vereinigen, gingen von der Kokereiindustrie aus und knüpften sich an die Namen Walter Feld und Burkheiser. Bei dem Verfahren nach Feld wird das gekühlte und von Teer befreite Kohlengas mit einer Ammoniumpolythionatlösung gewaschen, wobei sich Ammoniumthiosulfat und freier Schwefel bilden. Durch Behandeln der Thiosulfatlösung mit schwefliger Säure, welche man durch Verbrennen des sich elementar abscheidenden Schwefels gewinnt, wird Ammoniumpolythionat zurückgebildet und letzteres wieder im Kreislauf zur Waschung des Gases verwendet. Ein Teil der an gelösten Salzen sich mehr und mehr anreichernden Waschlauge wird schließlich durch Erhitzen auf Ammoniumsulfat verarbeitet, welches als Endprodukt anfällt, während sich gleichzeitig Schwefel abscheidet. Mit den wissenschaftlichen Grundlagen des Polythionatverfahrens haben sich E. Terres und Overdick<sup>2</sup>) eingehend befaßt. Die bei diesem Verfahren sich abspielenden Vorgänge lassen sich durch folgende Umsatzgleichungen darstellen<sup>3</sup>):



Bei Überschuß von Ammoniak:

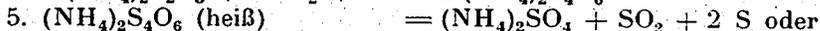
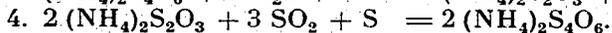
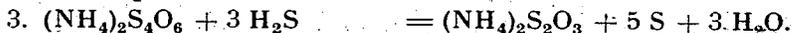


<sup>1</sup>) Wasser und Gas **20** (1930), S. 348; Gas und Wasserfach **71** (1928), S. 169.

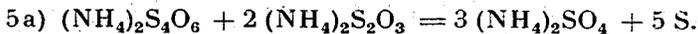
<sup>2</sup>) Gas- und Wasserfach **71** (1928), S. 49.

<sup>3</sup>) Vgl. Zeitschrift für angewandte Chemie **43** (1930), S. 1048.

Bei Überschuß von Schwefelwasserstoff:



bei Anwesenheit von Thiosulfat:



Der Grundgedanke des von Burkheiser angegebenen Verfahrens besteht darin, den auf irgendeine Weise aus dem Gas abgeschiedenen Schwefel zu verbrennen und die dabei gebildete schweflige Säure in einer Absorptionsanlage an das vorhandene Ammoniak zu einer Ammoniumsulfid-Bisulfidlauge zu binden. Hat sich die Waschlauge genügend mit neutralem Sulfid angereichert, so scheidet sich letztere als das schwerer lösliche Salz in fester Form ab und kann schließlich durch Oxydation an der Luft in Ammoniumsulfat übergeführt werden. Der Oxydationsvorgang verläuft jedoch sehr langsam, so daß er für die Praxis nicht in Frage kommt. Nach einem Vorschlag von E. Terres und Heinsen<sup>1)</sup> wird die Oxydation zu Sulfat am besten in der Waschlösung selbst vorgenommen. Beiden an sich sehr sinnreich durchdachten Verfahren hafteten gewisse Mängel an; zudem ließen sich die ziemlich verwickelten chemischen Verfahren nicht ohne weiteres in den normalen Betrieb eingliedern. Die geschilderten Verfahren konnten — wenigstens in ihrer ursprünglichen Form — keinen Eingang in die Praxis finden und besitzen heute nur noch theoretisches Interesse. Wegen der Einzelheiten dieser Kombinationsverfahren muß in diesem Zusammenhang auf das einschlägige, recht umfangreiche Schrifttum verwiesen werden. In den Jahren nach dem Kriege sind eine Reihe von Versuchs- bzw. Großanlagen entstanden, die aber größtenteils wieder stillgelegt werden mußten, ohne daß die genannten Verfahren eine endgültige und praktisch brauchbare Lösung in großtechnischem Maßstabe gefunden haben.

Im Jahre 1927 hat die Heinrich Koppers A. G. das Verfahren der Sulfatgewinnung auf dem von Walter Feld gewiesenen Polythionatwege wieder aufgegriffen und weiter ausgearbeitet. Es ist gelungen, in diesem Verfahren, welches als »Cyan-Ammonium-Schwefel-«, abgekürzt »C-A-S-Verfahren« bekannt ist, alle drei Bestandteile aus dem Gase in der Weise zu entfernen, daß der Stickstoff des Cyanwasserstoffs als Ammoniakstickstoff zusammen mit dem im Gas vorhandenen Ammoniak und dem Schwefelwasserstoff in Ammoniumsulfat übergeführt wird. Die Arbeitsweise des C-A-S-Verfahrens<sup>2)</sup> gestaltet sich wie folgt:

<sup>1)</sup> Gas- und Wasserfach 72 (1929), S. 994; vgl. Gas- und Wasserfach 70 (1927), S. 309, S. 1157.

<sup>2)</sup> Koppers Mitteilungen 11 (1929), Heft 1, S. 66; Glückauf 65 (1929), S. 1704; Chemiker-Zeitung 53 (1929), S. 909; Gas-Journal 188 (1929), S. 643.

Das von den Öfen kommende Rohgas wird in üblicher Weise gekühlt und in einem Teerscheider vollständig von Teer befreit. Die hierbei sich ausscheidenden Kondensate werden hierauf in Teer und Ammoniakwasser getrennt. Letzteres wird in einer besonderen Konzentrationsanlage auf einen Gehalt von 8 bis 12% Ammoniak konzentriert und einer Waschanlage zugeführt. In dieser berieselt man das von den Kondensaten befreite Gas mit umlaufenden Laugen, die zum Teil in einer besonderen Anlage immer wieder regeneriert werden, während ein anderer Teil zwecks Umsetzung in Polythionat bzw. Sulfat mit schwefeliger Säure behandelt wird. Die erhaltene Polythionatlauge gelangt hierauf in eine Autoklavenapparatur, worin periodisch ein Umsatz der Lauge in Ammoniumsulfat und freien Schwefel erfolgt. Letzterer kann direkt in flüssiger Form abgezogen werden, während die etwa 50proz. heiße Sulfatlauge in Eindampfern auf festes Ammoniumsulfat verarbeitet und anschließend in Zentrifugen trockengeschleudert wird. Der erhaltene Schwefel wird zum Teil in dem Verfahren selbst wieder benötigt; etwa vorhandener Überschusschwefel steht in handelsüblicher Form zum Verkauf zur Verfügung. Die Vorteile dieses Verfahrens sollten darin liegen, daß das Ammoniak und der Schwefelwasserstoff restlos ohne Verwendung fremder Säure in Sulfat und freien Schwefel übergeführt werden. Zudem erübrigt sich bei Anwendung des C-A-S-Verfahrens eine besondere Schwefelreinigung; auch wird das Gas gleichzeitig von seinem Cyanwasserstoffgehalt befreit. Durch Überführung des Cyanwasserstoffs in Ammoniumsulfat erhöht sich ferner die Ausbeute an Sulfat je nach dem Cyanwasserstoffgehalt um 8 bis 15%. Das Verfahren hat sich im praktischen Betrieb jedoch namentlich infolge auftretender Korrosionsschwierigkeiten nicht bewährt.

In den letzten Jahren wurden von seiten der I. G. Farbenindustrie das Feldsche Polythionatverfahren wieder aufgegriffen und in neuer Ausführungsform mit Erfolg in die Praxis eingeführt, worüber Overdick<sup>1)</sup> und Bähr<sup>2)</sup> eingehend berichtet haben.

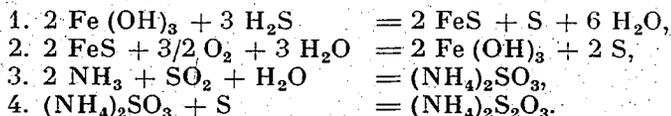
Von weiteren Verfahren, welche in neuerer Zeit in erhöhtem Maße Gegenstand eingehender Versuche gewesen sind, sei u. a. das Verfahren der Gesellschaft für Kohlentechnik erwähnt<sup>3)</sup>. Bei diesem wird im Gegensatz zum Kopperschen C-A-S-Verfahren zunächst in einem Hordenwäscher der Cyanwasserstoff mit einer wässrigen Aufschlammung von elementarem Schwefel unter Gewinnung einer Rhodanlange herausgenommen. In teilweiser Anlehnung an die Arbeitsweise von Burkheiser wird hierauf das cyanwasserstofffreie Rohgas mit einer ammoniakalischen

<sup>1)</sup> Zeitschrift für angewandte Chemie **43** (1930), S. 1048.

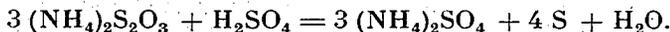
<sup>2)</sup> Glückauf **73** (1937), S. 901.

<sup>3)</sup> Brennstoff-Chemie **8** (1927), S. 168; Gas- und Wasserfach **71** (1928), S. 171; W. Glud, Handbuch der Kokerei, Bd. II, Halle 1928, S. 110; Glückauf **72** (1936), S. 399.

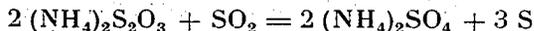
Aufschlammung von Eisenhydroxyd gewaschen und das gebildete Schwefeleisen durch Einblasen von Luft in Oxydationstürmen regeneriert. Hierbei wird Eisenhydroxyd und Schwefel zurückgebildet; letzterer scheidet sich als leichter Schaum auf der Oberfläche ab. Das ursprünglich in der Hauptsache der Entschwefelung dienende Verfahren wurde von der Gesellschaft für Kohlentechnik dahin erweitert, den Schwefel zur Gewinnung von Ammoniumsulfat heranzuziehen<sup>1)</sup>. Dies geschieht in einfacher Weise dadurch, daß in die ammoniakalische Waschflüssigkeit schweflige Säure eingeleitet wird, welche man durch Verbrennung eines Teils des im Verfahren erzeugten Schwefels gewinnt. Es bildet sich hierbei Ammoniumsulfid, welches sich schließlich mit dem in fein verteilter Form in der Waschflüssigkeit enthaltenen Schwefel zu Ammoniumthiosulfat umsetzt. Die beim Wasch- und Oxydationsverfahren sich abspielenden Vorgänge verlaufen nach folgenden Reaktionen:



Hat sich die Waschflüssigkeit, welche immer wieder umgepumpt wird, genügend mit löslichem Ammoniumthiosulfat angereichert, so wird ein Teil davon abgezogen. Nach Absitzenlassen des Eisenschlammes läßt man die klare Thiosulfatlösung in die drucklos arbeitenden Zersetzer ab, in denen das Ammoniumthiosulfat unter Zusatz von 60grädiger Schwefelsäure bei etwa 100° zersetzt wird:



Theoretisch kommt man demnach etwa mit einem Drittel der im normalen Sättigerbetrieb benötigten Säure aus. Nach Abtrennung des Schwefels durch Ausschleudern kann die noch schwefelsaure Sulfatlösung zur Nachwäsche verwendet werden, um das im Gas hinter dem Schwefelwäscher entsprechend seinem Dampfdruck noch vorhandene Ammoniak herauszunehmen. Anschließend gelangt die sulfathaltige Lösung zur Verarbeitung auf Salz in den Verdampfer. Zwecks weiterer Ersparnis an Schwefelsäure kann ein Überschuß an Schwefel zu schwefliger Säure verbrannt und zur Zersetzung des Thiosulfats zu Sulfat gemäß der Gleichung

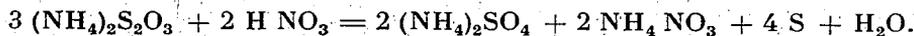


benutzt werden.

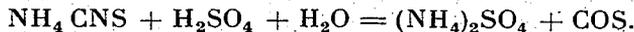
Nimmt man an Stelle von Schwefelsäure Salpetersäure oder Phosphorsäure, so bietet sich die Möglichkeit zur Herstellung von Misch-

<sup>1)</sup> Glückauf 74 (1938), S. 126.

düngersalzen. Bei Verwendung von Salpetersäure verläuft die Zersetzung des Thiosulfats beispielsweise nach folgender Gleichung:



Man erhält auf diese Weise den unter dem Namen Montansalpeter bekannten Mischdünger. Was die im Verfahren bei der Cyanwasserstoffwäsche gewonnene Rhodanlauge betrifft, so kann diese nach einem Vorschlag der Gesellschaft für Kohlentechnik durch Zusatz von Schwefelsäure ebenfalls zu Ammoniumsulfat zersetzt, d. h. verseift werden:



Das nebenbei gebildete gasförmige Kohlenoxysulfid kann schließlich zu Kohlendioxyd und schwefliger Säure verbrannt werden.

Auf diese Weise wird also auch der in Form von Cyanwasserstoff vorhandene Stickstoff an Schwefelsäure gebunden und der zur Rhodanbildung aufgewendete Schwefel wieder als schweflige Säure zurückgewonnen.

Das beschriebene Verfahren hat sich in einer Großanlage auf der Kokerei Kaiserstuhl 2 in Dortmund bereits in dreijähriger Betriebszeit bewährt.

Schumacher<sup>1)</sup> berichtete über ein von der Lurgi-Gesellschaft entwickeltes Verfahren, welches erstmalig auf dem Gaswerk in Frankfurt

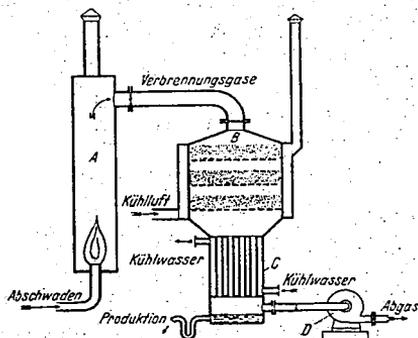


Abb. 22. Apparatur zur Herstellung von Schwefelsäure aus den Abgasen des Ammoniaksättigers.

a. M. eingeführt wurde. Dieses gestattet einen Teil der für die Sulfatgewinnung nach dem indirekten Verfahren benötigten Schwefelsäure aus den Abgasen des Ammoniaksättigers selbst herzustellen. Abb. 22 zeigt den schematischen Aufbau der Einrichtung.

Die etwa 20 bis 30 Vol.-% Schwefelwasserstoff enthaltenden Abgasen des Sättigers werden unter Luftzusatz mittels einer Zündflamme in einem Schwefelwasserstoffofen verbrannt. Die gebildeten Verbrennungsgase, welche ungefähr 3 bis 5 Vol.-% Schwefeldioxyd, 3 bis 8 Vol.-% Wasserdampf und 7 bis 9 Vol.-% Sauerstoff (der Rest ist Stickstoff und Kohlendioxyd) enthalten, treten mit einer Temperatur von 400 bis 450° in den eigentlichen Kontaktofen ein, in welchem eine Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd stattfindet. Der Kontaktofen besteht aus einem Behälter mit eingebauten Horden, auf

<sup>1)</sup> Gas- und Wasserfach 77 (1934), S. 337.

denen eine Vanadin-Kontaktmasse ausgebreitet liegt. Er ist mit einem Kühlmantel versehen, durch welchen Kühlluft mit natürlichem Zug hindurchstreicht. Bei Inbetriebnahme der Anlage wird der Kontaktbehälter mittels einer Zusatzheizung zunächst auf die erforderliche Reaktionstemperatur von 400° aufgeheizt. Unmittelbar unterhalb des Kontaktbehälters ist ein Röhren-Kondensator angeordnet, welcher mit Wasser gekühlt wird. In dem Kondensator fällt eine wasserhelle Säure von sehr hohem Reinheitsgrad mit einem Gehalt von 90% Schwefelsäure an. Mittels eines Ventilators werden die schwefeldioxydhaltigen Verbrennungsgase des Ofens durch die gesamte Einrichtung hindurchgesaugt und gleichzeitig die Abgase des Kondensators mit einer Temperatur von 90° abgeführt. Durch das neue Verfahren läßt sich etwa ein Fünftel der für die Sulfaterzeugung erforderlichen Säuremenge gewinnen. Da rund die Hälfte der gesamten Unkosten der Ammoniakfabrik auf den Bedarf an Schwefelsäure entfällt, wird auf diesem Wege bereits eine merkliche Senkung der Gesteigungskosten erreicht. Gleichzeitig werden so die lästigen Abschwaden der Sättiger in gewinnbringender Weise beseitigt.

Eine gleiche derartige Anlage<sup>1)</sup> ist seit Juli 1935 auf einer Großkokerei im Ruhrgebiet in Betrieb, welche aus den Abschwaden der Ammoniak-sättiger täglich 6 t Schwefelsäure von 60° Bé erzeugt. Es steht zu erwarten, daß in den nächsten Jahren eine größere Anzahl von Kokereien ebenfalls zu dieser Art der Abschwadenentschwefelung übergeht. Nach einer Mitteilung von Hoelzer<sup>2)</sup> ist man auf dem Frankfurter Gaswerk dazu übergegangen, den Schwefel des Rohgases zu seinem größeren Teil dadurch nutzbar zu machen, daß man den Schwefelwasserstoff aus dem Gase mittels Ammoniakwasser zu etwa 70% herauswäscht und die erhaltene Lösung in einem Entsäuerer auf etwa 96° erhitzt. Der Schwaden, welcher etwa 14% Schwefelwasserstoff, 32% Kohlendioxyd und 5% Wasserdampf enthält, wird zur Abscheidung des Ammoniaks gekühlt und mit Schwefelsäure gewaschen. Das etwa 30% Schwefelwasserstoff und 70% Kohlendioxyd enthaltende Restgas wird schließlich nach dem Kontaktverfahren auf Schwefelsäure verarbeitet. Nach der Ammoniakwäsche enthält das Rohgas noch etwa 2 g Schwefel/m<sup>3</sup> und wird in einer Trockenreinigung vollständig entschwefelt.

In dem Bestreben, sich bei der Erzeugung von Ammoniumsulfat von dem Bezug von Schwefelsäure möglichst unabhängig zu machen, wurde von der Thüringer Gasgesellschaft Leipzig das sog. Elektrostickstoffverfahren<sup>3)</sup>, System Dr. Tern, entwickelt. Das an sich einfache Ver-

<sup>1)</sup> Chemische Fabrik 8 (1935), S. 415.

<sup>2)</sup> Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 894.

<sup>3)</sup> Gas- und Wasserfach 72 (1929), S. 911; Glückauf 65 (1929), S. 1703; Chemiker-Zeitung 53 (1929), S. 833; Brennstoff-Chemie 12 (1931), S. 293.

fahren kann in gewisser Beziehung als eine Fortführung des von Burkheiser beschrittenen Weges angesprochen werden. Bei dem Ternverfahren wird die bei der trockenen Schwefelreinigung anfallende, ausgebrauchte Reinigungsmasse in einem Ofen abgeröstet und das sich hierbei entwickelnde Schwefeldioxyd in einem elektrischen Lichtbogen in Schwefeltrioxyd verwandelt. Hierauf wird letzteres zusammen mit Ammoniakgas, welches man aus Gaswasser durch Abtreiben in den bekannten Kolonnenapparaten gewinnt, in einem Elektrofilter als schwefelsaures Ammoniak niedergeschlagen. Um die gebildeten Salzkristalle schnell und restlos abzuführen, ist die Reaktionskammer als elektrischer Staubscheider ausgebildet, aus dessen Unterteil das sich ansammelnde Salz mechanisch ausgelesen wird. Das Sulfat fällt als trockenes und streufähiges Produkt mit einem Stickstoffgehalt von ca. 22% an und kommt unter dem Namen Elektroammon in den Handel. Die Feuchtigkeit der Gase Ammoniak und Schwefeltrioxyd + Luft genügt, um den für diesen Prozeß notwendigen Wasserdampf zu liefern.

Der Vollständigkeit halber seien in diesem Zusammenhang noch die Ammoniakgewinnungsverfahren von Cobb und Muhlert erwähnt. Cobb<sup>1)</sup> verwendet in einem Schleuderwascher eine Zinksulfatlösung, wobei sich beim Waschen des Rohgases durch Aufnahme von Ammoniak und Schwefelwasserstoff Ammoniumsulfat sowie Zinksulfid bilden. Durch Eindampfen der Lauge wird das Sulfat als Rückstand gewonnen und das Zinksulfid durch Abrösten auf dem Umweg über das Oxyd durch Behandeln mit Schwefeldioxyd wieder in Zinksulfat zurückverwandelt, welches man erneut dem Betrieb als Waschmittel wieder zuführt.

Bei dem Verfahren von Muhlert<sup>2)</sup> wird der als Schwefelwasserstoff im Gas vorliegende Schwefel nicht zur Bindung des Ammoniaks herangezogen. In diesem Falle wird an Stelle der Schwefelsäure der im Gips enthaltene Schwefel zur Sulfatgewinnung nutzbar gemacht. Das an sich längst bekannte und von der J. G. angewandte Verfahren ist jedoch nur in großtechnischem Maßstabe wirtschaftlich und hat bisher ausschließlich für das synthetisch erzeugte Ammoniak Anwendung gefunden. In Gaswerken und Kokereien hat sich das Gipsverfahren nicht eingeführt.

Besonderes Interesse verdient das neue Katasulf-Verfahren nach Bähr<sup>3)</sup> zur Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Kohlendestillationsgasen. Das typische Merkmal aller bisher erwähnten Verfahren besteht

<sup>1)</sup> Gas- und Wasserfach 68 (1925), S. 801; 73 (1930), S. 771.

<sup>2)</sup> Erdöl und Teer 2 (1926), S. 749; Gas-Journal 192 (1930), S. 736; Gas- und Wasserfach 72 (1929), S. 1130; 73 (1930), S. 773; Brennstoff-Chemie 11 (1930), S. 396.

<sup>3)</sup> Gas- und Wasserfach 71 (1928), S. 204; Glückauf 73 (1937), S. 901; vgl. DRPP. 510488, 634427, 576137 u. a.

darin, daß der auf irgendeine Weise anfallende Schwefel für sich mit Luft zu Schwefeldioxyd verbrannt und dann als solches wieder in das Verfahren eingeführt wird. In dem Kontaktverfahren nach Bähr ist die Möglichkeit gegeben, diesen Umweg zu vermeiden. Durch Anwendung eines besonderen Kontaktes gelingt es, eine selektive Oxydation von Schwefelwasserstoff mit Luft zu Schwefeldioxyd bei etwa 350 bis 450° C herbeizuführen, ohne daß — abgesehen von organischen Schwefelverbindungen — gleichzeitig andere oxydierbare Gasbestandteile mitoxydiert werden. Die einzige hierbei auftretende Nebenreaktion beruht je nach der Menge des im Gas vorhandenen Wasserdampfes auf der vollständigen oder teilweisen Umwandlung des Cyanwasserstoffs in Ammoniak. Das die Kontaktmasse verlassende Salz enthält nach seiner Kühlung Ammoniak und Schwefeldioxyd, somit beide Verbindungen in einer Form, welche sich leicht in Ammoniumsulfat als Endprodukt umwandeln läßt. Eine genaue Beschreibung des Katasulf-Verfahrens findet sich im Abschnitt »Schwefelreinigung und Schwefelgewinnung«, worauf in diesem Zusammenhang verwiesen wird.

Der Hauptvorteil des neuen Verfahrens ist darin zu suchen, daß die Gestehungskosten für 1 t Sulfat etwa 10% niedriger sind als bei der üblichen Ammoniakgewinnung nach dem direkten oder indirekten Verfahren, und daß die Entschwefelung des Destillationsgases gewissermaßen kostenlos erfolgt.

Das Kontaktverfahren hat sich bereits in mehrjährigem Betrieb auf einer Versuchsanlage mit einem stündlichen Gasdurchsatz von 7000 m<sup>3</sup> als brauchbar erwiesen. Anfang 1937 ist das neue Katasulf-Verfahren auf einer Kokerei zur Verarbeitung der gesamten Gaserzeugung in Höhe von 750000 m<sup>3</sup>/24 h in Betrieb gekommen. Legt man für das Kokereigas des Ruhrgebiets eine Schwefelmenge von 130000 t/Jahr zugrunde, so könnten nach diesem neuen Verfahren jährlich etwa 90000 t in Form von Ammoniumsulfat und darüber hinaus noch etwa 30000 bis 40000 t als elementarer Schwefel gewonnen werden.

Von sämtlichen, auf neuen Grundlagen aufgebauten Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfat unter Ausnutzung des Gasschwefels, welche in den vergangenen Jahren entwickelt wurden, sind vor allem das Katasulf-Verfahren und das Verfahren der Gesellschaft für Kohlentechnik zu nennen. Während bisher alle in dieser Richtung unternommenen Versuche nicht über das Versuchsstadium hinauskamen, wurden diese beiden Gewinnungsverfahren in ihrer Entwicklung zum Abschluß gebracht und haben erstmalig zu einem praktischen Erfolg geführt. Mit Rücksicht auf ihre zweifellos vorhandene Wirtschaftlichkeit und auf die infolge der außerordentlichen Wirtschaftsbelebung nach 1933 bedingten Steigerung des Schwefelsäureverbrauchs in Deutschland werden vor allem diese Verfahren einen starken Anreiz für ihre Einführung in der Kokerei- und Gaswerkspraxis bilden.

Die Anwendung dieser Verfahren hat allerdings eine völlige Umgestaltung der nassen und trockenen Schwefelreinigung zur Voraussetzung und dürfte daher nur für Neuanlagen in Frage kommen.

## E. Die Verarbeitung des Ammoniaks auf weitere Stickstoffverbindungen.

### 1. Ammoniumchlorid und Ammoniumbikarbonat.

Außer auf Ammoniumsulfat wird das Nebenproduktenammoniak bzw. das konzentrierte Ammoniakwasser namentlich im Kokereibetrieb zum Teil auch auf Ammoniumchlorid und Ammoniumbikarbonat verarbeitet.

Der einfachste Weg zur Gewinnung von Chlorammonium (Salmiak) besteht darin, daß man konzentriertes Ammoniakwasser mit Salzsäure neutralisiert und die Lösung eindampft<sup>1)</sup>. Hierbei wird so verfahren, daß man das konzentrierte Ammoniakwasser in langsamem, regulierbarem Strome einer berechneten Menge Salzsäure von bestimmtem Dichteverhältnis zufließen läßt, während gleichzeitig Preßluft durch die Flüssigkeit streicht. Vielfach werden auch beide Flüssigkeiten gleichzeitig in ein Neutralisationsgefäß gebracht, und nach erfolgter Reaktion wird die Mischlauge eingedampft, bis man eine hochgesättigte Lösung von Salmiak besitzt. Aus dieser wird in verbleiten Kristallisationsgefäßen das feste Salz gewonnen und letzteres durch Umkristallisieren oder durch Sublimieren gereinigt.

Der Arbeitsvorgang bei der Herstellung von Chlorammonium ist aus Abb. 23 zu ersehen. Von einem Hochbehälter aus wird das konzentrierte Ammoniakwasser (17% Ammoniakgehalt) in die Neutralisationsgefäße 1, und zwar gleichzeitig zusammen mit Salzsäure von 20 bis 21° Bé eingeleitet. Dabei ist das Mischverhältnis beider Flüssigkeiten so zu halten, daß der Inhalt der Gefäße dauernd etwas sauer ist, um Ammoniakverluste zu vermeiden. Erst kurz vor Beendigung der Neutralisation wird die Säurezugabe so verringert, daß die Flüssigkeit schwach alkalisch wird. Die Neutralisationsgefäße sind mit säurefester Auskleidung versehen und enthalten Rührwerke. Die abziehenden Dämpfe, welche Ammoniumchlorid, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff enthalten, werden nach einem wasserberieselten Steinzeugskrubber 2 geleitet. Das Waschwasser wird im Kreislauf über den Skrubber gepumpt, bis es sich auf 8 bis 10% Salmiakgehalt angereichert hat. Alsdann wird es dem Mischgefäß 3 zugeführt und durch frisches Wasser ersetzt. Den Inhalt der Neutralisationsgefäße saugt man durch Heber ab und leitet ihn durch eine Rinne ebenfalls in das Mischgefäß. Hier wird die

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 51 (1927), S. 489.

aus der Kristallisation zurückgebliebene Mutterlauge sowie das Skrubberwasser mit der frischen Salzlauge vermischt. Eine säurebeständige Pumpe 4 fördert hierauf die Mischlauge nach den Konzentrationsgefäßen 5 und wird dort unter Benutzung von Dampfschlangen so lange eingedampft, bis man eine gesättigte Lösung von Salmiak bei 100° besitzt. Die Abdämpfe aus den Konzentrationsgefäßen gelangen nach einem

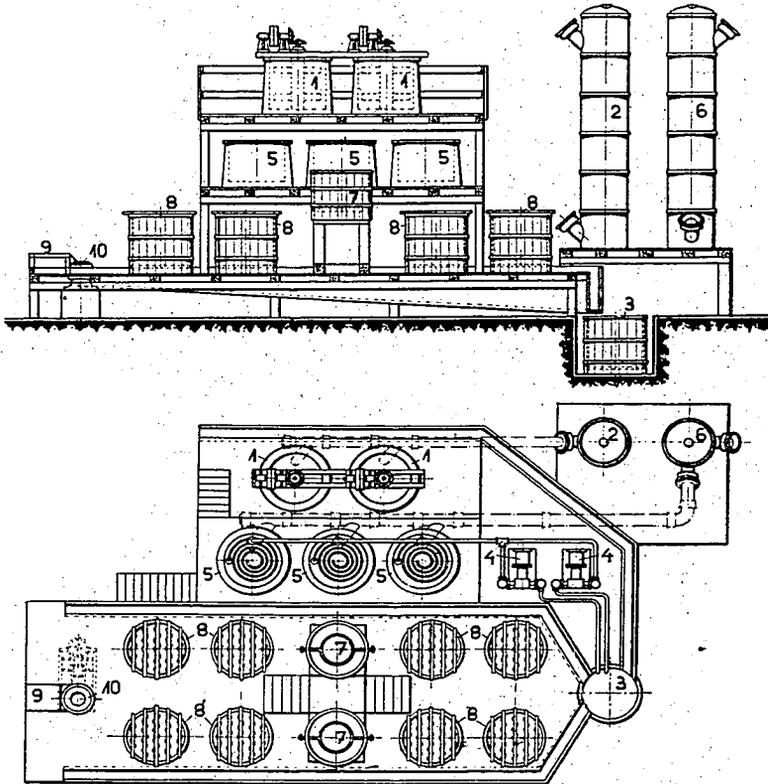
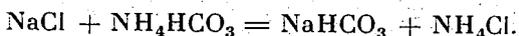


Abb. 23. Anlage zur Erzeugung von Chlorammonium (Bauart Zimmermann & Jansen).

weiteren Skrubber 6 und werden dort durch Waschung mit Wasser von den überriechenden Bestandteilen befreit. Nach Beendigung des Eindampfprozesses überläßt man die salzhaltige Flüssigkeit kurze Zeit der Ruhe zum Absetzen evtl. vorhandener Unreinigkeiten. Hierauf hebt man die Flüssigkeit in hölzerne, mit Tuchfiltern ausgelegte Filterbottiche 7 ab. Diese sind mit Heizschlangen versehen, um die richtige Temperatur einzuhalten und ein Auskristallisieren in den Bottichen zu

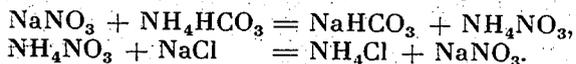
vermeiden. Die filtrierte Lauge fließt schließlich in Holzrinnen nach den Kristallisationsgefäßen 8 ab, in denen im Verlauf von einigen Tagen die Kristalle zur Ausscheidung gelangen. Die Mutterlauge wird abgehebert und in das Mischgefäß 3 zurückgeleitet. Die Kristalle werden mit Holzschaufeln herausgenommen und auf einen Abtropftisch 9 gebracht. Hier nach wird das Salmiaksalz noch zweckmäßig in der Zentrifuge 10 geschleudert und auf einer Darre getrocknet.

Ein anderes Gewinnungsverfahren beruht darauf, daß man in Anlehnung an den Solvay-Sodaprozeß das aus Gaswasser abgetriebene Ammoniak zusammen mit Kohlensäure in eine gesättigte Kochsalzlösung einleitet. Das primär entstandene Ammoniumbikarbonat setzt sich mit dem Chlornatrium zu Natriumbikarbonat und Ammoniumchlorid um:



Das infolge seiner geringeren Löslichkeit ausfallende Natriumbikarbonat wird abfiltriert und die Lösung eingedampft, aus der sich beim Erkalten das Ammoniumchlorid ausscheidet. Aus den Endläugen kann der Salmiak auch durch Tiefkühlung abgeschieden werden.

Nach einem neueren Verfahren der Gesellschaft für Kohlentechnik<sup>1)</sup> wird das Chlorammonium aus Ammoniak, Kohlendioxyd und Kochsalz unter Verwendung eines leicht löslichen Zwischensalzes ( $\text{NaNO}_3$ ) hergestellt, welches gewissermaßen als Reaktionsüberträger dient. Die Umsetzung vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:



Der Salmiak stellt ein dem Ammoniumsulfat gleichwertiges Düngemittel dar, findet aber als solches nur geringe Verwendung. Dagegen hat sich ein Gemisch von Salmiak und kohlen-saurem Kalk, das sog. Kalkammonium für Düngezwecke gut bewährt. Nach einem Bericht von A. Thau<sup>2)</sup> wird Salmiak in einfacher Weise dadurch erhalten, daß man aus Gaswasser das flüchtige Ammoniak mit Dampf austreibt und das so behandelte Wasser, welches in der Hauptsache Chlorammonium enthält, auf festes Salz eindampft. Das so gewonnene Produkt soll ohne weiteres zur Düngung verwendbar sein.

Das Ammoniumbikarbonat hat sich als Düngesalz seiner Flüchtigkeit wegen noch nicht einzuführen vermocht. Es hat den Nachteil, daß es an der Luft langsam unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlendioxyd verdunstet. An sich ist das Ammoniumbikarbonat als ein idealer Stickstoffdünger anzusprechen, da das darin an das Ammoniak gebundene Kohlendioxyd selbst ein wichtiges Pflanzennährmittel darstellt.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für angewandte Chemie 43 (1930), S. 190.

<sup>2)</sup> Gas- und Wasserfach 68 (1925), S. 799.

Wie Versuche gezeigt haben, steht die Düngewirkung des Bikarbonats derjenigen des Sulfats und selbst des Salpeters kaum nach<sup>1)</sup>. Als erste Kokerei hat die Phönix-Zeche Holland in Gelsenkirchen-Wattenscheid die Produktion dieses Salzes aufgenommen<sup>2)</sup>. Die Arbeitsweise gestaltet sich dabei wie folgt:

In einen zur Hälfte mit Gaswasser von etwa 20% Ammoniakgehalt beschickten Sättiger wird Kohlendioxyd eingeleitet. Letzteres wird dem Kohlendioxydscheider einer Anlage zur Herstellung von verdichtetem Ammoniakwasser entnommen. Zur Vervollständigung der Absorption sind dabei mehrere Sättiger hintereinandergeschaltet, welche mit einem Kühlmantel zur Abführung der auftretenden Reaktionswärme versehen sind. Außerdem besitzen die Sättigungsgefäße besondere Rührer, um eine möglichst innige Vermischung der Flüssigkeit mit dem eingeleiteten Kohlendioxyd zu erreichen. Gleichzeitig wird infolge der Rührbewegung eine Kristallisation in Bewegung und dadurch ein streufähiges Salz unter Vermeidung von Krustenbildungen erzielt. Nach Beendigung der Bikarbonatbildung, welche ca. 10 bis 12 h dauert, wird der Inhalt abgezogen und das gewonnene Salz von der Mutterlauge durch Zentrifugieren getrennt. Für die Bikarbonaterzeugung liegen beim indirekten, wie auch beim halbdirekten Verfahren die Verhältnisse insofern günstig, als hierbei das im Entsäurer anfallende Kohlendioxyd unmittelbar verwendet werden kann.

Die Herstellung des Ammoniumbikarbonats kann auch in der Weise erfolgen, daß man das aus dem Gaswasser abgetriebene Ammoniak in Absorptionsgefäßen, wie sie bei der Salmiakgeistbereitung üblich sind, in Wasser aufnimmt, während man gleichzeitig Kohlendioxyd einleitet. Beide Gase werden unter Kühlung absorbiert, bis das Volumgewicht der Flüssigkeit 1,4 beträgt, was etwa einem Gehalt von 44,25% Karbonat entspricht. Hierauf erhitzt man die für das Kühlwasser bestimmten Schlangen durch indirekten Dampf und läßt das kohlen-saure Salz bei 70° in mehrere, hintereinanderliegende Bleikammern sublimieren. Das Ammoniumbikarbonat hat als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Harnstoff in den vergangenen Jahren erhöhte Bedeutung erlangt. Durch Erhitzen im geschlossenen Gefäß über 120° läßt es sich unter Wasserabspaltung in Harnstoff überführen, welcher das hochwertigste Ammoniakdüngemittel darstellt.

Wie A. Thau<sup>3)</sup> berichtete, hat man im Kokereibetrieb auch schon versucht, das Ammoniak direkt an Phosphorsäure zu binden; größere praktische Bedeutung haben diese Versuche jedoch nicht erlangt. Die Ammoniumphosphate in Verbindung mit Kalium- oder Kalksalzen ge-

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 46 (1922), S. 693.

<sup>2)</sup> Gas- und Wasserfach 66 (1923), S. 86.

<sup>3)</sup> Gas- und Wasserfach 68 (1925), S. 800.

hören in das Gebiet der Misch- und Volldünger, deren Herstellung nicht auf Kokereien und Gaswerken erfolgt, sondern bis jetzt nur den Düngerfabriken vorbehalten ist.

## 2. Salpetersäure und Nitrate.

Eine wichtige Rolle spielt das Ammoniak als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Salpetersäure, welche heute fast überall nach dem Verfahren von Ostwald bzw. von Frank und Caro durch katalytische Oxidation von Ammoniakgas gewonnen wird<sup>1)</sup>. Aus bescheidenen Anfängen heraus hat sich dieses Verfahren zu einem der mächtigsten Zweige der chemischen Industrie entwickelt. Die Fabrikation der Salpetersäure wird im wesentlichen mit synthetisch gewonnenem Ammoniak durchgeführt, wogegen dem Nebenproduktenammoniak nur eine untergeordnete Bedeutung zukommt. Findet das aus konzentriertem Gaswasser gewonnene Ammoniakgas Verwendung, so muß letzteres vollkommen frei von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff sein, um einer Vergiftung des Katalysators vorzubeugen. Zu diesem Zweck wird das Gaswasser in besonderen Rührwerken mit Kalk vermischt und das abgetriebene Ammoniakgas nach Ausscheidung des Wasserdampfes in einem Wascher mit Natronlauge gewaschen.

Das Ammoniakgas wird in Mischung mit Luft im Verhältnis 1:10 den Kontaktöfen zugeführt, in denen an Platindrahtnetzen bei Rotglut die katalytische Verbrennung zu Stickoxyd erfolgt. Die Weiterverarbeitung der nitrosen Gase geschieht in bekannter Weise in einer Kondensationsanlage, wobei als Endprodukt eine Salpetersäure mit einem Gehalt von 50 bis 55% anfällt. Aus der erhaltenen Säure lassen sich auf dem Wege der Neutralisation die verschiedensten Salze darstellen. Das gebräuchlichste Verfahren zur Gewinnung des Ammoniumnitrats beruht auf der Neutralisation von Salpetersäure mit verdichtetem Ammoniakwasser. Das Zusammenbringen beider Flüssigkeitsmengen erfolgt in wassergekühlten Gefäßen aus Ton oder emailliertem Gußeisen, wobei man die Zugabe der Flüssigkeitsmengen so einstellt, daß die Lösung nach Möglichkeit stets neutral bleibt.

Ammoniumnitrat ist ziemlich hygroskopisch, weshalb es sich als Düngemittel in unvermishtem Zustand nicht verwenden läßt. Dagegen wird es im Gemisch mit anderen Salzen oder auch als Doppelsalz in lagerbeständiger Form in den Handel gebracht, so u. a. als Leuna- oder Montansalpeter, ferner als Kali- und Kalkammonsalpeter. Seiner Zusammensetzung nach ist das Ammoniumnitrat an sich ein idealer Stickstoffdünger, da bei dieser Verbindung, im Gegensatz zum schwefel-

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 51 (1927), S. 719; vgl. Chemische Fabrik 5 (1932), S. 412.

sauren Ammoniak, auch der Säurerest eine Düngewirkung besitzt, wie dies beispielsweise auch beim Ammoniumphosphat, Ammoniumkarbonat und beim Harnstoff der Fall ist.

## F. Anforderungen an Ammoniakprodukte.

Für die hauptsächlichsten Ammoniakherzeugnisse der Kokerei und Gasindustrie gelten folgende Beschaffenheitsvorschriften<sup>1)</sup>:

### 1. Verdichtetes Ammoniakwasser.

Bezeichnung	Ammoniakgehalt	Eigenschaften
a) nicht entsäuert	11 bis 16%	ohne feste Ausscheidungen.
b) nicht entsäuert	16% oder mehr	ohne Gewähr für Ausscheidungen.
c) entsäuert	16 bis 20%	ohne feste Ausscheidungen.
d) entsäuert	20% oder mehr	ohne Gewähr für Ausscheidungen.

### 2. Handelsmarken von Salmiakgeist.

- a) Chemisch rein: Dichteverhältnis 0,91 mit 25% Ammoniakgehalt. Dichteverhältnis 0,882 mit 35% Ammoniakgehalt (Eissalmiak).  
Frei von Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Emphyreumatika, ohne Färbung beim Stehen in der Sonne.
- b) Technisch rein: Dichteverhältnis und Prozentgehalt an Ammoniak wie vorstehend.  
Frei von Chlor, wasserhell, jedoch sind Spuren von Eisen, Emphyreumatika usw. zulässig.

### 3. Salzsaurer Ammoniak.

- Gehalt: Mindestens 19,33% Stickstoffgehalt.  
Beschaffenheit: Leicht zerreiblich und streufähig.  
Farbe: Hellgrau, keinesfalls blau, braun oder grün..

### 4. Vorschriften für die Typenbestimmung von schwefelsaurem Ammoniak<sup>2)</sup>.

#### Typ I.

- Gehalt: Mindestens 20,9% Stickstoffgehalt.  
Freie Säure: Möglichst säurefrei, keinesfalls über 0,03%.  
Beschaffenheit: Gut streufähig.  
Farbe: Weiß oder schwach getönt.

<sup>1)</sup> Nach den Normen der deutschen Ammoniakverkaufsvereinigung Bochum.

<sup>2)</sup> Vom Stickstoffsyndikat festgelegt.

**Körnung:** Die Körner des Salzes dürfen nicht größer als 4 mm sein. Das Salz darf nicht mehr als 25% Anteile über 2 mm haben. Mindestens 40% der Kristalle müssen über 0,5 mm und mindestens 95% der Kristalle über 0,2 mm groß sein.

**Typ II.**

**Gehalt:** Mindestens 20,7% Stickstoffgehalt.

**Freie Säure:** Nicht über 0,15%.

**Beschaffenheit:** Gut streufähig.

**Farbe:** Weiß, hellgrau oder hellbraun.

**Körnung:** Die Körner des Salzes dürfen nicht größer als 4 mm sein. Das Salz darf nicht mehr als 25% Anteile über 2 mm haben. Mindestens 60% der Kristalle müssen über 0,2 mm groß sein.

**Typ III.**

Alles was nicht unter Typ I und II fällt.

**Gehalt:** Mindestens 20,5% Stickstoffgehalt.

**Beschaffenheit:** Noch streufähig.