

000871

chemisch-technische
UNTERSUCHUNGS-
METHODEN
E/MERCK DARMSTADT

103

KOKEREI

000872

CHEMISCH-TECHNISCHE
UNTERSUCHUNGS-
METHODEN

FÜR DIE
HERSTELLUNG VON TREIBSTOFFEN

I. KOKEREI-INDUSTRIE

HERAUSGEGEBEN VON
E. MERCK · DARMSTADT

F. Gaymann
1943

1943

VERLAG CHEMIE, G.M.B.H., BERLIN

0008413

Alle Rechte, auch auszugsweise Wiedergabe und Nachdruck,
sowie Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright 1943 by Verlag Chemie, Berlin W 35. Printed in Germany

Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig

000874

Vorwort.

Das Bestreben, aus den heimischen Bodenschätzen, insbesondere der Kohle und deren Produkten, durch verschiedene Veredlungsvorgänge flüssige Betriebsstoffe zu gewinnen, stellt heute eine wichtige Aufgabe der Industrie dar.

Um den hierbei beteiligten Industrien für die Untersuchung ihrer Rohstoffe, die Kontrolle ihres Betriebes und die Beurteilung der Fertigprodukte Methoden an die Hand zu geben, habe ich mich entschlossen, eine Bücherreihe herauszugeben, für die ich die Bezeichnung

„Chemisch-technische Untersuchungsmethoden
für die Herstellung von Treibstoffen“

gewählt habe.

Das vorliegende Buch für die

„Kokerei-Industrie“

ist der erste Band der vorgesehenen Reihe.

Unter Berücksichtigung der Anforderungen, die an ein Laboratorium einer modernen Großkokerei gestellt werden, habe ich versucht, die neueren Verfahren zur Untersuchung von Kokskohle, Koks, Ammoniak, Teer, Benzol und Gas systematisch anzuordnen und nach Möglichkeit lückenlos darzustellen.

Von den zahlreichen Methoden, die zur Kennzeichnung bestimmter Eigenschaften der Kohle, wie Treibdruck, Entgasungsverhalten u. a. entwickelt wurden, habe ich bei dem beschränkten Umfang des Buches nur solche aufgenommen, die sich in der Praxis seit Jahren bewährt haben.

000875

Bei der Zusammenstellung der Unterlagen und bei der Bearbeitung und Überprüfung der Methoden hat mich Herr Dr. R. Kattwinkel, Leiter des Hauptlaboratoriums der Mannesmannröhren-Werke, Abteilung Steinkohlenbergwerke, Gelsenkirchen, in dankenswerter Weise sehr ausgiebig unterstützt.

Ich hoffe, mit dem vorliegenden Buch den Laboratorien der Kokereiindustrie ein brauchbares Hilfsmittel an die Hand gegeben zu haben.

Für Verbesserungsvorschläge aus Fachkreisen bin ich jederzeit dankbar.

Darmstadt, 1943.

E. MERCK

000876

Inhaltsübersicht.

Vorwort	III
---------	-----

I. Kokskohle

A. Anforderungen an die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kokskohle	1
---	---

B. Untersuchung der Kokskohle

1. Probenahme	3
2. Kurz- oder Immediatanalyse	
a) Bestimmung des Wassergehaltes Schnellmethode	4
(Verfahren nach G. F. Greenfeld und G. A. Dummett)	4
Bestimmung nach DIN DVM 3721	5
b) Bestimmung des Aschengehaltes	
aa) Probevorbereitung	6
bb) Veraschung	7
c) Bestimmung der flüchtigen Bestandteile und des Verkokungsrückstandes	8
Verkokungsprüfung im Platintiegel bei Gasbrennerbeheizung (Bochumer Blähprobe) nach DIN DVM 3725	8
Verkokungsprüfung im Quarztiegel bei elektrischer Beheizung nach DIN DVM 3725	11
3. Bestimmung des Mischungsverhältnisses von zwei Kokskohlen mit verschiedenem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (Nach F. Korten)	14
4. Bestimmung der Korngrößen (S-Analyse)	16
5. Bestimmung der reinen Kohle, des Mittelgutes und der Berge (Verfahren nach R. Kattwinkel)	17
6. Bestimmung der verschiedenen Bindungsformen des Schwefels	
a) Gesamtschwefel (Nach A. Eschka)	19

b) Pyritschwefel (Disulfidschwefel)	
aa) Verfahren nach A. R. Powell	21
bb) Verfahren nach A. Lissner und H. Brandeis	22
cc) Konventionsmethode (Verfahren nach E. Hintz und H. Weber)	23
dd) Harpener Reduktionsmethode (Nach W. Mantel und W. Radmacher)	25
c) Bestimmung des Sulfidschwefels (Nach O. Simmersbach)	28
d) Bestimmung des Sulfatschwefels	29
e) Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels	30
f) Bestimmung des verbrennlichen Schwefels (Verfahren nach W. Grote und H. Krekeler)	30
g) Bestimmung des flüchtigen Schwefels	32
7. Bestimmung der Backfähigkeit (Standard-Verfahren nach R. Kattwinkel)	32
8. Bestimmung der Permanganatzahl (Nach K. Drees und G. Kowalski)	35
9. Bestimmung des Freibdruckes (Verfahren nach H. Koppers und A. Jenkner)	37
10. Bestimmung des Erweichungspunktes (Verfahren nach K. Baum und P. Heuser)	40
11. Bestimmung des Erweichungsverhaltens und des Entgasungsverlaufes (Verfahren nach R. Kattwinkel)	41
12. Bestimmung der maximalen Teerausbeute (Verfahren nach F. Fischer und H. Schrader)	44
13. Bestimmung des Ausbringens an Koks, Kohlenwertstoffen und Gas (Bauer-Destillation) (Nach A. Jenkner)	45
14. Prüfung von Kohle und Kohlenmischungen auf ihre Verkokungsseignung in größerem Maßstabe (Nach A. Jenkner, F. L. Kühlwein und E. Hoffmann)	52
15. Bestimmung der Kohlengefügebestandteile (Nach F. L. Kühlwein, E. Hoffmann und E. Krüpe)	54
16. Bestimmung des Schüttgewichtes der Kokskohle in der Ofenkammer	58

000878

II. Koks

A. Anforderungen an die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kokses	59
B. Untersuchung des Kokses	
1. Probenahme	61
2. Bestimmung des Wassers	62
3. Bestimmung der Asche	62
4. Bestimmung des Schwefels (Nach A. Seuthe)	62
5. Bestimmung des anorganisch und organisch gebundenen Schwefels	64
6. Bestimmung der Einzelbestandteile von Koksaschen und -schlacken (In Anlehnung an die Laboratoriumsvorschrift I des Kokereiausschusses)	
a) Kieselsäure	64
b) Eisen	
aa) Oxydimetrisch	66
bb) Titanometrisch	67
c) Aluminium	68
d) Kalzium	69
e) Magnesium	71
f) Schwefelsäure	72
g) Alkalien	73
7. Bestimmung des Phosphors (Nach Laboratoriumsvorschrift IV des Kokereiausschusses)	75
8. Bestimmung des Stickstoffes	
a) Durch Kjeldahl-Aufschluß nach A. E. Beetz	78
b) Durch katalytische Vergasung (Nach W. Mantel und W. S. Hreiber)	80
9. Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes (Elementaranalyse nach Liebig)	82
10. Bestimmung des Sauerstoffes	84
11. Bestimmung des Heizwertes	84

12. Bestimmung des Aschenschmelzverhaltens	
a) Kegelschmelzpunktverfahren	88
b) Aschenschmelzkurvenverfahren	90
13. Bestimmung des spezifischen Gewichtes und der Porosität	
a) Bestimmung des wirklichen spezifischen Gewichtes (Nach Simmersbach-Schneider)	92
b) Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichtes (Verfahren nach F. Häusser)	94
c) Bestimmung der Porosität	95
14. Bestimmung des Zündpunktes	95
15. Bestimmung der Reaktionsfähigkeit (Verfahren nach H. Koppers und A. Jenkner)	96
16. Bestimmung der Festigkeit	
a) Druckfestigkeit (Druckprobe)	98
b) Sturzfestigkeit (Fallprobe)	98
c) Trommelfestigkeit, Stückfestigkeit und Abrich (Trommelprobe)	99
17. Bestimmung des Raumgewichtes	100

III. Untersuchung der Kohlenwertstoffe und Überwachung der Kohlenwertstoffgewinnungsanlagen

A. Ammoniak

1. Gaswasser oder Ammoniakrohwasser	
a) Probenahme	101
b) Gesamt-Ammoniak	101
c) Flüchtiges Ammoniak	102
d) Fest gebundenes Ammoniak	102
e) Gesamtschwefel	103
f) Schwefelwasserstoff	103
g) Schwefelsäure	104
h) Kohlendioxyd	104
i) Chlorid	105
k) Rhodanwasserstoff	106
l) Zyanwasserstoff	107
m) Phenol und Homologe	
aa) Chinolinmethode (Nach F. Ulrich und K. Kather)	108

000880

bb) Betriebsmethode (Nach W. Münz)	110
n) Pyridin und Homologe (Nach W. Klempf und R. Röber)	111
o) Benzol und Homologe (Verfahren nach F. Roth)	113
2. Phenolnatronlauge	
a) Bestimmung des Phenol- und Kresolgehaltes (Nach Vorschrift der Emschergerenossenschaft, Essen)	114
b) Bestimmung der Gesamphenole	
aa) Chinolinmethode	117
bb) Schnellmethode (Nach R. Kattwinkel)	119
c) Bestimmung des Gesamtalkalis	120
d) Bestimmung des Gesamtschwefels	121
3. Ammoniumsulfat	
a) Probenahme	122
b) Ammoniakbestimmung	123
c) Bestimmung der freien Säure	124
d) Wasserbestimmung	125
e) Kornzusammensetzung	125
f) Farbe	126
g) Prüfung auf Verunreinigungen	
aa) Prüfung auf Zyanid	126
bb) Prüfung auf Rhodanid	127
h) Bestimmung des Schüttgewichtes, des Rüttelgewichtes und des Hohlraumgehaltes	127
4. Hilfsstoffe	
a) Technische Schwefelsäure	
aa) Beschaffenheitsvorschriften	129
bb) Untersuchung	
α) Bestimmung der Stickoxyde	129
β) Bestimmung des Arsens	
αα) Gravimetrisch	129
ββ) Verfahren nach P. Jannasch und T. Seidel	130
γ) Bestimmung des Eisens	132
δ) Bestimmung des Bleis	132
ε) Gehaltsbestimmung	133

b) Nitrierabfallsäure Bestimmung der Stickoxyde (Verfahren nach K. Scheeben)	134
c) Branntkalk	
aa) Probenahme	135
bb) Bestimmung des wirksamen Kalkes	135
cc) Bestimmung des Ätzkalkes	136
dd) Bestimmung des Gesamtkalkes	137
d) Kalkmilch	
aa) Probenahme	137
bb) Gehaltsbestimmung	138
e) Bestimmung des wirksamen Kalkes im Abwasser der Abreiber	139
5. Endgas	139
B. Rohteer	
1. Probenahme	
a) Probenahme des heißen Teers	140
b) Probenahme des kalten Teers	141
2. Bestimmung des Wassers	
a) Xylolverfahren	142
b) Durch Destillation aus erhitzten Flüssigkeiten	143
3. Bestimmung des spezifischen Gewichtes	144
4. Bestimmung des freien Kohlenstoffes	
a) In Anilin unlöslicher Kohlenstoff (Verfahren nach G. Kraemer und A. Spilker)	144
b) In Benzol unlöslicher Kohlenstoff (Nach DIN 1995)	145
5. Destillationsanalyse	146
C. Benzol	
1. Rohbenzolanlage	
a) Bestimmung des Rohbenzols vor und nach den Wä- schern (Verfahren nach R. Kattwinkel)	150
b) Untersuchung des Benzolwaschöls	
aa) Bestimmung des spezifischen Gewichtes	154
bb) Bestimmung der Viskosität	154
cc) Bestimmung des Molekulargewichtes	155
dd) Bestimmung des Siedeverhaltens	157

000882

ce) Bestimmung der Verdickungsstoffe (Verfahren nach R. Kattwinkel)	
α) Waschölsphalt	158
β) Waschölspech	159
ff) Bestimmung der sauren Öle	159
gg) Bestimmung des Naphthalins	160
hh) Bestimmung des Schwefels	163
ii) Bestimmung des Aschengehaltes	163
kk) Kennzahlen für das ausgebrauchte Waschöl	164
c) Bestimmung der Benzolkohlenwasserstoffe und des Wassers im angereicherten und abgetriebenen Waschöl	
aa) Probenahme	164
bb) Bestimmung	164
2.-Untersuchung des Rohbenzols	
a) Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des Siedeverhaltens	166
b) Bestimmung des Ausbringens an gereinigten Benzol- erzeugnissen (In Anlehnung an das Verfahren von A. Spilker)	166
c) Bestimmung des Gehaltes an Reinbenzol, Reintoluol und Reinxylool	170
d) Bestimmung der Kohlenwasserstoffgruppen (Aro- maten, Olefine, Paraffine und Naphthene) (Nach E.H. Riesefeld und G. Bandte und R. Kattwinkel)	171
aa) Bestimmung der Aromaten und Olefine bzw. der Nichtaromaten	171
bb) Bestimmung der Olefine	172
cc) Bestimmung der Aromaten	172
dd) Bestimmung der Paraffine (und Naphthene)	173
e) Bestimmung der sauren Öle	173
f) Bestimmung der Pyridinbasen	174
g) Bestimmung des Naphthalins (Verfahren nach W. Zwieg und F. Kossendey)	174
h) Bestimmung des Schwefelwasserstoffs (Verfahren nach R. Kattwinkel)	176
i) Bestimmung des Merkaptans	177
k) Bestimmung des elementaren Schwefels (Verfahren nach H. Kiemstedt und R. Kattwinkel)	178
l) Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs (Verfahren nach M. P. Matuszak)	179

m)	Bestimmung des verbrennlichen Schwefels (Nach L. Schumann)	180
n)	Bestimmung des Thiophens	182
o)	Bestimmung des Zyanwasserstoffs	182
3.	Untersuchung des Reinbenzols (Handelsbenzol)	
a)	Probenahme	183
b)	Bestimmung des spezifischen Gewichtes	184
c)	Bestimmung des Siedeverhaltens	184
d)	Bestimmung von Reinbenzol, Reintoluol und Rein- xylo	186
e)	Schwefelsäuretest	189
f)	Bestimmung des Bromverbrauchs (Nach A. W. Francis)	191
g)	Harztest	192
b)	Harzbildnertest	192
i)	Bestimmung des Trübungspunktes	194
k)	Bestimmung des Kristallisationspunktes	195
l)	Bestimmung des Gesamtschwefels (Verfahren nach F. Hurdelbrink)	196
m)	Prüfung auf Schwefelwasserstoff	198
n)	Prüfung auf Merkaptan	199
o)	Prüfung auf korrodierenden Schwefel (Verfahren nach H. Kiemstedt)	199
p)	Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs (Verfahren nach W. Demann und A. Adelsberger)	201
q)	Bestimmung des Thiophens (Verfahren nach G. Denigés)	203
r)	Bestimmung des Naphthalins	204
s)	Bestimmung der Nichtaromaten	204
t)	Bestimmung der Phenole	204
u)	Prüfung auf Neutralität	204
v)	Bestimmung der Azidität	205
w)	Bestimmung des Molekulargewichtes von Roh- und Reinbenzolen	205
4.	Nebenprodukte der Benzolreinigung	
a)	Phenolatlauge	206
b)	Pyridinschwefelsäure	
aa)	Prüfung der äußeren Beschaffenheit	206
bb)	Bestimmung der freien Schwefelsäure	206
cc)	Bestimmung des Ausbringens an Pyridinbasen	207

000884

c) Blasenrückstände	
aa) Gehalt an Benzol	208
bb) Reaktionsprüfung	209
d) Waschöl-Naphthalin	
aa) Probenahme	209
bb) Ermittlung des Erstarrungspunktes	209
cc) Bestimmung des Benzol-Unlöslichen	210
dd) Bestimmung des Wassergehaltes	210
e) Cumaronharz und Cumaronharzöl	
aa) Bestimmung der Härte bzw. der Zähigkeit	210
bb) Bestimmung des Harzgehaltes	211
cc) Bestimmung der Helligkeit	212
dd) Bestimmung fremder Beimengungen	
α) Wassergehalt	213
β) Schwefelsäurelösliche Anteile	213
γ) Gehalt an Phenolnatrium	214

D. Gas

1. Reinigung des Gases

a) Entfernung des Schwefelwasserstoffes (Naßentschweflung nach dem Ammoniak-Thylox- verfahren)	
aa) Untersuchung des Arsens	
α) Prüfung auf Ammoniaklöslichkeit	215
β) Gehaltsbestimmung	215
bb) Untersuchung der Thylox-Waschlösung	
α) Bestimmung der arsenigen Säure	216
β) Bestimmung des Ammoniumthiosulfats	217
γ) Bestimmung des Ammoniumsulfocyanids	
αα) Alkoholmethode	218
ββ) Betriebsmethode	219
δ) Bestimmung des Gesamtammoniaks	219
ε) Bestimmung des p_H -Wertes	220
ζ) Bestimmung der relativen Oberflächenspan- nung	220
cc) Bestimmung der entarsenierten Thyloxlösung und Autoklavenlauge	221
dd) Untersuchung der Schwefelpaste	
α) Bestimmung der arsenigen Säure	221
β) Bestimmung des Eisenoxyds	221

ec)	Untersuchung des Roh- und Reinschwefels	
α)	Bestimmung des Bitumens	222
β)	Bestimmung der Asche	223
γ)	Bestimmung der arsenigen Säure	223
ff)	Untersuchung der Retortenrückstände	
α)	Bestimmung der Feuchtigkeit	223
β)	Bestimmung des Gesamtschwefels	223
b)	Trockenreinigung	
aa)	Frische Gasreinigungsmasse	
α)	Probenahme	224
β)	Bestimmung des Schüttgewichtes und des Hohlraumvolumens	224
γ)	Wasserbestimmung	
αα)	Gesamtwasser	224
ββ)	Grobe Feuchtigkeit	224
γγ)	Gebundenes Wasser	225
δ)	Gesamteisenbestimmung	225
ε)	Bestimmung des zwei- und dreiwertigen Eisens	225
ζ)	Bestimmung der Schwefelwasserstoffauf- nahmefähigkeit (Nach K. Bunte)	226
bb)	Gebrauchte Gasreinigungsmasse	
α)	Probenahme	228
β)	Bestimmung des Wassergehaltes	228
γ)	Bestimmung des Restwassers	228
δ)	Bestimmung des Schwefels	229
ε)	Bestimmung des Zyanwasserstoffs bzw. des Berlinerblaus (Verfahren nach W. Feld).	230
ζ)	Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentra- tion	231
c)	Entnaphthalinung und Gastrocknung	231
2.	Untersuchung des Gases	
Probenahme		233
a)	Rohgas	
aa)	Bestimmung des Schwefelwasserstoffs	
α)	Schnellmethode (Nach C. Eymann)	235
β)	Methode während einer kürzeren Betriebs- periode (Normalmethode)	236

γ) Methode während einer längeren Betriebsperiode (Nach W. Demann und W. Bröfle)	237
bb) Bestimmung des Zyanwasserstoffs	
α) Schnellmethode (Verfahren nach G. E. Seil)	238
β) Methode während einer längeren Betriebsperiode (Nach C. Eymann)	241
cc) Bestimmung des Ammoniaks	242
dd) Bestimmung des Benzols	242
ce) Bestimmung des Naphthalins	242
ff) Bestimmung des Sauerstoffs	244
gg) Bestimmung des Stickoxyds (Nach H. Seebaum und E. Hartmann)	245
hh) Bestimmung des Teergehaltes (Nach W. Zwieg und W. Mees)	248
ii) Bestimmung der Feuchtigkeit	251
b) Reingas (Ferngas, Stadtgas)	
aa) Bestimmung des Schwefelwasserstoffs	
α) Qualitative Prüfung	251
β) Quantitative Bestimmung	252
bb) Bestimmung des Zyanwasserstoffs (Nach H. Seebaum und E. Hartmann)	252
cc) Bestimmung des Sauerstoffs	253
dd) Bestimmung des Ammoniaks	253
ee) Bestimmung des Naphthalins	254
ff) Bestimmung des Benzols	254
gg) Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels	254
hh) Bestimmung des Stickoxyds	255
ii) Bestimmung der Feuchtigkeit	255
kk) Prüfung auf Teer	256
ll) Bestimmung des Teergehaltes	256
mm) Reinheitsforderungen	257
3. Physikalisch-chemische Untersuchungen	
a) Bestimmung des spezifischen Gewichtes	257
b) Bestimmung des Heizwertes	
aa) Mit dem Kalorimeter nach Graefe	260
bb) Rechnerisch aus der Analyse	261

000887

c) Bestimmung der inerten Bestandteile des Kokereigases (Verfahren nach Jäger)	262
d) Bestimmung der Einzelbestandteile des Kokereigases durch Vollgasanalyse	264
e) Bestimmung der brenntechnischen Eigenschaften des Ferngases	267
4. Formeln für die Umrechnung von Bezugsgaszuständen	268

Anhang

Feuerfeste Baustoffe für Koksöfen	
Probenahme	271
Chemische Untersuchung	271
Bestimmung des spezifischen Gewichtes	271
Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens, des Raum- inhalts und der Porosität	271
Kaltdruckprobe	272
Feuerfestigkeit	272
Druckfeuerbeständigkeit	272
Anforderung an Koksöfensteine	274
Verwendete Literatur	275
Atomgewichte	276
Mercks reine Reagenzien	279
Tabellen	301
Sachverzeichnis	309

End of J- 103

I. Kokskohle.

A. Anforderungen an die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kokskohle.

Kokskohlen sind bituminöse Kohlen. Sie haben die Fähigkeit, beim Erhitzen in einen teigartigen, plastischen Zustand überzugehen, ehe die zur Zementation der Kohlenteilchen, d. h. die zur Koksbildung erforderliche Temperatur erreicht ist. Als Koksbildner betrachtet man die mit dem Namen „Bitumen“ zusammengefaßten, aus Kohlenwasserstoffen und aus sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehenden Kohlenbestandteile, aus denen sich bei der Destillation Gas, Teer und Wasser bilden und die bei Fettkohlen etwa gleichbedeutend mit dem Betrag an flüchtigen Bestandteilen sind. Die Koksgüte ist zum weitaus größten Teil (85%) durch die Natur der Kohle bedingt. Kornzusammensetzung, Wassergehalt, Ofensystem und Entgasungsbedingungen sind Faktoren, die die Koksqualität weiter beeinflussen. Von einer hochwertigen Kokskohle verlangt man ein hohes Binde- oder Backvermögen und große Lagerbeständigkeit. Das Bitumen darf nicht schon in der Vorentgasungszone, sondern erst in der plastischen Zone (350-500° C) entweichen. Der Duritanteil soll möglichst unter 15% liegen. Höhere Zusätze (aus geschleuderten Nußkohlen) vermindern die Koksfestigkeit. Andererseits wirkt der Duritreibdruckherabsetzend, was bei Fettkohlen mit flüchtigen Bestandteilen unter 20%, die meistens

Little Interest & Content