



## Die Verarbeitung von Kokerel-Stickstoff im Salpetersäure in Höchst

### Allgemeines:

Im ersten Weltkrieg wurde bereits in Höchst Kokerel-Gaswasser auf Ammoniak verarbeitet, das in Platinkontakten verbrannt wurde. Hierbei wurden durch Zugabe von Kalkmilch die Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und andere Verunreinigungen gebunden. Das abgetriebene Ammoniak wurde mit einer lössigen Natronlauge gewaschen; in einem Röhrenbündelkühler auf etwa 50° abgekühlt und anschliessend durch einen Adsorptionsfilter geschickt, in dem sich Holzkohle bzw. Gaskoks befand. Die damalige Arbeitsweise konnte jetzt in Höchst nicht wieder durchgeführt werden, da die seinerzeit verwendeten Apparaturen nicht mehr bestehen.

Um mit den vorhandenen Apparaturen in Höchst eine Verarbeitung von Gaswasser auf Salpetersäure durchführen zu können, wird anstelle von Kalkmilch Natronlauge verwendet. Die Kosten dieses Verfahrens sind wohl erheblich, dafür konnte aber die Apparatur durch Änderung einiger Rohrleitungen usw. in kürzester Zeit hergerichtet werden. Wir haben die für das Abtreiben von synthetischem Ammoniakwasser vorhandenen Kolonnen für das Abtreiben des Ammoniaks aus Gaswasser eingerichtet, indem wir das Gaswasser (Skizze 1) auf den obersten Boden der Glockenbodenkolonne auflaufen lassen; während die Natronlauge auf den Kopf des Dephlegmators aufgegeben wird. Das abgetriebene Gas passiert mit einer Strömungsgeschwindigkeit  $V = 0,3 \text{ m/sec}$  (die Strömungsgeschwindigkeit bezieht sich auf den leer gedachten Raum) und einer Temperatur von 30 - 40° eine schmiedeeiserne Füllkörperkolonne (Porzellan-Raschig-Ringe), die mit Natronlauge befüllt wird. Anschliessend geht das Gas in einen Adsorptionsraum, der mit Gaskoks ausgesetzt ist; Die Gasgeschwindigkeit beträgt im Letzteren weniger als 0,1 m/sec.

In der gleichen Weise kann man aus einer Lösung von Kokerel-Ammonsulfat das Ammoniak mit Hilfe von Natronlauge abdestillieren.

### Laboratoriumsversuche:

Bevor die Verarbeitung von Gaswasser im Grossbetrieb durchgeführt wurde, wurden Versuche im Laboratoriumsmaassstab unternommen. Für diese Versuche wurde Gaswasser der Grube Friedrich-Ernestine von folgender Zusammensetzung verwendet:

|             |                 |                  |
|-------------|-----------------|------------------|
| 17,7 Gew.-% | NH <sub>3</sub> | Gesamt           |
| 14,4        | "               | CO <sub>2</sub>  |
| 3,47        | "               | H <sub>2</sub> S |
| 0,14        | "               | Pyridin          |
| 1,13        | "               | CN               |

(2 Gesamtanalysen von Gaswasser der Hermann Göring-Werke Linz und Braunschweig sind im Anhang 1 verzeichnet).

### Verbrennungsversuche:

Es wurde mit einem Versuchsofen mit 3 Platin-Rhodium-Netzen von 50 mm Ø gearbeitet und ein Ammoniak-Luftgemisch von 8 - 9 Vol.-% NH<sub>3</sub> verbrannt. Hierbei zeigte es sich, dass beim Abtreiben von Ammoniak aus Gaswasser mittels Natronlauge und Reinigung des gewonnenen Ammoniakgases durch eine Natronlaugewäsche und Adsorption der organischen Verunreinigungen mit Koks oder Holzkohle ein Umsatz von etwa 95-96% erreicht wird, der also rund 2-2,5% niedriger liegt als bei Verbrennung von synthetischem Ammoniak. Wäscht man das abgetriebene Ammoniak nicht mit Natronlauge, so gelangen Spuren von Schwefelwasserstoff an das Netz und vergiften den Kontakt, wobei im Dauerversuch der Umsatz um 4% und mehr zurückging. In einem 2. Bericht wird das Ergebnis der Laboratoriumsversuche über die zweckmässigste Art der Reinigung mitgeteilt werden, insbesondere auch nähere Einzelheiten über den Effekt der Adsorption mit Gaskoks, Holzkohle oder Aktivkohle.

## Betriebsergebnisse:

Über das Prinzip des technischen Verfahrens ist bereits unter dem Punkt "Allgemein" auf Seite 1 das Wesentliche gesagt. Das Kokereigaswasser kommt in Kesselwagen an und wird über Lumpen in schmiedeeisernen Kugeln entleert, die je 1000 cbm Gaswasser fassen. Die Natronlauge wird z.T. aus der Chloralkali-Elektrolyse des Werkes Höchst in Kesselwagen angefahren, z.T. auch von wasserhalb in Kesselwagen bezogen. Sie wird ebenfalls in einer schmiedeeisernen Kugel von 1000 cbm Inhalt gestapelt und zwar z.T. mit einer Konzentration von 30% NaOH. Anfangs gestattete unsere provisorisch hergerichtete Anlage nur die Verarbeitung eines Gemisches von Natronlauge und Gaswasser, das wir in einer 1000 cbm Kugel herstellten, wobei besondere Rücksicht auf evtl. Ausscheidungen von Soda genommen werden mussten.

Vermischt man das Gaswasser mit der handelsüblichen 45% Natronlauge, so erwärmt sich die Mischung um etwa  $35^{\circ}$  und scheidet beim Abkühlen auf  $20^{\circ}$  bereits Kristalle von Soda ab. Es ist daher notwendig, beim Herstellen von Gemischen aus Natronlauge und Gaswasser Wasser zuzusetzen, um ein Ausscheiden von Kristallen zu vermeiden. In dem beigefügten Diagramm 1 ist angegeben, welche Konzentration die Natronlauge haben darf, um längere Zeit im Gemisch mit Gaswasser bei Temperaturen zwischen  $-5^{\circ}$  und  $-20^{\circ}$  keine Ausscheidungen von Kristallen zu geben. Wird die Mischung erst in der Kolonne vorgenommen, so darf man mit höheren Konzentrationen an Natronlauge arbeiten als bei Aufgabe der Mischung Natronlauge + Gaswasser aus einem grösseren Vorratsgefäß.

Die Betriebsapparatur ist in Skizze 1 schematisch dargestellt. Für die Destillation werden in Höchst Glockenbodenkolonnen verwendet, die 15 Glockenböden ( $\phi = 2,2$  m) aus Gusseisen haben. Auf jeder Glockenbodenkolonne sitzt oben als Dephlegmator eine Füllkörperkolonne von 1 m  $\phi$  und 2 m Höhe, die mit Raschigringen von 50 mm ausgesetzt ist. Dampf von 1,0 atü tritt in den untersten Glockenboden ein. Die Natronlauge wird auf den Kopf des Dephlegmators und das Gaswasser auf den ersten Glockenboden aufgegeben. Der Natronlaugewäscher besteht aus einem schmiedeeisernen Turm, der über einen Rost mit Raschigringen gefüllt ist. Auch der Adsorber besteht aus Schmiedeeisen. Die Koksfüllung ruht auf einem Holzrost, die Rohrleitungen sind zum Teil in Höchst aus Gusseisen oder Schmiedeeisen. Gusseisen hält gegen Gaswasser wesentlich besser als Schmiedeeisen und es ist ihm nach Möglichkeit bei allen Apparaten und Rohrleitungen der Vorzug zu geben. Für gereinigtes Ammoniakgas ist aber auch Schmiedeeisen von genügender Festigkeit.

Durch Aufgabe der Natronlauge auf die Destillationskolonne am Kopf des Dephlegmators erreicht man, dass der Dephlegmator noch als Wäscher für auftretendes  $\text{CO}_2$  dient, sodass der eigentliche Natronlaugewäscher als zweiter Natronlaugewäscher anzusehen ist. Es hat sich nämlich bei unseren bisherigen Versuchen herausgestellt, dass auf 1 kg  $\text{NH}_3$  immer noch Mengen zwischen 0,05 - 0,1%  $\text{CO}_2$  im gereinigten Gas enthalten waren, die bei niedrigeren Temperaturen zur Abscheidung von Ammoniumcarbonat in Rohrleitungen und Gebläsen führen können.

Die Kontrolle des Kolonnenbetriebes ergibt sich aus der Untersuchung des Kolonnenabwassers auf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH und  $\text{NH}_3$ , wobei ein Überschuss an NaOH von etwa 5 - 7% gehalten wird. Der  $\text{NH}_3$ -Gehalt liegt unter 15mg  $\text{NH}_3$  / l Abwasser, entsprechend 0,02% Verlust bezogen auf durchgesetzten Stickstoff. Der Verlust bei Destillation von synthetischem Ammoniakwasser liegt in gleicher Höhe. Bei Beginn des Betriebes oder Einschalten eines neuen Gaswasservorrates wird der Alkali-Bedarf in der Weise ermittelt, dass eine Probe des Gaswassers mit einer bekannten überschüssigen Menge Natronlauge durch Auskochen von  $\text{NH}_3$  befreit wird und anschliessend in dieser NaOH und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nach Warden mit Phenolphthalein und Methylorange bestimmt wird. Im allgemeinen beträgt der Verbrauch 2 kg NaOH pro 1 kg  $\text{NH}_3$  bzw. 2,5 kg NaOH (100%ig) auf 1 kg N.

Die Natronlauge im Natronlaugewäscher muss in ihrem Gehalt an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  möglichst niedrig gehalten werden, da es andernfalls zu Ausscheidungen von Soda im Wäscher kommt, was zu nusslichen Verstopfungen führt.

Unsere Anlage wurde mit einer halbautomatischen Dosier- und Teilungseinrichtung ausgestattet, die ständig eine Menge von etwa 20 - 30 l pro Minute Natronlauge dem Kreislauf des Natronlaugewäschers zufließen lässt und die gleiche Menge ständig direkt auf den Dephlegmator einer Destillationskolonne abweigt.

In Skizze 2 ist diese Einrichtung schematisch dargestellt. Aus dem Umpumpgefäss, dem durch eine Düse eine bestimmte Menge Natronlauge konstant zufließt (der Düsenstand wird von Hand aus eingestellt), werden mittels Pumpe dem Alkali-Wäscher grössere Mengen, etwa 250 l pro Minute, zugeführt. Vor Eintritt der Umpumplauge in den Alkaliwäscher, also am höchsten Punkt, befindet sich die Abzwegleitung nach dem Dephlegmator einer Kolonne. Der Ablauf des Wäschers führt in das Umpumpgefäss zurück. Die Abzweigung aus dem Kreislauf erfolgt durch pneumatische Steuerung des Flüssigkeitsstandes im Umpumpgefäss. Durch ein Tauchrohr wird in das Gefäss Luft eingeblasen und der in der Luftleitung sich ergebende Luftdruck dem mittleren Bogen des Doppel-U-Rohres vermittelt. Je nach Standhöhe der Lauge im Gefäss wird in diesem Bogen eine Luftblase den Querschnitt des Laugendurchflusses vergrössern oder verkleinern, was zur Folge hat, dass der Flüssigkeitsspiegel im senkrechten Rohr vor dem Doppel-U-Bogen steigt oder absinkt und daher mehr oder weniger Flüssigkeit durch den Überlauf nach der Kolonne abgezweigt wird. Diese Einrichtung ist nun schon mehrere Wochen in Betrieb und arbeitet sehr ruhig d.h. die Überlaufmengen schwanken nur kurzzeitig etwa im 5 - 10 sec.-Rhythmus und selbst da mit sehr kleiner Mengenänderung.

Da die Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in mit  $\text{NH}_3$  gesättigter 30%ig. Natronlauge bei 30-40° zwischen 25 - 27 g/l liegt, wird die dem Kreislauf zugeführte Laugenmenge jeweils so gehalten, dass die  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Konzentration im Umpump diesen Wert nicht überschreitet. Selbstverständlich wird die aus dem Kreislauf abgezweigte und der Kolonne zugeführte  $\text{NaOH}$ -Menge bei der  $\text{NaOH}$ -Dosierung der Kolonne in Abzug gebracht, was sich von selbst ergibt durch die Kontrolle des Kolonnenabwassers.

Für die Adsorption der organischen Verbindungen sind 2 Filter vorgesehen, von denen das eine in Betrieb ist, während das andere regeneriert bzw. neu gefüllt wird. Die Regeneration geschieht durch Einleiten von Dampf am Kopf des Absorbers, während das Kondensat am Boden abläuft.

Bisher war eine Regeneration des Adsorbers nicht erforderlich. Es fehlen uns neuere Erfahrungen über die Lebensdauer einer Adsorberfüllung. Wir schätzen, dass 2000 t und mehr N durchgesetzt werden können. Der z.Zt. in Betrieb befindliche Adsorber ist mit Gaskoks von 40 - 60 mm Korngrösse gefüllt, der zweite Adsorber mit Holzkohle in der gleichen Korngrösse. Der Adsorber muss am Boden einen Ablauf für kondensierendes Ammoniakwasser haben.

Der Umsatz an den Pt-Kontakten ging um etwa 2 - 2,5% zurück. Allerdings war es bisher aus Gründen der Rohstoff-Versorgung nicht möglich, mit  $\text{NH}_3$  aus Kokereigaswasser allein zu arbeiten, das Gas war dem synth.

Ammoniak in Mengen von etwa 20 - 40% beigemengt.  
Dampfverbrauch: Gegenüber einem theoretischen Bedarf von 300 kg Dampf wurde ein um 25% höherer Verbrauch von 375 kg Dampf auf 100 kg N aus Gaswasser festgestellt, wenn die Wärme des Kolonnenabwassers nicht ausgenutzt wird und die verwendete Natronlauge 30 Gew.-%  $\text{NaOH}$  hat. Aus 1,664 cbm = 1,765 t Abwasser, die auf 100 kg N entstehen, kann man höchst soviel Wärme wiedergewinnen wie 190 kg Dampf entsprechen. In Kesselspeisewasser verwendet.

3413

22/18

Kokereiammonsulfat-Verarbeitung

Die Aufarbeitung von Kokereiammonsulfat (Analysen für verschiedenen Produkte siehe Anhang 27) geschieht in gleicher Weise wie die von Gaswasser.

Das in unserem Düngemittelwilo eingespeicherte Ammonsulfat wird mit Rollbahnwagen zu 4 Bottichen gefahren, die je 20 cbm Inhalt haben. Hier wird eine 30%ige Lösung bereitet und diese mittels Pumpe, welcher ein Siebkorb vorgeschaltet ist, (um Holz, Papier und sonstige mechanisch beigemengte Verunreinigungen abzufangen) über ein Inonixfilter zu einem der oben beschriebenen Kugelbehälter gedrückt. Für die Aufarbeitung der Lösung in der Destillation genügt es, wenn nur die groben sandigen Verunreinigungen aus der Lösung entfernt werden. Es erwies sich daher für den Filterrahmenbezug im Phönixfilter Jutekoper als vorteilhaft.

Ammonsulfatlösungen korrodieren Schmiedeeisen. Die 30%ige Betriebslösung hat einen pH-Wert von 7,6. Es werden von dieser schwach alkalischen Lösung folgende Mengen Eisen gelöst:

|         |                  |                           |
|---------|------------------|---------------------------|
| bei 25° | 6,8 g/qm und Tag | Schmiedeeisen-unbehandelt |
|         | 8,2 g/           | geschweisst               |
| bei 50° | 10,7 g/          | unbehandelt               |
|         | 18,9 g/          | geschweisst               |

Gibt man zur Ammonsulfatlösung NaOH- bzw. NH<sub>3</sub> etwa 20 g je Liter Ammonsulfat, so verringert sich bei 25° die Korrosion auf etwa 1/10 des oben genannten Wertes.

Ein Gemisch von 1 Volumenteil Ammonsulfat (30%ig) und 1/2 Volumenteil Natronlauge (30%ig) scheidet bei Zimmertemperatur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Glaubersalz in grossen Mengen ab. Durch Verdünnen des Gemisches mit Wasser, selbst mit der 5-fachen Menge Wasser vom ursprünglichen Volumen der Ammonsulfat-Lösung, bringt man abgeschiedenes Natriumsulfat nicht in Lösung. Ammoniak drückt die Löslichkeit von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stark herab. Wird hingegen das obige Gemisch auf 30° gebracht, so bleibt die Lösung klar.

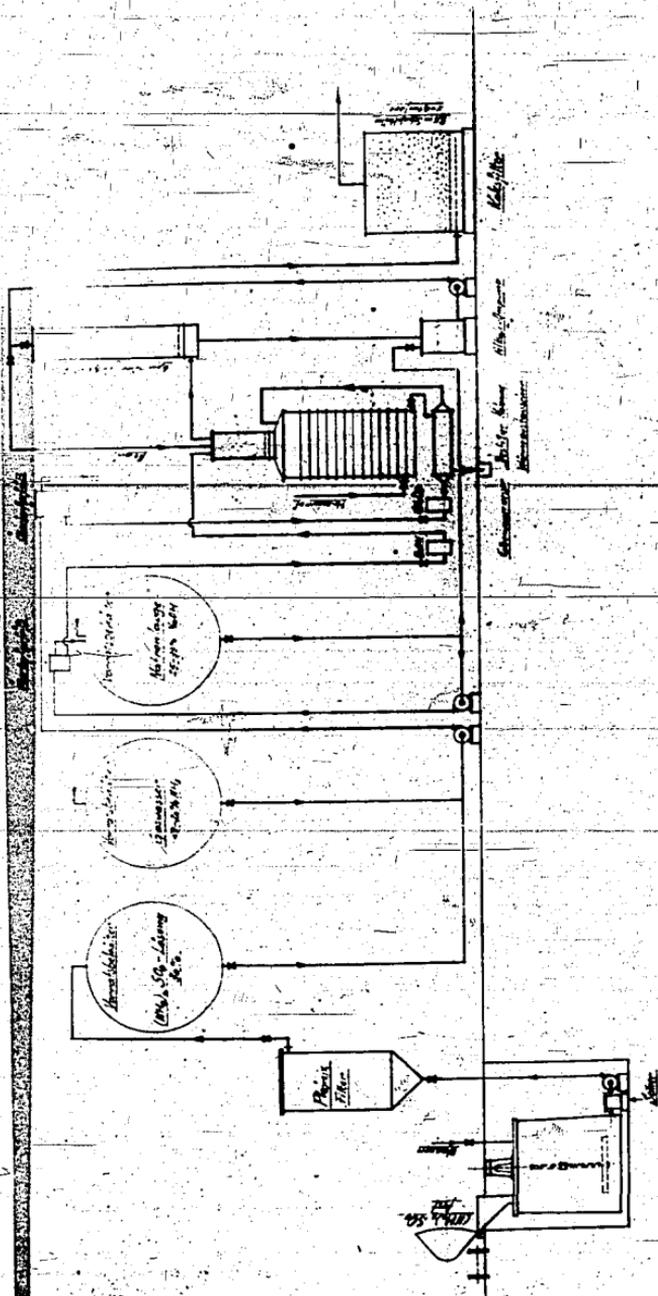
Bei der Verarbeitung in den Destillationskolonnen konnte die Verstopfung durch auskristallisiertes Natriumsulfat durch Vorwärmung der Ammonsulfatlösung auf über 60° vermieden werden. In einem V2A-Spiral-Wärmeaustauscher wird die Lösung mit Kolonnenabwasser erwärmt. Dabei war zu beachten, dass das Kolonnen-Abwasser nicht unter 25° abgekühlt wird, da bereits bei 20° Natriumsulfat auskristallisiert und den Vorwärmer verstopft. Durch direkte Aufheizung der Ammonsulfatlösung lässt sich zwar die Verstopfung auf der Abwasserseite des Vorwärmers leicht beheben, aber die Betriebsstörung wirkt sich im Kolonnen- und Kontaktofenbetrieb empfindlich aus.

Der Bedarf an Natronlauge für das Abdestillieren des Ammoniaks errechnet sich theoretisch zu 2,85 kg NaOH (100%) auf 1 kg E. Praktisch beträgt der Alkaliverbrauch etwa 3 kg, was einem Überschuss von 5% entspricht. Im Kolonnen-Abwasser verbleiben durchschnittlich 0,1 g NH<sub>3</sub> pro Liter. Demnach beträgt der Verlust auf Stickstoff bezogen 0,22%.

Bei der Verarbeitung von Ammonsulfat war eine Änderung des Umsatzes bei der Verbrennung an den Pt-Kontakten gegenüber Gaswasser-Ammoniak nicht feststellbar, sodass auch hier mit 2 - 2,5% Ausbeuteverlust im Ofenraum zu rechnen ist.

Dampfverbrauch: Wird 30%ige Ammonsulfatlösung mit 30%ige Natronlauge umgesetzt, so werden 600 kg Dampf (theoretischer Bedarf 480 kg) auf 100 kg N verbraucht, wenn die Wärme der 2,65 cbm = 3,0 t Abwasser nicht ausgenutzt wird. Maximal kann aus den 3,0 t Abwasser von 100° soviel Wärme durch Vorwärmung von Ammonsulfatlösung und Kesselspeisewasser gewonnen werden, wie 300 kg Dampf entsprechen, d.h. bei restloser Ausnutzung





Anlage zur Herstellung von Sauerwasser für Ammoniaklösung

Dr. Ing. J. G. G. G.

BAG T. H. I. 22/28  
 8478

(10% Sg. Lösung)

BR 418  
22/9

Abzweigung  
zur Kalzium

Doppel-U-Rohr

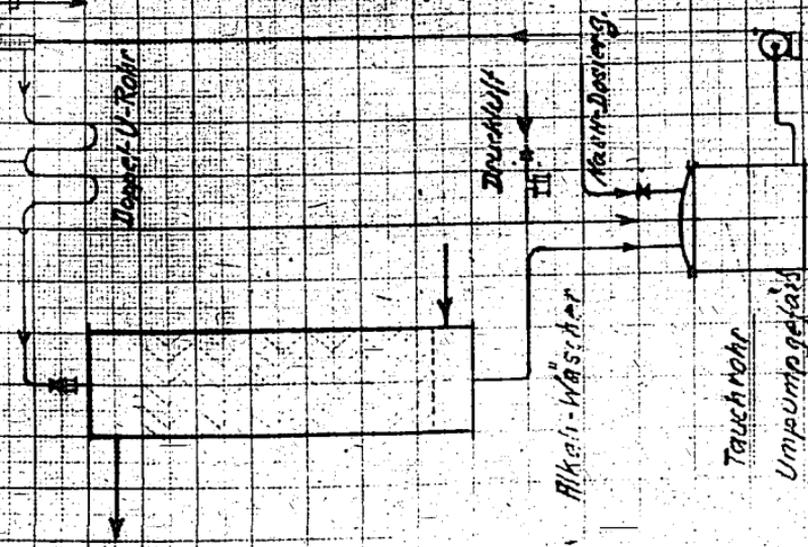
Zirkuliert

Reinst-Dosierg.

Alkali-Wäscher

Tauchrohr

Umpumpgefäß





80-101/103-104-105-106-107-108-109-110-111-112-113-114-115-116-117-118-119-120-121-122-123-124-125-126-127-128-129-130-131-132-133-134-135-136-137-138-139-140-141-142-143-144-145-146-147-148-149-150-151-152-153-154-155-156-157-158-159-160-161-162-163-164-165-166-167-168-169-170-171-172-173-174-175-176-177-178-179-180-181-182-183-184-185-186-187-188-189-190-191-192-193-194-195-196-197-198-199-200

20.0

APR 15 1961

75

10

5

0

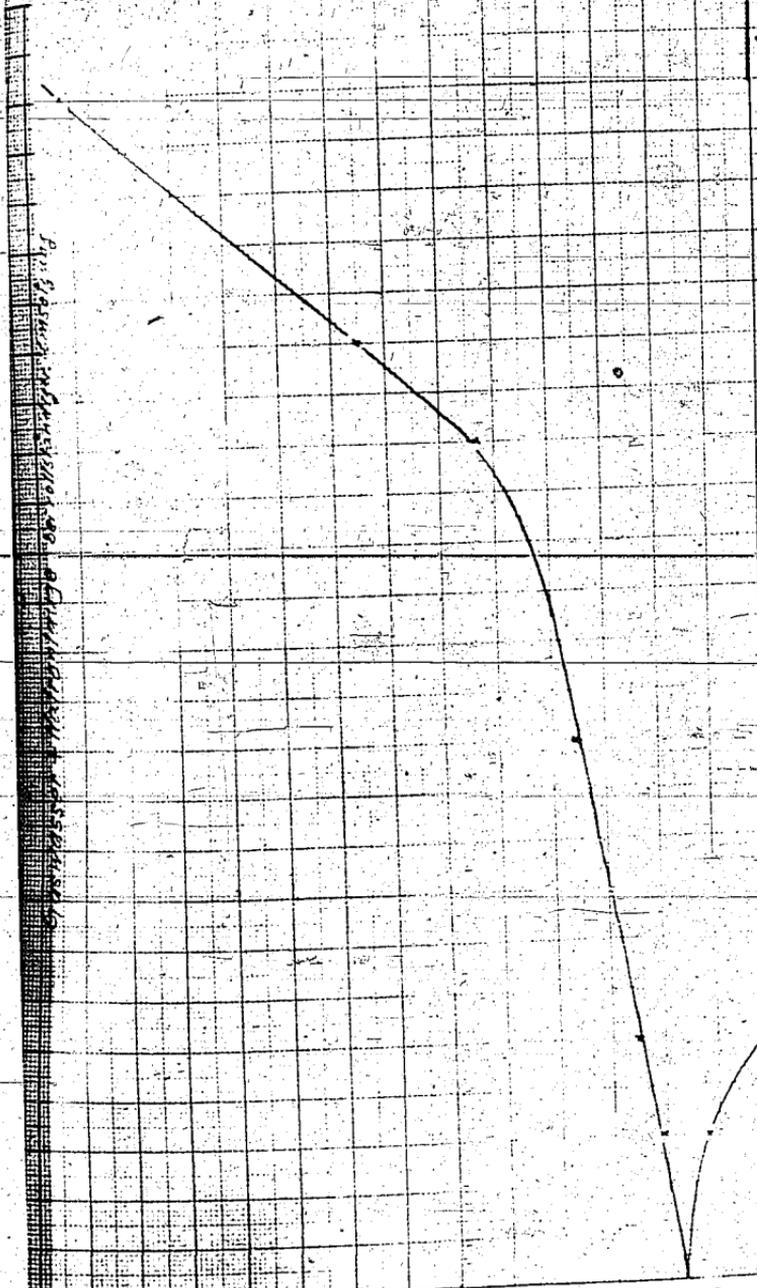
5

20

30

20

70



## Anhang 1

## Gesamtanalyse von Kokerei-Gaswasserkonzentrat

|  | Durchschn. Probe aus<br>einem Sonderzug der<br>Herm. Göring-Werke,<br>Braunschweig | Durchschn. Probe aus<br>einem Sonderzug der<br>Herm. Göring-Werke,<br>L i n z |
|--|--|---|
| NH <sub>3</sub> Ges.   | 20,02 %  | 17,70%  |
| CO <sub>2</sub>  | 10,77%   | 14,56%  |
| S''  | 1,75%  | 3,60%   |
| SO <sub>4</sub> ''   | 0,04%  | 0,03%   |
| S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SO <sub>3</sub><br>(berechn. auf S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0,17%  | 0,16%   |
| CNS'   | 0,10%  | 0,078%  |
| (Fe(CN) <sub>6</sub> )'''  | 0,57%  | 0,61%   |
| Pyridin  | 0,29%  | 0,22%   |
| Phenol   | 0,16%  | 0,23%   |
| CN'  | Spur   | Spur  |

## Anhang 2

## Ammonsulfat

| Absender              | % (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + | % H <sub>2</sub> O |
|-----------------------|---|--------------------|
| Oberhausen Jakobe     | 97,45   | 1,71               |
| " Osterfeld           | 99,10   | 0,33               |
| " "                   | 92,30   | 3,36               |
| Bochum Tannenbaum     | 99,04   | 0,57               |
| Sinsen, Aug. Viktoria | 98,37   | 0,43               |
| Oppau                 | 97,07   | 2,21               |
| "                     | 94,40   | 3,25               |
| "                     | 95,21   | 3,01               |
| Herseburg             | 95,74   | 2,31               |