

4. Teil

# Entgiftung des Stadtgases

(Kohlenoxydentfernung)

Von

**Dr. techn. Dipl.-Ing. Fritz Schuster**

**Berlin**

## A. Einleitung — Bedeutung der Gasentgiftung.

Dem Stadtgas, das sich als Wärmequelle in Haushalt, Industrie und Gewerbe heutzutage nicht mehr wegdenken läßt, haftet ein Nachteil an: seine Giftigkeit. Frühzeitig wandte sich der Techniker als Kulturträger der Aufgabe zu, diesen Nachteil zu beseitigen, und zwar aus sittlichen Gründen, um Gesundheit und Leben der Menschen zu schützen. Die Bemühungen, das Gas zu entgiften, sind fast ebenso alt wie die betriebsmäßige Erzeugung von Stadtgas, dem früheren Leuchtgas<sup>1)</sup>. Erst die Erfüllung verschiedener Voraussetzungen — Entwicklung der Methoden zur Kohlenoxydentfernung aus Gasen und Berücksichtigung der Gaseigenschaften als wichtigste von ihnen — ermöglichte es, daß jahrzehntelanges vergebliches Streben letzten Endes nicht umsonst angewendet worden war: im Winter 1934/35 wurde die erste Gasentgiftungsanlage der Welt in der alten Rattenfängerstadt Hameln in Betrieb genommen. Damit schloß die Entwicklung in gewisser Hinsicht ab und führte in einen neuen Abschnitt hinüber, der auf der Tatsache gründet, daß sich die Erzeugung entgifteten Stadtgases praktisch verwirklicht hat.

Die Bedeutung dieses Ereignisses geht eindringlich hervor aus dem Urteil der Fachwelt.

H. Ch. Gerdes, F. Stief und F. Plenz<sup>2)</sup> erheben die Herstellung und Abgabe eines ungiftigen Gases für den Gebrauch im Haushalt als sittliche Forderung.

J. Wregg<sup>3)</sup> sieht in der Gasentgiftung ein Problem, das nicht allein technisch-wirtschaftlich von Bedeutung ist, sondern ein Menschheitsproblem im weitesten Sinne darstellt.

(C. Krecke<sup>4)</sup>), der erste Leiter der Reichsgruppe Energiewirtschaft, erwartete eine wirksame Förderung der Gasanwendung auch dadurch, daß die große Aufgabe der Gasentgiftung in Angriff genommen worden ist — nach seiner Ansicht ein außerordentlich wichtiges Arbeitsgebiet, auf dem das deutsche Gasfach führend in der Welt voranschreitet.

<sup>1)</sup> K. D'Huart, Z. Ver. dtsh. Ing. 79 (1937), S. 353.

<sup>2)</sup> H. Ch. Gerdes, F. Stief und F. Plenz, Gutachten zur Frage der Gasentgiftung. Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 493.

<sup>3)</sup> J. Wregg, Umschau Wiss. Techn. 40 (1936), S. 941; 41 (1937), S. 142.

<sup>4)</sup> C. Krecke, Die Energiewirtschaft im nationalsozialistischen Staat, Berlin 1937, S. 72.

Geschichtliche Angaben zur Gasentgiftung haben ausführlich behandelt K. D'Huart<sup>1)</sup>, W. J. Müller<sup>2)</sup>, F. Schuster<sup>3)</sup>, R. Wedeking und H. Bülow<sup>4)</sup> zum Teil auch P. Dolch<sup>5)</sup>.

## B. Giftwirkung und Kohlenoxyd.

### 1. Giftwirkung der verschiedenen Gasbestandteile.

Von den Bestandteilen des Stadtgases, den Brenngasen, den inerten Einzelgasen und den Verunreinigungen, sind in reinem, unvermischtem Zustand einige harmlos, die anderen in verschiedenem Grade giftig. Praktisch rührt die Giftigkeit des aus vielen Einzelgasen und Dämpfen bestehenden Stadtgases ausschließlich von seinem Gehalt an Kohlenoxyd her.

Nach dem Grade der Giftigkeit steht an erster Stelle der Cyanwasserstoff. Der Gehalt des Stadtgases an diesem, im reinen, unvermischtem Zustand sehr giftigen Bestandteile liegt mit etwa 5 bis 30 g/100 m<sup>3</sup> viel zu niedrig, um sich wesentlich bemerkbar machen zu können.

Schwefelkohlenstoff, der Hauptbestandteil der sog. »organischen Schwefelverbindungen« des Gases, reicht schon im unvermischtem Zustande nicht an die Giftwirkung des Cyanwasserstoffes heran, um so mehr nicht in der starken Verdünnung, die etwa der der Blausäure im Stadtgas gleichkommt.

Die übrigen Bestandteile des Gases wirken toxisch nur sehr wenig auf den menschlichen Körper ein — oder gar nicht.

Eine gewisse Wirkung üben die Dämpfe von Benzol und verwandten Stoffen aus; sie weisen eine spezifische Affinität zum Zentralnervensystem auf. Störungen treten aber praktisch nur auf, wenn Personen unmittelbar mit derartigen flüssigen Brennstoffen viel zu tun haben. Die Empfindlichkeit ist stark schwankend. Das Stadtgas enthält von diesen an sich schon schwach wirkenden Stoffen derart geringe Mengen, daß sie für die Giftwirkung des Gases selbst ausscheiden.

Als letztes Glied dieser Reihe wäre das ganz schwach wirkende Kohlendioxyd zu erwähnen. Es leitet über zu den toxisch harmlosen Bestandteilen: Wasserstoff, Methan und Stickstoff. Für Methan, bei dem die Ansichten manchmal voneinander abwichen, ist die Ungiftigkeit neuerdings praktisch bestätigt worden. Die Versuchspersonen hielten sich in einer Atmosphäre auf, in der der Luftstickstoff durch Methan ersetzt war, ohne irgendwelche Störungen zu empfinden.

<sup>1)</sup> K. D'Huart, Z. Ver. dtsh. Ing. 79 (1935), S. 353.

<sup>2)</sup> W. J. Müller, Österr. Chemiker-Ztg. 38 (1935), S. 81.

<sup>3)</sup> F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung, Leipzig 1935, S. 86/95.

<sup>4)</sup> R. Wedeking und H. Bülow, Gas- und Wasserfach 82 (1939), S. 22.

<sup>5)</sup> P. Dolch, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 273.

Daß alle diese Gase als solche nicht atembar sind, hat mit der Giftigkeit oder Harmlosigkeit nichts zu tun<sup>1)</sup> 2).

Zusammenfassend bleibt für die Giftigkeit des Stadtgases praktisch allein das Kohlenoxyd verantwortlich. Entgiftung bedeutet daher Entfernung des Kohlenoxyds aus dem Gas bis auf Restgehalte, die eine Gefährdung von Gesundheit und Leben praktisch ausschließen.

Aus der Beziehung Entgiftung gleich Kohlenoxydentfernung glaubte man früher, die Bezeichnung »Kohlenoxydreinigung« des Gases vorschlagen zu sollen<sup>3)</sup>. Da das Kohlenoxyd, ein als solches brenn-technisch wertvolles Gas, jedoch nicht als Verunreinigung im üblichen Sinne gilt, da ferner der über alles stehende sittliche Zweck der Kohlenoxydentfernung<sup>4)</sup> durch diese, schon sprachlich recht unglücklich gewählte Bezeichnung völlig außer acht bliebe, hat sich im Fach heute der Ausdruck »Gasentgiftung« bereits allgemein eingebürgert.

An dieser Stelle möchte ich nochmals nachdrücklich betonen/ führender Leitgedanke ist und bleibt die sittliche Forderung — die Erhaltung von Gesundheit und Leben der Menschen. Daß die Verfahren der Entgiftung zwangsläufig mit materiellen Vorteilen (Werkstoffhaltung infolge verringerter Korrosion; etwaige Mehrerzeugung der wichtigen Rohstoffe Koks, Teer, Benzol) verknüpft sein können, ist schön. Wenn dies aber nicht wäre, dürfte es die Bedeutung der Frage nicht im geringsten beeinträchtigen. Die wichtige Rolle der Entgiftung für den Luftschutz<sup>5)</sup>, also in wehrtechnischer Beziehung, gilt letzten Endes ebenfalls dem Schutz von Menschen.

## 2. Zulässiger Kohlenoxydgehalt in der Luft.

Die kennzeichnenden Erscheinungen der Kohlenoxydvergiftung beim Menschen sind Bewußtlosigkeit, Krämpfe, Atemnot, Erstickung<sup>6)</sup>.

Die Frage, ob es neben der akuten Vergiftung eine chronische gibt, die durch langandauernde oder immer wiederkehrende Einwirkung geringer Kohlenoxydmengen auftritt, ist wohl zu bejahen<sup>7)</sup>. Die akute Vergiftung ist häufig mit zeitlich begrenzten, unter Umständen auch mit bleibenden Nachkrankheiten verknüpft<sup>8)</sup>.

Wie bei allen Giften entscheiden unter sonst gleichen Bedingungen die auftretenden Mengen über die Art der Giftwirkung. Die Bindungsfähigkeit des Kohlenoxyds zum Hämoglobin unseres Blutes ist 250mal

<sup>1)</sup> W. Bértelsmann, Elgawe-Tagesfragen 9 (1935), Nr. 24, 2.

<sup>2)</sup> F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung, Leipzig 1935, S. 4.

<sup>3)</sup> R. Mezger, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 573, 593; 79 (1936), S. 555, 600.

<sup>4)</sup> R. Wedeking, Rdsch. Techn. Arbeit 17 (1937), Nr. 1, S. 4.

<sup>5)</sup> A. Nichterlein, Die Räder 16 (1935), S. 750.

<sup>6)</sup> J. Schmidt, Das Kohlenoxyd, Leipzig 1935, S. 218.

<sup>7)</sup> Vgl. z. B.: L. Lewin, Die Kohlenoxyd-Vergiftung, Berlin 1920.

<sup>8)</sup> F. Flury und F. Zernik, Schädliche Gase, Berlin 1930, S. 206; siehe auch 7).

größer als die des Sauerstoffs, was die Verteilung zwischen den beiden Stoffen im Gleichgewichtszustand, der sich erst allmählich einstellt, regelt<sup>1)</sup>.

Nach H. Ch. Gerdes<sup>1)</sup> sind nach den Wirkungsmöglichkeiten vier Bereiche für die Kohlenoxydgehalte in der Luft zu unterscheiden:

CO-Gehalt der Atmungsluft	Gleichgewichtswert (gleichzeitig möglicher Höchstwert)
0 — 0,04 ‰	bis 33 ‰ CO-Hämoglobin im Blut
0,04 — 0,084 ‰	33—50 ‰ » » »
0,084 — 0,4 ‰	50—80 ‰ » » »
> 0,4 ‰	> 80 ‰ » » »

Zwischen der anteiligen Sättigung des Blutes mit Kohlenoxyd und der physiologischen Wirkung bestehen nach J. Henderson und H. W. Haggard<sup>2)</sup> folgende Beziehungen:

‰ CO-Hämoglobin	Wirkung
10	Keine wahrnehmbare Wirkung außer Kurzatmigkeit bei stärkerer Anstrengung.
20	Ebenso; Kurzatmigkeit schon bei leichter Anstrengung, jedoch manchmal leichter Kopfschmerz.
30	Ausgesprochener Kopfschmerz, Reizbarkeit, leichte Ermüdbarkeit; Urteilskraft getrübt.
40—50	Kopfschmerz, Verwirrung; bei Anstrengung Kollaps und Ohnmacht.
60—70	Bewußtlosigkeit; bei länger Einatmung Atemstillstand; im Enderfolg oft tödlich.
80	Rasch tödlich.
> 80	Sofort tödlich.

Diese Werte sind als durchschnittliche Anhaltsangaben zu betrachten, weil die Empfindlichkeit der Menschen verschieden ist. Größenordnungsmäßig passen sich obigem folgende Erträglichkeitsgrenzen für den Menschen an<sup>3) 4)</sup>:

‰ CO in der Luft	Wirkung
0,1 — 0,12	Nach einstündiger Einwirkung unangenehme, aber nicht gefährliche Anzeichen.
0,15—0,2	Nach einstündiger Einwirkung gefährlich.
0,5	In 5 bis 6 min tödlich.

<sup>1)</sup> H. Ch. Gerdes, Gasschutz und Luftschutz 5 (1935), S. 158.

<sup>2)</sup> J. Henderson u. H. W. Haggard, J. Pharmacol. 16 (1920), S. 11. — J. Amer. med. Assoc. 77 (1921), S. 1065; 79 (1922), S. 1137; Noxious Gases, New York 1927.

<sup>3)</sup> F. Flury und F. Zernik, Schädliche Gase, Berlin 1930, S. 202ff.

<sup>4)</sup> J. Schmidt, Das Kohlenoxyd, Leipzig 1935, S. 218.

Auf Grund aller dieser Angaben ist die Abb. 1 entworfen, die die Beziehungen zwischen dem CO-Gehalt der Luft, den Gleichgewichtswerten an CO-Hämoglobin und der Wirkung auf den Menschen erkennen läßt.

Die Einstellung der Gleichgewichte dauert einige Zeit. Sie wird durch die Gegenwart von Kohlendioxyd gehemmt, weil dieses sich im Blut löst und dabei die Konzentration der Wasserstoffionen herabsetzt<sup>1)</sup>. Dies ist für die Entgiftung von Stadtgas wichtig. Bei dem in Hameln angewandten Verfahren entsteht ein entgiftetes Gas, das reicher an Kohlendioxyd ist, als das bisherige Stadtgas, während man nach anderen Vorschlägen das Kohlendioxyd bei der Entgiftung beiseitigen soll. Da die entgifteten Gase noch gewisse Restgehalte von Kohlenoxyd aufweisen, wird das Kohlendioxyd sich toxisch günstig auswirken.

Nach den obigen Ausführungen liegt der zulässige Höchstgehalt für Kohlenoxyd in der Luft bei 0,1 Vol.-%.

Damit wenden wir uns der Ermittlung des für entgiftete Brenngase zulässigen Höchstgehaltes an Kohlenoxyd zu. Die Voraussetzungen liegen dort ganz anders als bei der Luft, weil Brenngase als solche nicht atembar sind. Die Grenze der Atembarkeit wird von D. Witt<sup>2)</sup> zu 12 bis 14% Sauerstoff in der Atmosphäre angegeben.

### 3. Zulässiger Kohlenoxydgehalt in entgiftetem Stadtgas.

Der zulässige Höchstgehalt an Kohlenoxyd in entgiftetem Stadtgas bestimmt sich aus der Tatsache, daß bei Gasausströmungen das Gas die Luft eines Raumes nicht einfach verdrängt, sondern sich mit der Luft vermischt, und daß sich ferner auch in geschlossenen Räumen die Luft ständig erneuert. Man sagt, die »Räume atmen«.

Dies berücksichtigend, stellte W. G. Marley<sup>3)</sup> bei homogener Mischung von Gas und Luft für gleichbleibende Gasausströmungen in einen

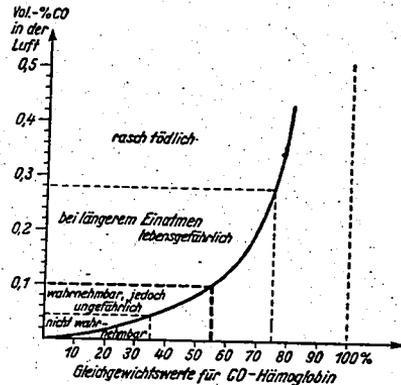


Abb. 1. Kohlenoxydgehalte der Luft, Gleichgewichtswerte an Kohlenoxydhämoglobin im Blut und Giftwirkung.

<sup>1)</sup> W. C. Stadie und K. A. Martin, J. klin. Invest. 2 (1925), S. 77.

<sup>2)</sup> D. Witt, Jb. Brennkrafttechn. Ges. 15 (1934), S. 70.

<sup>3)</sup> W. G. Marley, Gas J. (London) 209 (1935), S. 314; siehe auch <sup>4)</sup>, <sup>5)</sup>

<sup>4)</sup> R. Mezger, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 599.

<sup>5)</sup> J. A. van Dijk, Het Gas 57 (1937), S. 225.

Raum folgende Beziehung fest:

$$CO_t = (1 - e^{-pt}) \cdot \frac{V \cdot K}{J \cdot p} \% \quad (1)$$

- CO<sub>t</sub> . . . . . CO-Gehalt im Gas-Luft-Gemisch nach t h in %
- e . . . . . Basis des natürlichen Logarithmus (2,718 . . .)
- p . . . . . Anzahl der Luftwechsel je h
- t . . . . . Ausströmzeit vom Beginn der Gasausströmung an in h
- V . . . . . in den Raum ausströmende Gasmenge in m<sup>3</sup>/h
- K . . . . . CO-Gehalt des ausströmenden Gases in %
- J . . . . . Inhalt des Raumes in m<sup>3</sup>

Im allgemeinen kann man mit einmaliger Lufterneuerung eines Raumes je Stunde rechnen (p = 1). Dann vereinfacht sich Gl. (1):

$$CO_t = (1 - e^{-t}) \cdot \frac{V \cdot K}{J} \% \quad (2)$$

V, K und J sind für einen gegebenen Fall als gleichbleibend zu betrachten. Der Verlauf der Kohlenoxydanreicherung im Raum hängt daher in seiner kennzeichnenden Grundform ab von dem Ausdruck

$$f = 1 - e^{-pt} \quad (3)$$

Abb. 2 bringt den Verlauf der durch Gl. (3) wiedergegebenen Funktion für p = 1. Sie nimmt für t = ∞ stets den Wert 1 an, nähert sich ihm aber, wie auch Abb. 2 erkennen läßt, sehr rasch, d. h. nach wenigen Stunden. Ist p < 1 (einmaliger Luftwechsel in mehreren Stunden), so nähert sich f rascher dem Wert 1 (Abb. 2); bei p > 1 (mehrmaliger Luftwechsel in einer Stunde) strebt f langsamer dem Wert 1 zu (Abb. 2). Immer aber ist 1 der obere Grenzwert, so daß die bei Gasausströmungen in einem Raum überhaupt erreichbaren Höchstgehalte an Kohlenoxyd gegeben sind durch

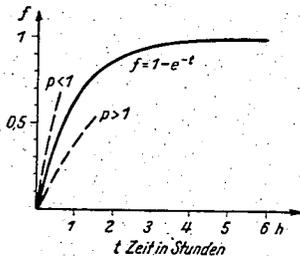


Abb. 2. Verlauf der Kohlenoxydanreicherung in einem Raum bei gleichbleibender Gasausströmung und homogener Mischung von Gas und Luft.

$$CO_{t, \max} = \frac{V \cdot K}{J \cdot p} \% \quad (4)$$

bzw. für p = 1 als Regelfall durch

$$CO_{t, \max} = \frac{V \cdot K}{J} \% \quad (5)$$

Dies wurde auch durch einen praktischen Versuch mit ungiftigem Gas bestätigt<sup>1)</sup>:

Stadtgas mit 1% Kohlenoxyd (K = 1) strömte in einen geschlossenen Raum (J = 50 m<sup>3</sup> Inhalt, 1 Doppeltüre, 1 einfache Türe, 2 Fenster) sieben Stunden lang ununterbrochen ein. Die Gasmenge betrug stünd-

<sup>1)</sup> H. Ch. Gerdes, Z. öffentl. Wirtsch. 2 (1935), S. 88; siehe auch <sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung, Leipzig 1935, S. 5.

lich mehr als  $4 \text{ m}^3$  ( $V \sim 4$ ). Nach einigen Stunden wurde ein Höchstwert an Kohlenoxyd (0,07 bis 0,1%) im Gas-Luft-Gemisch erreicht, der dann weiter unverändert blieb.

Aus Gl. (5) ergibt sich für diesen praktischen Fall

$$\text{CO}_{t, \max} = \frac{4 \cdot 1}{50} = 0,08 \%, \dots \dots \dots (6)$$

übereinstimmend mit den gefundenen Werten.

Aus den vorangehenden Ausführungen über die Wirkung von Kohlenoxyd in Gas-Luft-Gemischen auf den menschlichen Körper folgt, daß sich in einem derartigen Raum Menschen gerade noch aufhalten können, ohne sich Vergiftungsgefahren auszusetzen. Dies ergab sich auch für alle Versuchspersonen, die den Raum mehrmals betreten und darin jeweils 20 min bis  $\frac{1}{2}$  h blieben, ohne die geringsten Wirkungen oder Nachwirkungen zu verspüren.

Das obige Beispiel einer Gasausströmung stellt einen praktisch durchaus möglichen Fall dar, wenngleich im allgemeinen die Gasausströmungen niedriger liegen werden. Um aber die Sicherheit so weit wie möglich auszudehnen, wird man, aus obigem Fall rückschließend, den Höchstgehalt an Kohlenoxyd in entgiftetem Stadtgas auf 1% festlegen, wie dies auch in Fachkreisen überwiegend geschieht<sup>1) 2) 3)</sup>.

Der Vorschlag, den Kohlenoxydgehalt des entgifteten Gases so hoch zu bemessen, daß eine warnende »Angiftung« von Menschen eintritt, ehe die Explosionsgrenze erreicht ist<sup>4)</sup>, hat sich nicht durchgesetzt.

Von vereinzelt Stellen<sup>5) 6)</sup> werden als zulässige Höchstwerte 2 oder sogar bis 3% CO im »entgifteten« Stadtgas empfohlen. Daß dies allgemein nicht ausreicht, beweist der oben geschilderte »Vergasungs«-Versuch. Bei einem Gas mit 2% CO wären dabei im Gas-Luft-Gemisch 0,14 bis 0,20% CO aufgetreten, Gehalte, die bereits zu tödlichen Vergiftungen führen können.

Die gegenteilige Richtung dieser Vorschläge findet sich in der Ansicht, daß das Kohlenoxyd auf 0% zu beseitigen sei<sup>7)</sup>. Dies rechtfertigt sich aus den obigen Ausführungen keineswegs. Da die praktische Verwirklichung sich auch noch technisch und wirtschaftlich ungünstig auswirkt, fand der Vorschlag in Fachkreisen nur beschränkten Anklang.

<sup>1)</sup> R. Graßberger, Die chronische Kohlenoxydvergiftung — ein Problem, Wien und Leipzig 1935, S. 32.

<sup>2)</sup> R. Mezger, Rdsch. Techn. Arbeit **16** (1936), Nr. 25, S. 3.

<sup>3)</sup> H. Ch. Gerdes, F. Stief und F. Plenz, Gas- und Wasserfach **80** (1937), S. 493.

<sup>4)</sup> R. Mezger, Gas- und Wasserfach **78** (1935), S. 598.

<sup>5)</sup> W. J. Müller, Österr. Chemiker-Ztg. **38** (1935), S. 81; Gas- und Wasserfach **79** (1936), S. 187.

<sup>6)</sup> J. A. van Dijk, Het Gas **57** (1937), S. 225.

<sup>7)</sup> H. Kemmer, Angew. Chem. **49** (1936), S. 133.

#### 4. Statistik der Gasvergiftungen.

Die Zentrale für Gas- und Wasserverwendung, Berlin, hat mir in dankenswerter Weise die Unterlagen für Zahlentafel 1 zur Verfügung gestellt. Diese Zahlentafel bringt für die Jahre 1926 bis einschließlich 1936 die Zahlen für die tödlichen Unfälle und die Selbstmorde im Deutschen Reich<sup>1)</sup>.

Zahlentafel 1.

Tödliche Unfälle und Selbstmorde im Deutschen Reich für die Jahre 1926 bis 1936.

Jahr	tödliche Unfälle			Selbstmorde			Gesamtzahl der durch Stadtgas Verstorbenen
	gesamt	davon durch Stadtgas		gesamt	davon mit Stadtgas		
		absolut	%		absolut	%	
1926	23 384	490	2,1	16 480	1986	12,1	2476
1927	24 943	509	2,0	15 974	2041	12,8	2550
1928	26 403	585	2,2	16 036	2192	13,7	2777
1929	27 679	665	2,4	16 665	2541	15,3	3206
1930	25 720	652	2,5	17 680	2918	16,5	3570
1931	22 635	583	2,6	18 625	3055	16,4	3638
1932	22 734	588	2,6	18 934	3019	15,9	3607
1933	22 460	497	2,2	18 723	2811	15,0	3308
1934	25 206	417	1,7	18 801	2491	13,2	2908
1935	27 783	468	1,7	18 422	2411	13,1	2879
1936	28 916	510	1,8	19 288	2502	13,0	3012

Weitere statistische Angaben finden wir bei A. Thau für England<sup>2)</sup>, H. Kemmer für Berlin und Preußen<sup>3)</sup>, R. Mezger für Deutschland<sup>4)</sup>, W. J. Müller für Wien<sup>5)</sup>, F. Schuster im allgemeinen<sup>6)</sup>, F. H. Shillito, C. K. Drinker und T. J. Shaughnessy für New York<sup>7)</sup> u. a. m.

Die Zahl der bei Kohlenoxydvergiftungen mit dem Leben davon kommenden Menschen, die unter Nachkrankheiten leiden, ist wesentlich größer als die Zahl der Verstorbenen.

Im Zusammenhang mit der Frage der Gasentgiftung wird von manchen Seiten vorgebracht, daß man die Selbstmorde nicht gut dem Gas zur Last legen dürfe. Dem gegenüber ist verschiedenes zu bedenken. Die praktischen Erfahrungen in Hameln<sup>8)</sup> haben gezeigt, daß Gasselbstmörder, einmal gerettet, nicht immer wieder zu einem anderen Mittel

<sup>1)</sup> Siehe auch: H. Nebler, Techn. Monatsblätter 13 (1938), S. 183.

<sup>2)</sup> A. Thau, Gas- und Wasserfach 73 (1930), S. 348.

<sup>3)</sup> H. Kemmer, Gas- und Wasserfach 72 (1929), S. 744.

<sup>4)</sup> R. Mezger, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 573.

<sup>5)</sup> W. J. Müller, Österr. Chemiker-Ztg. 38 (1935), S. 81.

<sup>6)</sup> F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung, Leipzig 1935, S. 2/3.

<sup>7)</sup> F. H. Shillito, C. K. Drinker und T. J. Shaughnessy, Amer. Gas Assoc. Monthly 18 (1936), S. 260.

<sup>8)</sup> H. Ch. Gerdes, Gasschutz und Luftschutz 5 (1935), S. 159.

greifen, um aus dem Leben zu scheiden. Die Einfachheit des Gasselbstmordes schließt eine große Gefahr in sich. Ferner werden bei Gasselbstmorden die Mitmenschen gefährdet. Die überwiegende Zahl von Gasexplosionen geht auf Selbstmordversuche mit Gas zurück. Schließlich benutzen weitaus mehr Frauen als Männer das Gas zu Selbstmorden, wie W. J. Müller<sup>1)</sup> an statistischen Unterlagen belegt; die Frauen nehmen auch häufig ihre Kinder mit in den Tod, was sie bei anderen Mitteln nicht ohne weiteres täten.

### C. Methoden zur Entfernung von Kohlenoxyd aus Gasen.

Jedes Verfahren zur Entgiftung von Brenngasen baut sich auf einer oder mehreren Methoden zur Entfernung von Kohlenoxyd auf. Deshalb erscheint ein Überblick über die verschiedenen möglichen Wege von Belang. Eine ausführliche Behandlung dieses Gebietes habe ich an anderer Stelle gegeben<sup>2)</sup>.

Manche Methoden zur Entfernung des Kohlenoxyds aus Gasen entsprechen den allgemein bekannten Wegen zur Abscheidung bestimmter Bestandteile aus Gasmischen. Hierher gehören die auf physikalischen Gesetzen beruhenden Vorschläge zur Trennung von Gasmischen durch Diffusion, durch die Wirkung der Schleuderkraft und durch stufenweise Verflüssigung. Lediglich letztere hat sich für andere Zwecke bereits technisch bewährt, so daß sie grundsätzlich auch für die Entgiftung in Betracht käme. Durch die Vorteile spezifischer Methoden hat jedoch dieser Weg für Gaswerke an Bedeutung eingebüßt.

Die Auswaschung von Kohlenoxyd leitet über zu den auf spezifischem Verhalten des Kohlenoxyds beruhenden Verfahren. Denn es eignen sich nur bestimmte Waschmittel: Lösungen und Aufschwemmungen von Kupfersalzen.

Von den chemischen Umsetzungen des Kohlenoxyds könnte grundsätzlich jeder Vorgang herangezogen werden, an dem das Kohlenoxyd beteiligt ist. Es hat sich jedoch bis jetzt eigentlich nur eine Umwandlung als besonders geeignet erwiesen: die katalytische Umsetzung mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxyd (Wassergasgleichgewicht).

Die auswählende Oxydation mit elementarem oder gebundenem Sauerstoff, die Katalyse mit Wasserstoff zu Methan und die Bindung zu Formiaten haben auf besonderen technischen Gebieten Bedeutung erlangt; für die Entgiftung des Stadtgases bewährten sie sich aus verschiedenen Gründen bisher nicht. Es ist jedoch durchaus denk-

<sup>1)</sup> W. J. Müller, Österr. Chemiker-Ztg. 38 (1935), S. 81.

<sup>2)</sup> F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung, Leipzig 1935, S. 5 bis 85; dort auch Patent-Schrifttum.

bar, daß sich ihre Anwendung in der Zukunft — örtlich vor allem — empfehlen mag.

Zu den Abscheidungsverfahren des Kohlenoxyds vergleiche auch die Abschnitte »Kohlenoxyd« und »Wasserstoff« dieses Handbuches<sup>1)</sup>.

### D. Veränderung der Gaszusammensetzung bei den verschiedenen Entgiftungsmöglichkeiten.

Die unmittelbare Entfernung von Kohlenoxyd aus Gasen oder seine Umwandlung in Gasmischungen bedingen eine Veränderung der Gaszusammensetzung. Es lassen sich für die verschiedenen Fälle allgemein gültige Gleichungen ableiten. R. Mezger<sup>2)</sup> und F. Schuster<sup>3)</sup> haben derartige Gleichungen für die Konvertierung und die Methanisierung abgeleitet; F. Stief<sup>4)</sup> lediglich für die Konvertierung nach dem Hamelner Verfahren. Ein anschauliches Bild über die Auswirkung der Kohlenoxydentfernung gewinnt man besser an bestimmten Zahlenbeispielen, wie sie im folgenden gebracht werden. Dabei sind für sämtliche einheitlich die in Zahlentafel 2 zusammengestellten Grundwerte<sup>5)</sup> angenommen.

Zahlentafel 2. Zusammensetzung der Grundgase für die Erzeugung von Stadtgas.

	Kohlengas KG (teilweise Benzolentfernung aus dem Mischgas berücksichtigt)	Wassergas WG (Kokswassergas)	Generatorgas GG (Kokshalbwassergas aus Generatoren)
CO <sub>2</sub> . . . . . %	3,0	4,0	5,0
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> . . . . . %	2,4	—	—
CO . . . . . %	6,0	40,0	26,0
H <sub>2</sub> . . . . . %	54,0	50,0	12,0
CH <sub>4</sub> . . . . . %	27,5	—	—
N <sub>2</sub> . . . . . %	7,1	6,0	57,0
Ho . . . kcal/Nm <sup>3</sup>	4990	2735	1150
Hu . . . . .	4425	2495	1090
Dichteverhältnis (Luft = 1) . . . . .	0,399	0,536	0,889
KG-Ausbeute Nm <sup>3</sup> /t Kohle . . . . .	320	—	—

Die Richtung der Auswirkung ergibt sich in den einzelnen Fällen ohne weiteres, doch dürfen die Zahlenwerte selbst nicht einfach verallgemeinert werden.

<sup>1)</sup> H. Brückner, Handbuch der Gasindustrie, München und Berlin 1937, 6. Bd., 2. Teil, S. 157ff.

<sup>2)</sup> R. Mezger, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 573, 593.

<sup>3)</sup> F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung, Leipzig 1935, S. 46, 72, 102ff.

<sup>4)</sup> F. Stief, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 144.

<sup>5)</sup> F. Schuster, Wärme 59 (1936), S. 49.

nert werden. Die Ergebnisse ändern sich von Werk zu Werk nach den jeweiligen örtlichen Betriebsverhältnissen. Entsprechend den »Gasnormen« wurde der obere Heizwert als Vergleichswert zugrunde gelegt; für die Verwendung ist aber der untere Heizwert maßgebend.

Der Sauerstoffgehalt der Grundgase wurde vernachlässigt. Tatsächlich enthalten alle diese Gase und auch die daraus gemischten Stadtgase einige Zehntelprocente Sauerstoff; entgiftetes Gas hingegen ist praktisch frei von Sauerstoff<sup>1)</sup>.

Die Grundwerte für die Berechnung der in Zahlentafel 2 angegebenen Heizwerte und Dichteverhältnisse stammen aus diesem Handbuch<sup>2)</sup>. Für C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> wurden die Werte von Propylen eingesetzt.

### 1. Entfernung des Kohlenoxyds ohne Veränderung der übrigen Gasbestandteile.

Wird aus einem Brenngas das Kohlenoxyd — etwa auf physikalischem Wege — entfernt, so daß alle übrigen Gasbestandteile unangetastet erhalten bleiben, dann müssen sich die Eigenschaften des entgifteten Gases entsprechend der neuen Gaszusammensetzung ändern. Da dieser Fall praktisch vorläufig nicht wichtig ist, wollen wir lediglich aus allgemeinen Betrachtungen heraus die dabei eintretenden Veränderungen ableiten, ein bestimmtes Zahlenbeispiel erübrigt sich.

Der Heizwert des Kohlenoxyds liegt niedriger als der Heizwert des normalen Stadtgases. Dementsprechend steigt durch die Entfernung des Kohlenoxyds der Heizwert des ungiftigen Restgases über den vorherigen Wert an; man müßte dies durch geeignete Zusatzgase ausgleichen. Beim Dichteverhältnis liegen die Verhältnisse umgekehrt. Das Kohlenoxyd ist schwerer als das Ausgangsstadtgas. Infolgedessen wird das entgiftete Gas leichter. Der etwaige Ausgleich des Dichteverhältnisses läßt sich gleichzeitig mit dem des Heizwerts ausführen.

### 2. Konvertierung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf ohne Entfernung des Kohlendioxyds.

Diese Umwandlung bildet die Grundlage des in Hameln angewandten Entgiftungsverfahrens<sup>3)</sup>.

Die Zahlentafeln 3 und 4 bringen gegenüberstellend die Mischverhältnisse, Gaszusammensetzungen, Heizwerte und Dichteverhältnisse sowie die Ausbeuten für die nicht entgifteten und die ungiftigen Stadtgase sowie die Vorgase der Entgiftung. Da das bei der Konvertierung entstehende Kohlendioxyd das Volumen vermehrt, muß das Vorgas

<sup>1)</sup> F. Schuster, Z. Ver. Dtsch. Ing. 81 (1937), S. 145.

<sup>2)</sup> H. Brückner, Handbuch der Gasindustrie, München und Berlin 1937, 6. Bd., 1. Teil, S. 3, 102.

<sup>3)</sup> H. Ch. Gerdes, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 86; siehe auch die Beschreibung dieses Verfahrens im vorliegenden Handbuch S. 4/22 ff.

einen höheren Heizwert haben als das bisherige, giftige Stadtgas. In Zahlentafel 3 ist der Fall behandelt, daß das Stadtgas aus Kohlengas und Kokswassergas gemischt wird. Zahlentafel 4 enthält den Fall der Mischung des Stadtgases aus Kohlengas und Generatorgas. Wird der

Zahlentafel 3.

Gaseigenschaften bei Entgiftung durch Konvertierung ohne Entfernung der Kohlensäure für Mischgase aus Kohlengas und Kokswassergas.

	Nicht entgiftetes Stadtgas	Vorgas der Entgiftung	Entgiftetes Stadtgas (Endgas)
Kohlengas . . . . . %	67,5	86,0	78,3
Wassergas . . . . . %	32,5	14,0	12,8
Entgiftungsgewinn . . . . . %	—	—	8,9
CO <sub>2</sub> . . . . . %	3,3	3,1	11,7
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> . . . . . %	1,6	2,1	1,9
CO . . . . . %	17,1	10,8	1,0
H <sub>2</sub> . . . . . %	52,7	53,5	57,6
CH <sub>4</sub> . . . . . %	18,6	23,6	21,5
N <sub>2</sub> . . . . . %	6,7	6,9	6,3
Ho . . . . . kcal/Nm <sup>3</sup>	4250	4675	4250
Hu . . . . . kcal/Nm <sup>3</sup>	3800	4150	3750
Dichteverhältnis (Luft = 1)	0,443	0,418	0,438
Ausbeute . . . Nm <sup>3</sup> /t Kohle	474	372	408

Zahlentafel 4.

Gaseigenschaften bei Entgiftung durch Konvertierung ohne Entfernung des Kohlendioxyds für Mischgase aus Kohlengas und Generatorgas.

	Nicht entgiftetes Stadtgas	Vorgas der Entgiftung	Entgiftetes Stadtgas (Endgas)
Kohlengas . . . . . %	80,7	88,4	82,5
Generatorgas . . . . . %	19,3	11,6	10,8
Entgiftungsgewinn . . . . . %	—	—	6,7
CO <sub>2</sub> . . . . . %	3,4	3,3	9,8
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> . . . . . %	1,9	2,1	2,0
CO . . . . . %	9,9	8,3	1,0
H <sub>2</sub> . . . . . %	45,9	49,2	52,6
CH <sub>4</sub> . . . . . %	22,2	24,3	22,7
N <sub>2</sub> . . . . . %	16,7	12,8	11,9
Ho . . . . . kcal/Nm <sup>3</sup>	4250	4540	4250
Hu . . . . . kcal/Nm <sup>3</sup>	3780	4040	3740
Dichteverhältnis (Luft = 1)	0,493	0,456	0,468
Ausbeute . . . Nm <sup>3</sup> /t Kohle	396	362	388

Stadtgasheizwert durch entsprechende Säugung an den Entgasungsöfen eingestellt, dann liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei dem Fall der Zahlentafel 4<sup>1)</sup>.

### 3. Konvertierung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf und Entfernung des Konvertierungskohlendioxyds.

Die Verquickung der Konvertierung mit der Entfernung des Konvertierungskohlendioxyds bildet die Grundlage der von W. J. Müller<sup>2)</sup>, fortentwickelt und praktisch angewandt von H. Müller<sup>3)</sup>, sowie von F. Bößner und C. Marischka<sup>4)</sup> vorgeschlagenen Arbeitsweisen. Dabei ist es gleichgültig, ob das Kohlendioxyd nach der Konvertierung ausgewaschen oder gleichzeitig mit der Umwandlung des Kohlenoxyds vom Kontakt gebunden wird.

Die Zahlentafeln 5 und 6 enthalten die den vorangehenden Übersichten entsprechenden Werte für den Fall, daß das Konvertierungskohlendioxyd entfernt wird; dann tritt im Endergebnis Wasserstoff an die Stelle des verschwundenen Kohlenoxyds. Als Ausgangsgas dient unmittelbar das bisherige giftige Stadtgas, so daß es mit dem Vorgas der Entgiftung diesmal übereinstimmt.

Zahlentafel 5.

Gaseigenschaften bei Entgiftung durch Konvertierung und Entfernung des Konvertierungskohlendioxyds für Mischgase aus Kohlengas und Wassergas.

	Nicht entgiftetes Stadtgas (= Vorgas)	Entgiftetes Stadtgas (Endgas)
Kohlengas . . . . . %	67,5	
Wassergas . . . . . %	32,5	
CO <sub>2</sub> . . . . . %	3,3	3,3
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> . . . . . %	1,6	1,6
CO . . . . . %	17,1	1,0
H <sub>2</sub> . . . . . %	52,7	68,8
CH <sub>4</sub> . . . . . %	18,6	18,6
N <sub>2</sub> . . . . . %	6,7	6,7
Ho . . . . . kcal/Nm <sup>3</sup>	4250	4255
Hu . . . . . kcal/Nm <sup>3</sup>	3800	3725
Dichteverhältnis . (Luft = 1)	0,443	0,299
Ausbeute . . . . Nm <sup>3</sup> /t Kohle	474	

<sup>1)</sup> F. Schuster, Wärme 59 (1936), S. 50.

<sup>2)</sup> W. J. Müller, Österr. P. 113333.

<sup>3)</sup> H. Müller, Gas- und Wasserfach 81 (1938), S. 590.

<sup>4)</sup> O. Zahn, Chemiker-Ztg. 61 (1937), S. 299, 458; siehe auch die Beschreibung beider Verfahren in diesem Handbuch S. 4/32 ff. u. 4/37 ff.

Zahlentafel 6.

Gaseigenschaften bei Entgiftung durch Konvertierung und Entfernung des Konvertierungskohlendioxyds für Mischgase aus Kohlengas und Generatorgas.

	Nicht entgiftetes Stadtgas (= Vorgas)	Entgiftetes Stadtgas (Endgas)
Kohlengas . . . . . %	80,7	
Generatorgas . . . . . %	19,3	
CO <sub>2</sub> . . . . . %	3,4	3,4
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> . . . . . %	1,9	1,9
CO . . . . . %	9,9	1,0
H <sub>2</sub> . . . . . %	45,9	54,8
CH <sub>4</sub> . . . . . %	22,2	22,2
N <sub>2</sub> . . . . . %	16,7	16,7
Ho . . . . . kcal/Nm <sup>3</sup>	4250	4255
Hu . . . . . kcal/Nm <sup>3</sup>	3780	3740
Dichteverhältnis . (Luft = 1)	0,493	0,413
Ausbeute . . . . Nm <sup>3</sup> /t Kohle	396	

Die bisherigen Richtlinien für die Gasbeschaffenheit<sup>1)</sup> legen brenntechnisch den reduzierten oberen Heizwert, die obere Grenze für das Dichteverhältnis mit 0,50 und den zulässigen Höchstgehalt an inerten Bestandteilen (CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>) mit 12% fest. Zur Beurteilung dieser zunächst formalen, nicht eindeutigen Angaben ist grundlegend wichtig, daß sie sich auf Mischgase aus üblichem giftigem Kohlengas und giftigem Wassergas beziehen, welche letztere Bedingung bereits vor geraumer Zeit K. Bunte<sup>2)</sup> ausdrücklich hervorgehoben und begründet hat. F. Schuster<sup>3)</sup> hat darauf hingewiesen, daß die formale Festlegung des Inertengehaltes eine mittelbare Kennzeichnung der Zündgeschwindigkeit bedeutet, wenn die Art der Grundgase gegeben ist. In eingehenden Berechnungen wurde dann gezeigt<sup>4)</sup>, daß Veränderungen des Inertengehaltes im wesentlichen sich auf die Zündgeschwindigkeit auswirken, wenn der Heizwert gegeben ist. Ferner, daß sich für die den Richtlinien entsprechenden Stadtgase mit einem oberen reduzierten Heizwert von 4000 bis 4300 kcal/Nm<sup>3</sup> Grenzwerte für das Dichteverhältnis von etwa 0,415 bis 0,50 und für die maximale Zündgeschwindigkeit von 70 bis 86 cm/s ergeben. Dabei ist von Interesse, daß mit der Einhaltung dieser Grenzwerte bei entgifteten Gasen zwangsläufig die sonstigen Brennkennwerte, wie Luftbedarf, Rauchgasmenge, Flammentemperatur, den für die entsprechen-

<sup>1)</sup> H. Brückner, Handbuch der Gasindustrie, München und Berlin 1937. 6. Bd., 1. Teil, S. 94.

<sup>2)</sup> K. Bunte, Gas- und Wasserfach 68 (1925), S. 587, 607.

<sup>3)</sup> F. Schuster, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 303.

<sup>4)</sup> F. Schuster, Brennstoff-Chem. 19 (1938), S. 357.

den giftigen Stadtgase gültigen gleichkommen<sup>1)</sup>. Damit zeigt sich, daß Heizwert, Dichteverhältnis und Zündgeschwindigkeit ein Stadtgas ausreichend und eindeutig kennzeichnen<sup>2)</sup> 3).

#### 4. Zweistufige Umwandlung des Kohlenoxyds durch Konvertierung und Methanisierung.

Die zweistufige Entgiftung — Umwandlung des größten Teils Kohlenoxyd mit Wasserdampf in Wasserstoff und Kohlendioxyd und des Restes mit Wasserstoff in Methan — ist bisher schon an der Katalysatorfrage gescheitert<sup>4)</sup>. Es sei deshalb bezüglich der Veränderungen auf Veröffentlichungen verwiesen, die sich damit näher beschäftigen<sup>5)</sup> 6) 7) 8).

#### E. Verhalten der entgifteten Gase bei der Verwendung.

Hierbei kann eine Beschränkung auf die durch einstufige Konvertierung entgifteten Gase erfolgen. Der Vergleich betrifft also im wesentlichen den Einfluß des Konvertierungskohlendioxyds.

Für das einstufige Verfahren ohne Entfernung des Kohlendioxyds war schon wegen der theoretisch vorauszusagenden Erhaltung der wichtigsten Brenneigenschaften — vergleiche Zahlentafel 3 und 4 — eine störungsfreie Verwendung in den Gasgeräten zu erwarten. Diese Erwartung hat sich im praktischen Betrieb vollauf bestätigt. Bei der Umstellung des gesamten Versorgungsbereichs in Hameln auf ungiftiges Gas kam von Seite der Abnehmer nicht eine einzige Klage<sup>9)</sup>. Für das einstufige Verfahren mit Kohlendioxydentfernung war bisher der Beweis in der gleichen Weise nicht zu erbringen.

Von W. J. Müller und seinem Mitarbeiter E. Graf<sup>10)</sup> 11) 12) sind im Laboratorium Untersuchungen vor allem mit Kocherbrennern angestellt worden. Die Gase verbrannten zwar störungsfrei, doch entsprachen die Veränderungen in der Gasmenge, der Flammenlänge usw. den Veränderungen in der Gaszusammensetzung, wie sie zum Beispiel aus Zahlentafel 5

1) F. Schuster, Wärme 61 (1938), S. 630.

2) Siehe auch: F. Schuster, Gas- und Wasserfach 77 (1934), S. 805.

3) Siehe auch: D. Witt, Gas- und Wasserfach 82 (1939), S. 34. Beziehungen der drei Kennwerte Heizwert, Dichteverhältnis, Zündgeschwindigkeit zur Ott-Zahl u. dgl.

4) H. Ch. Gerdas, F. Stief und F. Plenz, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 493.

5) H. Kemmer, Gas- und Wasserfach 72 (1929), S. 744.

6) F. Schuster, Jb. Brennkrafttechn. Ges. 15 (1934), S. 66.

7) R. Mezger, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 573, 593.

8) F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung, Leipzig 1935, S. 90.

9) H. Ch. Gerdas, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 86.

10) W. J. Müller und E. Graf, Gas- und Wasserfach 77 (1934), S. 122.

11) E. Graf, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 209.

12) W. J. Müller und E. Graf, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 551.

(siehe S. 4/15) zu ersehen sind. Die Frage des brenntechnischen Verhaltens der durch einstufige Konvertierung entgifteten Gase hat eine lebhaft fachliche Auseinandersetzung zwischen den Vertretern der beiden Verfahrensgruppen zur Folge gehabt<sup>1) 2) 3) 4) 5) 6) 7) 8)</sup>.

Es ist von verschiedenen Seiten der Einwand erhoben worden, daß die Entgiftung in gewisser Hinsicht ihren Zweck verfehle. Bei durchgeschlagenen Brennern würde sich nämlich Kohlenoxyd neu- oder rückbilden, so daß die Vergiftungsgefahr durch die Abgase zurückgeschlagener Brenner bei der Entgiftung des Brenngases nicht beseitigt werde. Versuche mit giftigem und durch Konvertierung ohne Entfernung des Kohlendioxyds entgiftetem Stadtgas an durchgeschlagenen Brennern haben jedoch ergeben, daß der Kohlenoxydgehalt der Abgase bei dem entgifteten Gas viel niedriger liegt als beim giftigen Gase. Die Entgiftung bringt also auch in dieser Hinsicht eine wesentliche Verbesserung. Die auf D. Witt zurückgehende Beobachtung dieser Erscheinung ist im Laboratorium der Ges. f. Gasentgiftung bestätigt worden und soll in ihren Einzelheiten durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

## F. Einfluß der Entgiftung auf den Gaswerksbetrieb.

### 1. Stoffliche Verteilung — Kohle, Koks, Teer, Benzol.

Während von den einstufigen Verfahren jenes mit Entfernung des Kohlendioxyds im wesentlichen die gleichen Ausbeuten an Stadtgas liefert wie vor der Entgiftung, verändert sich bei dem in Hameln angewandten Verfahren die Stadtgasausbeute. Der Kohlendurchsatz steigt, der Anfall an Koks, Teer und Benzol erhöht sich, bezogen auf gleiche Stadtgasabgabe. Eine geringfügige Veränderung bringt auch das Verfahren mit Kohlendioxydentfernung, weil bei gleichem oberem Heizwert der untere Heizwert des entgifteten Gases etwas niedriger liegt. Dieser Einfluß kann aber vernachlässigt werden. Hingegen sollen die Veränderungen beim Gesent-Verfahren (Hameln) näher untersucht werden. Zugrundegelegt werden dabei die Angaben in den Zahlentafeln 3 und 4, ergänzt durch die in Zahlentafel 7 zusammengestellten Betriebswerte<sup>9)</sup>.

Zahlentafel 8 bringt dann die auf 10000 Nm<sup>3</sup> Stadtgas bezogene Stoffverteilung vor und nach Einführung des Gesent-Verfahrens für

<sup>1)</sup> F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung, Leipzig 1935, S. 88ff.

<sup>2)</sup> F. Schuster, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 303, 526.

<sup>3)</sup> W. J. Müller und E. Graf, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 302, 527, 791.

<sup>4)</sup> H. Kiesel und D. Witt, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 618, 791.

<sup>5)</sup> F. Schuster, Chemiker-Ztg. 61 (1937), S. 881.

<sup>6)</sup> O. Zahn, Chemiker-Ztg. 61 (1937), S. 882.

<sup>7)</sup> H. Müller, Gas- und Wasserfach 81 (1938), S. 592, 596.

<sup>8)</sup> H. Ch. Gerdes, Gas- und Wasserfach 81 (1938), S. 596.

<sup>9)</sup> F. Schuster, Wärme 59 (1936), S. 49.

Zahlentafel 7.

Stoffliche Ausbeuten und Aufwendungen im Gaswerksbetrieb für Entgasung, Wassergas- und Generatorgas-erzeugung.

Entgasung (Trockenbetrieb)	Koksausbeute	720 kg	Koks/t Kohle
	Unterfeuerung	140 kg	Koks/t Kohle
Wassergaserzeugung:			
	Kohlenstoff im Wassergas	0,28 kg	Koks/Nm <sup>3</sup> WG
	Koks für Vergasungsdampf	0,12 kg	Koks/Nm <sup>3</sup> WG
	»Unterfeuerungs«-Koks	0,25 kg	Koks/Nm <sup>3</sup> WG
	Gesamtkoks	0,65 kg	Koks/Nm <sup>3</sup> WG
Generatorgaserzeugung: Gesamtkoks			
		0,2 kg	Koks/Nm <sup>3</sup> GG

Zahlentafel 8.

Stoffverteilung für Mischgas aus Kohlengas und Wassergas, bezogen auf 10000 Nm<sup>3</sup> Stadtgas.

	Nicht entgiftetes Stadtgas		Entgiftetes Stadtgas	
Kohlendurchsatz . . . . . t	21,10		24,50	
Koksausbeute der Entgasung . . . t	15,20	15,20	17,65	17,65
Unterfeuerung der Entgasung . . . t	2,95	} 3,76	3,43	} 3,76
Unterfeuerung für Wassergas . . . t	0,81		0,33	
Sonstiger Koks für Wassergas . . . t	1,30		0,51	
Verfügbarer Koks (Verkauf usw.) . t	} — 5,06		} — 4,27	
	10,14		13,38	

Zahlentafel 9.

Stoffverteilung für Mischgas aus Kohlengas und Generatorgas, bezogen auf 10000 Nm<sup>3</sup> Stadtgas.

	Nicht entgiftetes Stadtgas		Entgiftetes Stadtgas	
Kohlendurchsatz . . . . . t	25,21		25,79	
Koksausbeute der Entgasung . . . t	18,17	18,17	18,56	18,56
Unterfeuerung der Entgasung . . . t	3,53	} — 3,92	3,61	} — 3,83
Koks für Generatorgas . . . . . t	0,39		0,22	
Verfügbarer Koks (Verkauf usw.) . t	14,25		14,73	

den Fall, daß die Grundgase der Mischgaserzeugung Kohlengas und Wassergas sind. In entsprechender Weise sind in Zahlentafel 9 die Werte für die Mischgaserzeugung aus Kohlengas und Generatorgas enthalten. In Hameln wird das Stadtgas aus Kohlengas und Wassergas hergestellt. Die dabei praktisch eingetretenen Veränderungen in der Stoffverteilung<sup>1)</sup> entsprechen den hier errechneten Werten unter Berücksichtigung der dortigen anderen Grundwerte.

<sup>1)</sup> R. Wedeking, Rdsch. Techn. Arbeit 17 (1937), Nr. 1, S. 4.

Zahlentafel 8 zeigt, daß bei der Mischgaserzeugung aus Kohlengas und Wassergas unter den angenommenen Grundwerten der Kohlendurchsatz um  $24,50 - 21,10 = 3,4$  t oder  $16,1\%$  steigt. Im gleichen Verhältnis erhöht sich der Anfall an Teer und Benzol. Der verfügbare Koks nimmt aus zwei Gründen zu. Einmal, weil sich der Kohlendurchsatz erhöht hat. Zweitens infolge verringerter Wassergaserzeugung. In dem Beispiel der Zahlentafel 8 beträgt die Steigerung der verfügbaren Koks menge  $13,38 - 10,14 = 3,24$  t oder  $31,9\%$ . Als Anhalt gilt die Regel, daß die Koks menge absolut etwa der mehr durchzusetzenden Kohlenmenge entspricht.

Bei Mischgaserzeugung aus Kohlengas und Generatorgas gemäß dem Beispiel der Zahlentafel 9 steigt der Kohlendurchsatz um  $25,79 - 25,21 = 0,58$  t oder  $2,3\%$ , die verfügbare Koks menge um  $14,73 - 14,25 = 0,48$  t oder  $3,4\%$ . Teer und Benzol erhöhen sich wieder im Verhältnis des geänderten Kohlendurchsatzes.

Für diesen Mehrdurchsatz an Kohle muß Ofenraum vorhanden sein oder geschaffen werden. Bei Zusatz von Generatorgas sind die Veränderungen so gering, daß sie sich auf den Ofenraum nicht merkbar auswirken. Dient jedoch Wassergas als Zusatzgas, dann wirkt sich der gesteigerte Bedarf an Ofenraum merklich aus, jedoch nur, wenn das Wassergas in besonderen Generatoren hergestellt wird, die Öfen also im Trockenbetrieb arbeiten.

Bei Naßbetrieb wird durch die Verkürzung des Dampfens der Ofenraum für den Mehrdurchsatz an Kohle frei<sup>1)</sup> 2). Dies geht schon aus Zahlentafel 8 hervor. Die Unterfeuerungsleistung ist in der Praxis zeitlich gleichbleibend. Nach Zahlentafel 8 ist nun die Unterfeuerungs menge für Kohlengas und Wassergas bei giftigem und entgiftetem Gas auch der Menge nach gleich, nämlich  $3,76$  t auf  $10000$  Nm<sup>3</sup> Stadtgas. In gleichen Zeiten können also die Kohlenmengen in beiden Fällen bewältigt werden. Praktisch gewinnt man sogar noch Ofenraum, weil die Dampfersetzung in der Kammer ungünstiger ist als im Generator; die Werte der Zahlentafel 8 sind aber unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Bedingungen für die Wassergaserzeugung im Generator und in der Kammer gleich seien. Dieser Gewinn an Ofenraum konnte praktisch bewiesen werden. Um die Veränderungen feststellen zu können, wurde in der Ofenanlage eines mit Naßbetrieb arbeitenden Gaswerks durch Verringerung der Dampfzeit das für die Entgiftung erforderliche Vorgas hergestellt. Der Ofen arbeitete vorher mit  $18$  Stunden Gesamtaussteherzeit; davon wurde in den letzten  $6$  Stunden gedampft. Um das richtige Vorgas zu erhalten, war es notwendig, mit der Dampfzeit auf  $2\frac{1}{2}$  Stunden zurückzugehen. Dadurch verkürzte sich die Gesamtaus-

<sup>1)</sup> F. Schuster, Wärme 59 (1936), S. 51.

<sup>2)</sup> H. Ch. Gerdes, F. Stief und F. Plenz, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 883.

stehzeit auf 14 1/2 h. Durch diese Verkürzung der Ausstehzeit stieg also die Leistungsfähigkeit der Öfen auf 124%, während der bei der Entgiftung erforderliche Kohlendurchsatz 116% des früheren betragen hätte. Dies entspricht einem Gewinn an Ofenraum von 8%. Diese Zahl wird von Fall zu Fall verschieden sein.

## 2. Verbundwirtschaft und Gasentgiftung.

An manche Versorgungsnetze sind Werke verschiedener Betriebsweise angeschlossen. Nehmen wir den Fall, daß ein Werk als Zusatzgas Wassergas benutze, während das andere Werk Generatorgas verwende, dann wird es vorkommen, daß an manchen Verbrauchsstellen bald das eine Mischgas, bald das andere zuströmt. Ein derartiger Wechsel der Gasqualität kann erfahrungsgemäß zu Störungen an manchen Geräten führen. Vergleichen wir nun die Unterschiede vor und nach der Entgiftung an Hand der Werte der Zahlentafeln 3 bis 6. Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Zahlentafel 10 zusammengestellt.

Zahlentafel 10.

Unterschiede der Gaseigenschaften zwischen Mischgasen vor und nach Einführung der Entgiftung.

	Nicht entgiftetes Stadtgas			Entgiftung ohne CO <sub>2</sub> -Entfernung			Entgiftung mit CO <sub>2</sub> -Entfernung		
	WG	GG	A	WG	GG	A	WG	GG	A
CO <sub>2</sub> . . . . . %	3,3	3,4	0,1	11,7	9,8	1,9	3,3	3,4	0,1
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> . . . . . %	1,6	1,9	0,3	1,9	2,0	0,1	1,6	1,9	0,3
CO . . . . . %	17,1	9,9	7,2	1,0	1,0	0,0	1,0	1,0	0,0
H <sub>2</sub> . . . . . %	52,7	45,9	6,8	57,6	52,6	5,0	68,8	54,8	14,0
CH <sub>4</sub> . . . . . %	18,6	22,2	3,6	21,5	22,7	1,2	18,6	22,2	3,6
N <sub>2</sub> . . . . . %	6,7	16,7	10,0	6,3	11,9	5,6	6,7	16,7	10,0
d (L = 1) . . . . .	0,443	0,493	0,050	0,438	0,468	0,030	0,299	0,413	0,114

Die Zusammenstellung zeigt, daß sich die Unterschiede zwischen den mit verschiedenen Zusatzgasen gemischten Stadtgasen durch die Entgiftung ohne Entfernung des Kohlendioxyds verringern, während sie sich bei der Entgiftung mit Entfernung des Kohlendioxyds gegenüber den giftigen Stadtgasen vergrößern.

Das Ferngas der Kokereien läßt sich in diese Betrachtungen mit einbeziehen<sup>1)</sup>.

Die obigen Ausführungen sollten lediglich zeigen, wie sich die Entgiftung bei der Verbundwirtschaft bezüglich der Gaszusammensetzung auswirkt. Auf sonstige, die Verbundwirtschaft hinsichtlich der Gasentgiftung betreffende Fragen<sup>2)</sup> kann hier nicht näher eingegangen werden.

<sup>1)</sup> Ges. f. Gasentgiftung, Druckschrift »Gaswerk und Gasentgiftung«, Berlin 1937, S. 12.

<sup>2)</sup> H. Ch. Gerdes, F. Stief und F. Plenz, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 494.

## G. Verfahren der Gasentgiftung.

### 1. Konvertierung ohne Entfernung des Kohlendioxyds — Verfahren der Gesellschaft für Gasentgiftung, Berlin.

Es ist in Fachkreisen unter der Bezeichnung Gesent-Verfahren bekannt und wurde erstmalig im Gaswerk der Stadt Hameln a. d. Weser betriebsmäßig eingeführt (Winter 1934/35). Das Hamelner Gaswerk entgiftet seither sein gesamtes Abgabegas (rd. 10000 Nm<sup>3</sup>/Tag).

Bald nach der Ende 1934 erfolgten Inbetriebsetzung der Anlage berichtete H. Ch. Gerdes<sup>1)</sup> über die ersten Ergebnisse. Im Rahmen allgemein gehaltener Abhandlungen über die Gasentgiftung beschäftigten sich mehrere Autoren<sup>2) 3) 4) 5)</sup> mit der Hamelner Anlage und dem dort angewandten Verfahren. Weitere Anlagen nach diesem Verfahren sind (Sommer 1939) in Chemnitz, Potsdam und Eschwege in Bau.

Die erste ausführliche Darstellung wurde seinerzeit an anderer Stelle gegeben<sup>6)</sup>. Nach einjährigem Dauerbetrieb der Hamelner Anlage wurde über die inzwischen gesammelten Erfahrungen und Erkenntnisse berichtet<sup>7)</sup>. Neuere Darstellungen geben<sup>8) 9) 10) 11)</sup> ein abschließendes Bild über die wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Seite der Anlage und des Verfahrens im allgemeinen.

#### a) Wesen des Gesent-Verfahrens.

Das Verfahren baut sich — siehe S. 4/11 — auf der katalytischen Umwandlung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf nach der Gleichung  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ <sup>12)</sup> auf. Das entstehende Kohlendioxyd bleibt aus brenntechnischen Gründen im Gas. Das verschwindende Kohlenoxyd wird durch die gleiche Raummengende Wasserstoff ersetzt. Das in entsprechender Raummengende entstehende Kohlendioxyd vermehrt die gesamte Gasmenge dem Raume nach um die Menge des umgewandelten Kohlenoxyds. Da das Kohlendioxyd als unbrennbares

<sup>1)</sup> H. Ch. Gerdes, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 86.

<sup>2)</sup> R. Mezger, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 573, 593.

<sup>3)</sup> A. Sander, Chemiker-Ztg. 60 (1936), S. 33, 55.

<sup>4)</sup> E. Boye, Umschau Wiss. Techn. 40 (1936), S. 263.

<sup>5)</sup> H. Brupbacher, Techn. Ind. Schweizer Chemiker-Ztg. 19 (1936), S. 160.

<sup>6)</sup> F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung, Leipzig 1935, S. 115ff.

<sup>7)</sup> F. Schuster, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 450.

<sup>8)</sup> Brauer, Reichsarbeitsblatt 17, III (1937), S. 72.

<sup>9)</sup> H. Ch. Gerdes, Dtsch. Techn. 5 (1937), S. 423.

<sup>10)</sup> F. Schuster, Z. Ver. dtsh. Ing. 81 (1937), S. 143.

<sup>11)</sup> Ges. f. Gasentgiftung, Druckschrift »Gaswerk und Gasentgiftung«, Berlin 1937.

<sup>12)</sup> F. Schuster und H. Bülow, Gas- und Wasserfach 81 (1937), S. 304, 344. Neuberechnung der Gleichgewichtskonstante.

<sup>13)</sup> G. Panning und H. Bülow, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 902. — Wirksamkeit von Eisenoxyd-Mischkatalysatoren.

Gas keinen Heizwert hat, sinkt der (auf die Raummengeneinheit bezogene) Heizwert. Es muß deshalb ein entsprechend heizwertreicheres Vorgas entgiftet werden, damit unmittelbar ein entgiftetes Stadtgas entsteht, das den gleichen (oberen oder, falls gewünscht, unteren) Heizwert aufweist, wie das frühere giftige Stadtgas, an dessen Stelle das neue Gas tritt. Dabei stellen sich auch die sonstigen wichtigen Brenneigenschaften praktisch auf die ursprünglichen Werte ein<sup>1)</sup>.

Das heizwertreichere Vorgas erhält man durch Erhöhung des Kohlendgasanteils bei gleichzeitiger Erniedrigung des Zusatzgasanteils im Mischgas. Nach der üblichen Behandlung des Vorgases wird es hinter der Trockenreinigung, also nach Befreiung von Schwefelwasserstoff, in die Entgiftungsanlage geleitet.

Das nach Zusatz von Wasserdampf katalytisch entgiftete Gas muß in einem Nachreiniger von Schwefelwasserstoff befreit werden, der aus organischem Gasschwefel bei der Konvertierung entstanden ist. Es ist dann abgabefertig und weist weiterhin den kennzeichnenden Gasgeruch auf.

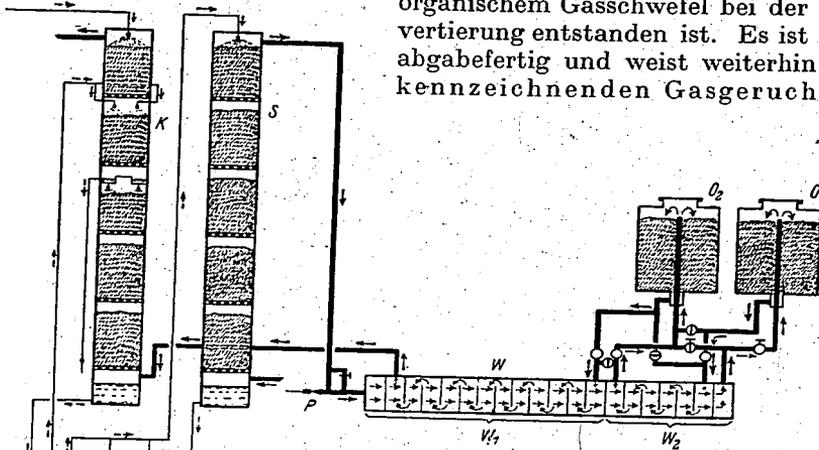


Abb. 3. Erste betriebsmäßige Anordnung der Gasentgiftungsanlage in Hameln.

S Sättiger  
 P Injektor  
 W Wärmeaustauscher  
 W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub> Unterteilungen von W  
 O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub> Kontaktöfen  
 K Kühler  
 P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> Pumpen für Umlaufwasser

### b) Ursprüngliche Anordnung und Arbeitsweise der Hamelner Anlage.

Die erste betriebsmäßige Anordnung der Hamelner Anlage zeigt Abb. 3.

Das Vorgas wurde nach dem 3. Kasten der insgesamt aus 4 Kästen bestehenden Trockenreinigung abgezweigt und in den Sättiger S unten

<sup>1)</sup> DRP. 602212, 663575.

eingeleitet. Der Sättiger wird mit heißem Umlaufwasser berieselt. Das Vorgas wärmt sich entsprechend der Temperatur des Berieselungswassers an und nimmt Wasserdampf auf. Die Sättigungsmenge an Wasserdampf betrug am Gasaustritt des Sättigers ursprünglich rund  $500 \text{ g/Nm}^3$ .

Da diese Dampfmenge unter den gegebenen Verhältnissen zur Umsetzung des Kohlenoxyds auf einen Endwert von 1% nach dem Wassergasgleichgewicht nicht ausreicht, wird in der Dampfstrahlpumpe (Injektor)  $P$  noch Frischdampf zugesetzt. Sie gleicht außerdem die Druckverluste in der Anlage aus. Hinter der Dampfstrahlpumpe beträgt der gesamte Dampfgehalt etwa  $900 \text{ g/Nm}^3$ .

Im Wärmeaustauscher  $W$ , den das Gas in engen Rohren der ganzen Länge nach durchströmt, wird das Gas-Dampf-Gemisch auf die zum Beginn der Umsetzung notwendige Temperatur von etwa  $350^\circ$  und mehr vorgewärmt, und zwar im Gegenstrom zum heißen Gemisch von überschüssigem Dampf und entgiftetem Gas.

Die Unterteilung des Wärmeaustauschers  $W$  in die Abschnitte  $W_1$  und  $W_2$ , die Anordnung von zwei Kontaktöfen  $O_1$  und  $O_2$  und eine entsprechende Anordnung der Rohrverbindungen ermöglichten verschiedenartige Schaltungen. Es sollte ja in dieser ersten Anlage die günstigste Arbeitsweise ermittelt werden.

Die eingehenden Untersuchungen erwiesen, daß die einfachste Schaltung:

→ Wärmeaustauscher (Hinstrom) → Kontaktofen → Wärmeaustauscher (Rückstrom) →

zugleich die günstigste ist.

Die Umsetzung im Kontaktofen ist bei etwa  $400^\circ$  abgeschlossen.

Das im Wärmeaustauscher auf dem Rückstrom vorgekühlte Gas-Dampf-Gemisch wird im Kühler  $K$ , der zum Teil mit Umlaufwasser, zum Teil mit Frischwasser in verschiedenen Stufen berieselt wird, nach- bzw. schlußgekühlt.

Ursprünglich wurde das entgiftete, im Kühler von der überschüssigen Feuchtigkeit befreite Gas in Hameln im 4. Kasten der Trockenreinigung von jenen geringen Mengen Schwefelwasserstoff, die sich bei der Konvertierung aus der Hauptmenge der »organischen« Schwefelverbindungen gebildet haben, befreit.

Zur Einstellung und Erhaltung des Wasserumlaufs dienen drei Pumpen  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ; zwei von ihnen sind ständig in Betrieb, die dritte dient zur Aushilfe. Jede der Pumpen kann so geschaltet werden, daß sie Ablaufwasser vom Kühler auf den Sättiger schafft, oder Ablaufwasser vom Sättiger auf den Kühler. Abb. 3 zeigt den Fall, daß Pumpe  $P_1$  das heiße, vom Kühler kommende Wasser auf den Sättiger fördert, wäh-

rend Pumpe  $P_2$  das vom Sättiger ablaufende Wasser auf den Kühler bringt. Das überschüssige Wasser läuft vom Kühler in der Mitte weg.

Bei der Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf wird Wärme frei, die bei Gasen mit mehr als etwa 10% Kohlenoxyd zusammen mit der Wärme des zugesetzten Dampfes die Wärmeverluste der Anlage durch Konvektion, Leitung, Strahlung und durch das ablaufende, überschüssige Warmwasser deckt.

Zum Anheizen bei Inbetriebnahme der Anlage und zur Erhaltung der Betriebstemperaturen — bei unzureichender Umsetzungswärme des Kohlenoxyds — waren ursprünglich elektrische Heizwiderstände in den Fallrohren der Kontaktöfen vorgesehen (elektrischer Betrieb). Da sich dies nicht bewährte, wurden später die Temperaturen durch Zusatz von Luft zum Gas gehalten; der Sauerstoff verbrannte am Kontakt mit einem entsprechenden Teil des Gases (Luftbetrieb). Dies verschlechterte jedoch die Zusammensetzung des Gases. Deshalb wurde endgültig auf Gasaußenheizung übergegangen (Gasumwälzbetrieb).

### c) Verbesserte Hamelner Anlage.

Auf Grund der im ersten Betriebsjahr gesammelten Erfahrungen und Erkenntnisse wurde die Hamelner Anlage wie folgt abgeändert:

1. Der Rückstromraum des Wärmeaustauscherteiles  $W_2$  wurde zum Zwecke der Lieferung der Zusatzwärme als Heizvorrichtung ausgebildet — Abb. 4. Es wurden die Verbrennungsgase einer Umwälzheizung hindurchgeleitet. Sie bringt das zu den Kontaktöfen strömende Gas-Dampfgemisch mittelbar auf die erforderlichen Temperaturen. Die Umwälzheizung wird durch einen Regler nach der Temperatur am Ende des Wärmeaustauschers selbsttätig gesteuert.

2. Im Dauerbetrieb wird mit hintereinander geschalteten Kontaktöfen gearbeitet. Da beim Auswechseln von ausgebrauchter Kontaktmasse die Öfen abwechselnd an erster Stelle im Gasstrom liegen müssen, wurden die Verbindungsleitungen mit den zugehörigen Schaltschiebern nach Abb. 4 angeordnet.

3. Zur Erzielung gasdichten Abschlusses wurden etwaige einfache Klappen durch Heißgasschieber ersetzt.

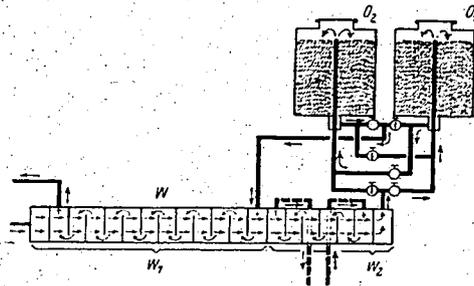


Abb. 4. Jetzige Anordnung der Gasentgiftungsanlage in Hameln.

$W$  Wärmeaustauscher  
 $W_1, W_2$  Unterteilungen von  $W$   
 $O_1, O_2$  Kontaktöfen

4. Zur Vermeidung von Kalkabscheidungen und den damit verbundenen Verstopfungen im Kühler-Sättiger-System wurden die Wasserumläufe nach Abb. 5 verlegt. Das Umlaufwasser ist nunmehr reines Dampfcondensat. Das kalkhaltige Kühlwasser der Schlußstufe wärmt sich nicht bis zu Temperaturen der Kalkabscheidung auf, sondern läuft vorher für sich weg.

5. Der zur Entfernung des Restschwefelwasserstoffs aus dem entgifteten Gase benutzte 4. Kasten der Trockenreinigung wurde wieder

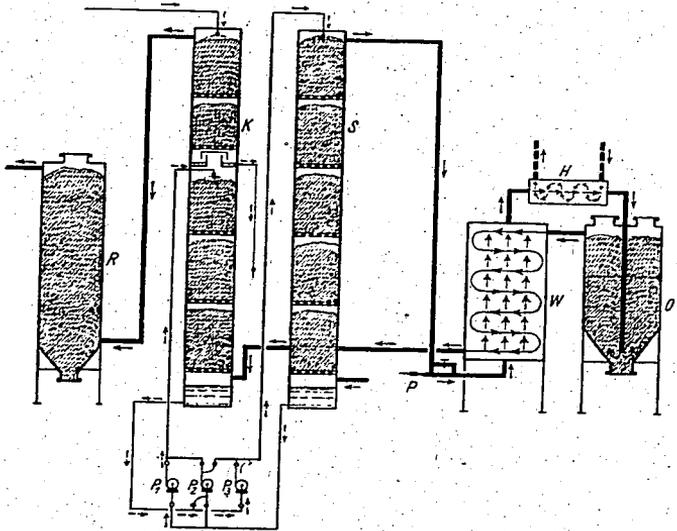


Abb. 5. Anordnung künftiger Entgiftungsanlagen nach dem Verfahren der Ges. f. Gasentgiftung.  
S Sättiger  
P Injektor  
W Wärmeaustauscher  
H Anheizvorrichtung  
O Kontaktofen  
R Nachreiniger  
P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> Pumpen für Umlaufwasser

in den Reinigerbetrieb des Gaswerks übernommen, damit auch bei überdurchschnittlicher Belastung die Gewähr für schwefelwasserstoffreies Vorgas gegeben ist. Den Restschwefelwasserstoff des entgifteten Gases nimmt ein Turmreiniger auf — Abb. 5.

#### d) Ausgestaltung künftiger Anlagen.

Zur Vereinfachung der Anlagen und zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit werden künftige Anlagen nach Abb. 5 ausgeführt. Gegenüber der verbesserten Hamelner Anlage sind noch folgende Unterschiede zu verzeichnen:

1. stehender Wärmeaustauscher (keine unbedingte Notwendigkeit);

2. ein Kontaktofen mit unterer Entleerung und oberer Füllung während des Betriebes;

3. selbständige Anheizvorrichtung außerhalb des Wärmeaustauschers;

4. Vereinfachung der Pumpenanordnung, so daß lediglich die Ersatzpumpe sowohl auf den Kühler wie auch auf den Sättiger arbeiten kann.

Bei großen Anlagen werden mehrere parallel arbeitende Einheiten errichtet.

e) Ergebnisse der Hamelner Anlage.

Die Zahlentafel 11 bringt die Zusammensetzung des früheren, giftigen Stadtgases in Hameln und die der entgifteten Stadtgase aus den verschiedenen Betriebsabschnitten.

Zahlentafel 11.

Zusammensetzung des Stadtgases in Hameln vor und nach Einführung der Entgiftung.

	Früheres giftiges Stadtgas	entgiftetes Stadtgas		
		elektr. Betrieb	Luftbetrieb	jetziger Gaswälzbetrieb
CO . . . %	21,4	1,0	1,0	0,6
H <sub>2</sub> . . . %	53,8	63,6	60,5	62,9
CH <sub>4</sub> . . . %	14,7	17,6	19,9	18,8
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> . . . %	1,7	1,9	2,0	2,1
CO <sub>2</sub> . . . %	2,8	13,2	12,7	14,4
N <sub>2</sub> . . . %	5,0	2,7	3,7	1,2
O <sub>2</sub> . . . %	0,6	0,0	0,2	0,0

Bei der Entgiftung wird das Gas gleichzeitig zwangsläufig feingereinigt, worauf in einem besonderen Abschnitt näher eingegangen wird. Hier seien des Zusammenhangs wegen die diesbezüglichen Ergebnisse von Hameln wiedergegeben — Zahlentafel 12.

Zahlentafel 12.

Reinheitsgrad des Gases in Hameln vor und hinter der Entgiftungsanlage.

	Vorgas der Anlage	entgiftetes Stadtgas
Sauerstoff . . . %	0,4	0,0
organischer Gasschwefel . g/100 Nm <sup>3</sup>	29,6	4,5
Cyanwasserstoff . . . g/100 Nm <sup>3</sup>	21,1	6,3
Naphthalin . . . g/100 Nm <sup>3</sup>	10,1	7,4
Ammoniak . . . g/100 Nm <sup>3</sup>	0,66	0,25
Stickoxyde . . .	vorhanden	nicht vorhanden
Harztest des Benzols . mg/100 cm <sup>3</sup>	650	46

f) Platzbedarf von Entgiftungsanlagen.

Der Platzbedarf für Anlagen nach dem Gesent-Verfahren ergibt sich<sup>1)</sup> aus den Anhaltswerten der Zahlentafel 13.

Zahlentafel 13.

Anhaltswerte für den Platzbedarf von Anlagen nach dem Gesent-Verfahren.

Jahresleistung des Gaswerks	Platzbedarf der Entgiftungsanlage
< 3 Mio m <sup>3</sup>	50—70 m <sup>2</sup>
3—10 » »	70—100 »
10—30 » »	100—200 »
30—100 » »	200—300 »

g) Betriebsmittelaufwand für die Entgiftung.

Zur Durchführung der Entgiftung nach dem Gesent-Verfahren sind an Betriebsmitteln aufzuwenden<sup>1)</sup>:

*Katalysator.* Die vorzulegende Menge beträgt 1 m<sup>3</sup> Kontakt auf 2500 Tageskubikmeter Stadtgas. Die Lebensdauer des Kontakts liegt bei 1 Jahr.

Der Entgiftungskontakt besteht aus gleichmäßigen Kugeln von kolloidalem Eisenhydroxyd, das mit Alkalien aktiviert und mit anorganischen Bindemitteln verfestigt ist. Er wurde in mehrjährigen, zahlreichen Versuchen ausgearbeitet und zu der notwendigen hohen Wirksamkeit gebracht. Über sein Verhalten beim Anheizen auf die Umsetzungstemperatur<sup>2)</sup> und die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Wirksamkeit<sup>3)</sup> wurde im Schrifttum berichtet.

*Dampf.* Der Aufwand an Zusatzdampf beträgt etwa 0,2 kg/Nm<sup>3</sup> Endgas.

In Hameln mußten ursprünglich 0,4 kg Frischdampf je Nm<sup>3</sup> aufgewendet werden<sup>4)</sup>; an der verbesserten Anlage lag der Aufwand bei 0,3 kg Frischdampf je Nm<sup>3</sup>. Für künftige Anlagen ist die obige, noch geringere Menge zu erwarten<sup>5)</sup>.

Die Zusatzmenge hängt neben den wärmewirtschaftlichen Bedingungen der Anlage vom Kohlenoxydgehalt des Gases ab. Höherer Kohlenoxydgehalt verlangt auch höheren Dampfaufwand; das gleiche

<sup>1)</sup> Ges. f. Gasentgiftung, Druckschrift »Gaswerk und Gasentgiftung«, Berlin 1937, S. 11.

<sup>2)</sup> F. Schuster und H. Bülow, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 305.

<sup>3)</sup> G. Panning und H. Bülow, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 902.

<sup>4)</sup> F. Schuster, Z. Ver. dtsh. Ing. 81 (1937), S. 145.

<sup>5)</sup> F. Schuster, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 656.

gilt im übrigen für die vorzulegende Kontaktmenge. In Hameln lagen die Bedingungen in dieser Hinsicht recht ungünstig, weil das frühere Stadtgas einen sehr hohen Gehalt an Kohlenoxyd (21,4%) aufwies.

*Kühlwasser.* Die zur Schlußkühlung des entgifteten Gases aufzuwendende Menge an Kühlwasser beträgt 2 l je Nm<sup>3</sup><sup>1)</sup>.

In Hameln liegt sie höher, bei 3,3 l je Nm<sup>3</sup><sup>2)</sup>, was sich aus den Eigenarten dieser ersten Anlage erklärt. Auch hier werden von Werk zu Werk etwas verschiedene Mengen erforderlich sein, die sich aber weniger nach dem Kohlenoxydgehalt als nach der Temperatur des zur Verfügung stehenden Wassers richten werden.

*Strom zum Antrieb der Pumpen.* Der Strombedarf für den Antrieb der Umlaufpumpen ergibt sich aus Zahlentafel 14.

Zahlentafel 14.  
Anschlußwerte für den Antriebsstrom  
der Umlaufpumpen.

Jahresleistung des Gaswerks	Anschluß je 1 Mio m <sup>3</sup>
< 1 Mio m <sup>3</sup>	1 kW
1 — 2,5 » »	0,75 »
2,5—10 » »	0,5 »
> 10 » »	0,35 »

#### h) Wärmestrom der Anlagen.

Der Energiestrom der Hamelner Anlage ist bei der ursprünglichen Anordnung für den elektrischen Betrieb praktisch ermittelt worden<sup>3)</sup>. Diese Ergebnisse wurden von H. Ch. Gerdes<sup>4)</sup> in einem Wärmestrombild dargestellt.

Auf Grund der für Apparate, wie sie in der Entgiftungsanlage gebraucht werden, bekannten und zu erwartenden Leistungen habe ich den Wärmestrom künftiger Anlagen ermittelt für eine Leistung von 1000 Nm<sup>3</sup> Vorgas/h, entsprechend 1129 Nm<sup>3</sup> Endgas/h<sup>5)</sup>.

Die Ergebnisse sind in Abb. 6 in einem Wärmestrombild wiedergegeben. Die zahlenmäßigen Grundlagen für dieses Wärmestrombild enthält folgende erläuternde Übersicht:

- 1) F. Schuster, Gas- und Wasserfach 79 (1937), S. 145.
- 2) F. Schuster, Z. Ver. deutsch. Ing. 81 (1937), S. 145.
- 3) F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung, Leipzig 1935, S. 130/134.
- 4) H. Ch. Gerdes, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 643.
- 5) F. Schuster, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 656.

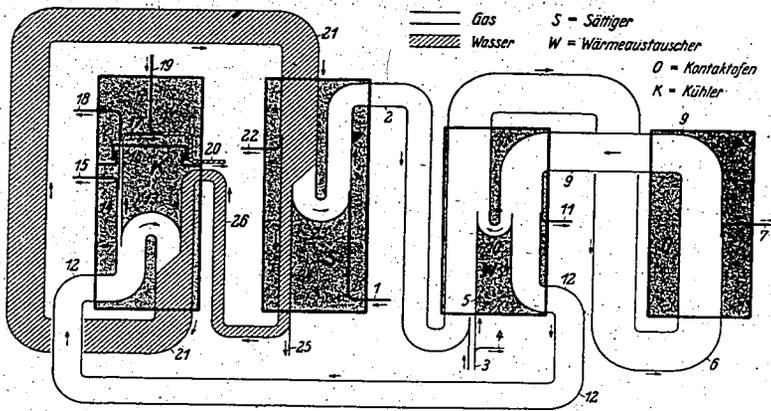


Abb. 6. Wärmestrom in Gasentgiftungsanlagen nach dem Verfahren der Ges. f. Gasentgiftung

	Wärmeinhalt kcal	Temperatur °C
1 kaltes Vorgas ( <i>Sättiger Eingang</i> ) . . . . .	13420	15
2 angewärmtes Vorgas ( <i>Sättiger Ausgang</i> ) . . . . .	479190	81
3 Frischdampf (vor <i>Injektor</i> ) . . . . .	118270	100
4 Wärmeverluste Frischdampf ( <i>Injektor</i> ) . . . . .	50	—
5 angewärmtes Vorgas + Frischdampf ( <i>Wärmeaustauscher Hinström Eingang</i> ) . . . . .	597410	83
6 auf Umsetzungstemperatur aufgewärmtes Vorgas + Frischdampf ( <i>Wärmeaus- tauscher Hinström Ausgang = Kontak- tofen Eingang</i> ) . . . . .	838950	380
7 Konvektion, Leitung, Strahlung des Kon- taktofens . . . . .	20200	—
8 Heizwert-Unterschied $H_2/CO$ . . . . .	1940	—
9 heißes Endgas + Überschußdampf ( <i>Kontaktoven Ausgang = Wärmeaustauscher Rückstrom Eingang</i> ) . . . . .	816810	420
10 Wärmeabgabe Rückstrom-Hinström ( <i>Wärmeaustauscher</i> ) . . . . .	241540	—
11 Konvektion, Leitung, Strahlung des Wärmeaustauschers . . . . .	18150	—
12 vorgekühltes Endgas + Überschuß- dampf ( <i>Wärmeaustauscher Rückstrom Ausgang = Kühler Eingang</i> ) . . . . .	557120	110
13 Wärmeabgabe vorgekühltes Endgas + Überschußdampf an Umlaufwasser ( <i>Kühler Unterteil</i> ) . . . . .	482900	—

	Wärmeinhalt kcal	Temperatur °C
14 Endgas (Kühler Unterteil) . . . . .	74220	—
15 Konvektion, Leitung, Strahlung des Küh- ler-Unterteils . . . . .	17840	—
16 Endgas zum Kühler Oberteil . . . . .	56380	40
17 Wärmeabgabe Endgas an Frischwasser (Kühler Schlußteil) . . . . .	41150	—
18 kaltes Endgas ( <i>Kühler Ausgang</i> ) . . . . .	15230	15
19 Frischwasser Zustrom Schlußkühlung	19740	10
20 Ablauf des angewärmten Frischwassers ( <i>Kühler Schlußteil</i> ) . . . . .	60890	30
21 heißes Umlaufwasser ( <i>Kühler Ablauf</i> = <i>Sättiger Berieselung</i> ) . . . . .	712670	85
22 Konvektion, Leitung, Strahlung des Sät- tigers . . . . .	16400	—
23 Wärmeabgabe Umlaufwasser an kaltes Vorgas . . . . .	465770	—
24 gekühltes Umlaufwasser ( <i>Sättiger Ab- lauf</i> ) . . . . .	230500	30
25 Überschuß Umlaufwasser . . . . .	730	30
26 gekühltes Umlaufwasser ( <i>Kühler Be- riese lung</i> ) . . . . .	229770	30

Der Wärmeaufwand der Entgiftungsanlage deckt, unterstützt von der Umsetzungswärme des Kohlenoxyds, Wärmeverluste durch Konvektion, Leitung und Strahlung, durch die fühlbare Wärme des die Anlage verlassenden Endgases und des ablaufenden, überschüssigen Wassers. Einen Wirkungsgrad im üblichen Sinne gibt es daher nicht. Als Gütemaß einer Anlage könnte der tatsächliche Aufwand an kcal in Form von Dampf, Zusatzheizung und Umsetzungswärme je 1000 kcal Heizwert des Endgases gelten. R. Mezger<sup>1)</sup> schlug einen, den tatsächlichen Verhältnissen nicht ganz entsprechenden, als relatives Vergleichsmaß jedoch brauchbaren »Wärmewirkungsgrad« der Entgiftungsanlagen vor unter Berücksichtigung des Wärmerückgewinns bzw. der Kreislaufwärme. Danach hatte die Hamelner Anlage ursprünglich einen Wärmewirkungsgrad von rund 57%, im verbesserten Zustande von rund 65%, während für künftige Anlagen als praktisch erreichbarer Höchstwert etwa 80% gelten können<sup>2) 3)</sup>.

<sup>1)</sup> R. Mezger, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 555, 600.

<sup>2)</sup> F. Schuster, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 656.

<sup>3)</sup> R. Mezger, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 659.

## 2. Entgiftung durch Konvertierung mit nachträglicher Entfernung des durch Konvertierung entstandenen Kohlendioxyds.

### a) Verfahren von W. J. Müller.

Bereits im Jahre 1916 wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik<sup>1)</sup> für bestimmte Zwecke (Beleuchtung von Eisenbahnen mit Gas) die Umwandlung des in Leuchtgas (Kohlendestillationsgas) enthaltenen Kohlenoxyds an Eisenoxydkatalysatoren nach der Umsetzung des Wassergasgleichgewichts vorgeschlagen. Auch die etwaige Entfernung des dabei entstandenen Kohlendioxyds ist im Verfahren dieser Patentschrift vorgesehen.

Neuerdings empfahl W. J. Müller<sup>2)</sup> <sup>3)</sup>, wohl ohne Kenntnis des Vorschlages der BASF, den gleichen Weg zur Entgiftung von Kohlen- und Mischgas. Er gibt einen durch Tonerde aktivierten Eisenoxydkontakt an, der bei 500° wirksam ist. Der Kontakt soll gegen die Gasverunreinigungen wenig empfindlich sein und auf die Kohlenwasserstoffe nicht einwirken.

W. J. Müller geht unmittelbar vom normgerechten, giftigen Stadtgas aus, konvertiert und wäscht das Kohlendioxyd aus. Dies kann in bekannter Weise mit Wasser unter Druck geschehen; von Vorteil soll es dabei sein, im Gegensatz zu den sonst eingehaltenen Bedingungen, mit einem Druck von wenigen Atmosphären zu arbeiten. Das Kohlendioxyd kann aber auch nach den bekannten Niederdruckverfahren (Wäsche mit Pottaschelösung, Alkazidverfahren) entfernt werden. Die Abhitze der Gaserzeugungsöfen kann zur Deckung des Wärmebedarfs der Waschlaugenwiederbelebung herangezogen werden.

Das Verfahren wurde in einer Versuchsanlage von 50 m<sup>3</sup> Stundenleistung bei den Wiener Gaswerken geprüft. Eine betriebsmäßige Anlage ist nach diesem Verfahren bisher nicht erstellt worden.

Das Verfahren bot zunächst einmal schon rein versuchstechnisch gewisse Schwierigkeiten, insofern als die Entfernung des Kohlendioxyds noch nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte<sup>4)</sup>.

Das ausgewaschene Kohlendioxyd kann auch die Möglichkeit bieten, die Gasausbeute aus der Kohle zu erhöhen. Zu diesem Zweck wird es in die Verkokungsräume geleitet, in denen es mit dem vorhandenen glühenden Koks Kohlenoxyd bildet, das sich dem Kohlengas beimischt und an die Stelle des sonstigen Zusatzgases (Wassergas, Generatorgas) tritt. Der dadurch bedingte, höhere Kohlenoxydgehalt des Vorgases

<sup>1)</sup> BASF, DRP. 300236.

<sup>2)</sup> W. J. Müller, Österr. P. 113333 von 1927.

<sup>3)</sup> W. J. Müller, Österr. Chemiker-Ztg. 38 (1935), S. 81.

<sup>4)</sup> Wiener Gaswerke, Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 507; siehe auch <sup>5)</sup>.

<sup>5)</sup> H. Ch. Gerdes, F. Stief und F. Plenz, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 494.

beeinflußt die Gaszusammensetzung des Endgases dahin, daß der Wasserstoffgehalt noch stärker ansteigt, als es bei der ersten Arbeitsweise ohne diese Ausnutzung der Kohlensäure geschieht — vergleiche die Zahlentafeln 5 und 6, S. 4/15, 16.

Die beiden hier geschilderten Arbeitsweisen sind mit dem Gesent-Verfahren von der betriebstechnisch-energiewirtschaftlichen Seite her verglichen worden<sup>1)</sup>. Abgesehen von den Unterschieden in der Zusammensetzung des Endgases, ergab dieser Vergleich folgendes:

1. Außer der eigentlichen Entgiftungsanlage ist eine zusätzliche Anlage zur Entfernung des Kohlendioxyds erforderlich, wodurch sich die Gesamtanlage schon aus diesem Grunde gegenüber den Anlagen nach dem Gesent-Verfahren vergrößert.

2. Der Kohlenoxydgehalt des Vorgases der Entgiftungsanlagen bei dem Verfahren von W. J. Müller liegt höher als beim Gesent-Verfahren, denn W. J. Müller geht vom gewöhnlichen Stadtgas aus, während beim Gesent-Verfahren als Vorgas ein heizwertreicheres und dementsprechend kohlenoxydärmeres Gas dient. Nach dem Wassergasgleichgewicht muß daher zur Erzielung gleicher Endgehalte an Kohlenoxyd bei W. J. Müller mehr Dampf zur Umwandlung aufgewendet werden. Dies beeinflußt im gleichen Sinne die Größe der Einzelapparate, der vorzulegenden Kontaktmenge, des aufzuwendenden Zusatzdampfes usw. Aus diesen Gründen wird auch die eigentliche Entgiftungsanlage größer als beim Verfahren der Gesent.

3. Die Entfernung des Kohlendioxyds erfordert bei der zweiten, von W. J. Müller vorgeschlagenen Arbeitsweise einen größeren apparativen und energetischen Aufwand gegenüber der ersten Arbeitsweise, weil infolge des noch höheren Kohlenoxydgehaltes im Vorgas je Kubikmeter Endgas entsprechend mehr Kohlendioxyd auszuwaschen ist. Auch der Dampfaufwand bei der Konvertierung und alle damit zusammenhängenden Größen sind bei der zweiten Arbeitsweise höher als bei der ersten.

#### b) Nordhausener Verfahren.

Im Gaswerk Nordhausen wurde im Jahre 1938 eine Studienanlage zur Entgiftung von Stadtgas errichtet, in die eine Aktivkohleanlage zur Gewinnung des Gasbenzols eingebaut ist, so daß man dort insgesamt von einer Stadtgasveredlungsanlage spricht, deren veredelnde Wirkungen, die sich aus der Feinreinigung der katalytischen Konvertierung und der Aktivkohlebehandlung zusammensetzen, bereits in gleicher Weise einige Jahre vorher in Hameln beobachtet und damals auch im Fachschrifttum beschrieben wurden<sup>2) 3)</sup>.

<sup>1)</sup> F. Schuster, Wärme 58 (1935), S. 854.

<sup>2)</sup> H. Ch. Gerdes, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 86.

<sup>3)</sup> F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung, Leipzig 1935, S. 128 ff.

Die von H. Müller eingehend beschriebene Nordhausener Anlage<sup>1)</sup> ist in Abb. 7 schematisch dargestellt; die Gesamtanlage ist jedoch umfangreicher, weil von der einen wesentlichen Bestandteil bildenden CO<sub>2</sub>-Entfernungsapparatur nur der Wäscher gezeigt ist. Das Verfahren baut sich in seinen Grundlagen auf der von W. J. Müller (siehe oben) angegebenen Arbeitsweise auf. Es unterscheidet sich davon in folgenden Einzelheiten:

1. Der zur Umwandlung des Kohlenoxyds benutzte Katalysator ist sauerstoffempfindlich im Gegensatz zu den bei den vorher beschriebenen Verfahren benutzten Kontakten. Um diese Eigenart des Kontakts auszugleichen, wird ein Vorkontakt angewandt, der auswählend den

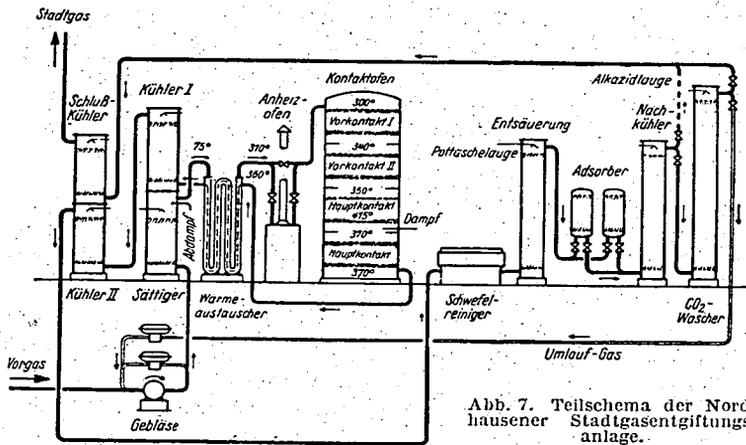


Abb. 7. Teilschema der Nordhausener Stadtgasentgiftungsanlage.

Sauerstoff zur Schonung des Hauptkontakts entfernt, dabei noch eine erwünschte Temperatursteigerung herbeiführt und im übrigen die schweren Kohlenwasserstoffe stabilisiert. Bei den Verfahren der Gesent und von W. J. Müller erfüllt alle diese Aufgaben der Konvertierungskontakt selbst.

2. Der zur Umwandlung des Kohlenoxyds benutzte Katalysator ist ferner empfindlich gegen schwankende Belastungen, wie sie sich im Betrieb eines Gaswerks nicht vermeiden lassen (Produktionsgas!). Auch darin unterscheidet sich der in Nordhausen angewandte Kontakt von den sonst üblichen. Um diese Eigenart auszugleichen, wird durch Rückführung eines Teils von konvertiertem Gas unter Benutzung von Regelgeräten eine ständig gleichbleibende Gasbelastung eingestellt.

<sup>1)</sup> H. Müller, Gas- und Wasserfach 81 (1938), S. 590.

3. Die Auswaschung des Kohlendioxyds wird nach dem bei der I. G. Farbenindustrie A.-G. ausgebildeten Verfahren durch Alkaidwäsche bewerkstelligt.

Über die praktische Bewährung im Dauerbetrieb und über die wirtschaftlichen Auswirkungen des Nordhausener Verfahrens ist bisher (Sommer 1939) nichts bekannt geworden.

F. Schuster<sup>1)</sup> hat für die Konvertierung ohne Kohlendioxydentfernung und die mit nachträglicher Entfernung des Kohlendioxyds — gleichgültig ob diese nach W. J. Müller oder H. Müller-R. Brandt erfolgt — unter gleichen Voraussetzungen einen wärmewirtschaftlichen Vergleich (Energiestrom) durchgeführt, der dann auch betriebliche Erkenntnisse für beide Arbeitsweisen erbrachte. Der Vergleich bewies die Überlegenheit des einstufigen Verfahrens ohne Kohlendioxydentfernung.

### c) Sonstige Verfahren.

Neuerdings ist auch eine Abart des im vorstehenden beschriebenen Verfahrens der Konvertierung mit nachfolgender Entfernung der Kohlen-säure vorgeschlagen worden<sup>2)</sup>:

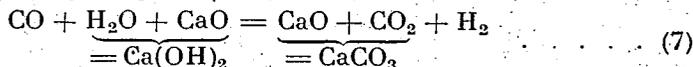
Das Stadtgas wird zunächst in genau der oben geschilderten Weise entgiftet und von dem Kohlendioxyd befreit. Dann soll in einem zweiten Kontaktofen durch nochmalige Konvertierung der Gehalt an Kohlenoxyd auf 0,1 bis 0,2% im Endgas erniedrigt werden.

Diese Doppelkonvertierung ist nach den Ausführungen über den zulässigen Höchstgehalt an Kohlenoxyd im ungiftigen Stadtgas (siehe S. 4/9) überflüssig und macht deshalb zwecklos die Entgiftungsanlagen verwickelter als notwendig.

## 3. Konvertierung mit gleichzeitiger Entfernung des durch Konvertierung entstandenen Kohlendioxyds.

### a) Grundlagen.

V. Merz und W. Weith<sup>3)</sup> entdeckten bereits im vorigen Jahrhundert, daß Kohlenoxyd in der Wärme auf Kalziumhydroxyd nach der Gleichung  $\text{CO} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2$  einwirkt. Diese Umsetzung läßt sich nach dem Wassergasgleichgewicht erklären<sup>4)</sup>:



Dies wird durch die Beobachtung erhärtet, daß ein Zusatz von 5% Eisenoxyd zum Ätzkalk die Umsetzungsgeschwindigkeit auf das 11fache steigert.

<sup>1)</sup> F. Schuster, Wärme 62 (1939), Nr. 27.

<sup>2)</sup> Poln. P. 20075.

<sup>3)</sup> V. Merz und W. Weith, Ber. dtsh. chem. Ges. 13 (1880), S. 720.

<sup>4)</sup> W. H. Engels, Gas- und Wasserfach 62 (1919), S. 477, 493.

Durch die Bindung des Kohlendioxyds an das Kalziumoxyd wird das Gleichgewicht in der Gasphase gestört, weitere Anteile Kohlenoxyd setzen sich mit Wasserdampf um, bis schließlich ein neuer, die Anwesenheit des festen Reaktionskörpers berücksichtigender Gleichgewichtszustand eintritt.

Die Gleichgewichtsbedingungen sind eingehend behandelt und abgeleitet worden<sup>1)</sup> <sup>2)</sup>).

Bereits im Jahre 1913 wurde vorgeschlagen, diese Umsetzung zur Entgiftung von Leuchtgas anzuwenden<sup>3)</sup>.

Technisch wurde der Vorgang der Umwandlung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf an Ätzkalk unter Bindung der Kohlensäure sehr gefördert, nachdem ihn die Gesellschaft für Kohlentechnik (Dortmund-Eving) benutzte, um ein Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff aus Koksofengas zu entwickeln.

#### b) Verfahren der Gesellschaft für Kohlentechnik, Dortmund-Eving.

Nach eingehenden theoretischen und laboratoriumsmäßigen Vorarbeiten wurde bezüglich der Konvertierung in einer Großversuchsanlage für 400 m<sup>3</sup> Wasserstoff stündlich wie folgt gearbeitet<sup>4)</sup>:

Die Bindung des Kohlendioxyds geschah anfangs in Gegenwart von Ätzkalk. Da sich Magnesiumoxyd als Beschleuniger für die Umsetzung nach dem Wassergasgleichgewicht erwies, wurde später mit gebranntem Dolomit als Gemisch der beiden erforderlichen Oxyde gearbeitet. Sobald ein merklicher Gehalt an Kohlendioxyd und Kohlenoxyd in den Endgasen eintrat, war die Masse durch Sättigung mit Kohlendioxyd unwirksam geworden und mußte durch Brennen (bei 800 bis 900°) wieder in die Oxydform übergeführt werden, worauf dann wieder bei etwa 500° konvertiert werden konnte.

Zur praktischen Durchführung im Dauerbetrieb dienten zwei Dolomitöfen. Sie wurden wechselweise benutzt; während der eine Ofen konvertierte und Kohlendioxyd aufnahm, also Wasserstoff lieferte, wurde die Füllung des anderen Ofens gebrannt. Dann wurde umgeschaltet.

Außer der hier genannten Großversuchsanlage, die inzwischen wieder stillgelegt worden ist, wurden weitere Anlagen nach diesem Verfahren nicht errichtet, weder zur Gewinnung von Wasserstoff noch zur Entgiftung von Stadtgas.

<sup>1)</sup> W. H. Engels, Gas- und Wasserfach **62** (1919), S. 447, 493.

<sup>2)</sup> F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung, Leipzig 1935, S. 58/62.

<sup>3)</sup> F. van Deventer, Chem. Weekbl. **10** (1913), S. 464.

<sup>4)</sup> R. Bestehorn, Ber. Ges. Kohlentechn. (Dortmund-Eving) **3** (1930), S. 206.

c) Verfahren von F. Bößner und C. Marischka.

Gleich der Ges. f. Kohlentechnik sehen auch F. Bößner und C. Marischka<sup>1)</sup> zwei Hauptkontaktöfen vor. Als Kontakt dient gebrannter Ankerit, ein natürliches Gestein, bestehend aus einem Gemisch von Kalzium-, Magnesium- und Eisenkarbonat bzw. -oxyd oder künstliche Gemische der drei Stoffe. Seiner Zusammensetzung nach leitet sich dieser Kontakt vom Dolomit ab und unterscheidet sich von ihm durch den verhältnismäßig hohen Eisengehalt, der — wenn man die obenerwähnten Untersuchungen von W. H. Engels berücksichtigt — die von den Erfindern des Verfahrens angegebene Überlegenheit dem Dolomit gegenüber in der Beeinflussung des Wassergasgleichgewichts erklären würde.

Statt die beiden Kontaktöfen wechselweise zur Umsetzung des Kohlenoxyds und zur Wiederbelebung zu benutzen, dient nach F. Bößner und C. Marischka ein Ofen ständig zur Konvertierung, also zur Entgiftung, der andere gleichzeitig ständig zur Austreibung des bei der Konvertierung aufgenommenen Kohlendioxyds, also zur Wiederbelebung oder Regeneration. Aus dieser Einstellung ergibt sich, daß der Kontakt ständig einen dauernden Kreislauf zwischen den beiden Öfen durchmachen muß. Er wird von einer Stufe zur anderen bewegt. Bei dem Verfahren der Ges. f. Kohlentechnik schwankt die Temperatur des Kontakts ebenfalls abwechselnd zwischen etwa 500° (Konvertierung) und 800/900° (Regeneration), der Kontakt selbst bleibt aber in Ruhe. Bei dem Verfahren von F. Bößner und C. Marischka kommt zum immer wiederkehrenden Temperaturwechsel die Bewegung des Kontaktes hinzu.

Das aus dem mit 500° arbeitenden Konvertierungskontaktöfen austretende kohlenoxydarme und kohlendioxydfreie heiße Gas strömt nach Zusatz des Umsetzungsdampfes in einen Nebenkontaktöfen, der gegebenenfalls entfallen soll. Im Nebenkontaktöfen wird der Kohlenoxydgehalt bis unter 1% erniedrigt, so daß dann das Gas entgiftet ist. Diese Verwendung zweier aufeinanderfolgender Konvertierungskontaktöfen erinnert an ein obenerwähntes Verfahren<sup>2)</sup>, das sich von dem hier beschriebenen dadurch unterscheidet, daß das Kohlendioxyd nicht im ersten Kontaktöfen gleich an den Kontakt gebunden, sondern zwischen den beiden Konvertierungen ausgewaschen wird.

Während bei der Konvertierung ohne gleichzeitige Aufnahme des Kohlendioxyds durch den Kontakt der »organische Gasschwefel« weitgehend in Schwefelwasserstoff umgewandelt wird, der nachträglich entfernt werden muß (siehe S. 4/24), bindet der Ankerit nach Angabe von

<sup>1)</sup> O. Zahn, Chemiker-Ztg. 61 (1937), S. 458.

<sup>2)</sup> Poln. P. 20075.

O. Zahn<sup>1)</sup> den organischen Gasschwefel unmittelbar, so daß die Nachreinigung wegfällt.

Die Ausnutzung der starken Wärmeentwicklung bei der Umwandlung des Kohlenoxyds unter Absorption des Kohlendioxyds durch den Kontakt und der bei diesem Verfahren in beträchtlichen Mengen vorhandenen Abwärme ist vorgesehen.

Über Ergebnisse dieses Verfahrens und seine betriebsmäßige Bewährung ist bis jetzt (Sommer 1939) nichts bekannt geworden. Eine in Wien geplante Großanlage<sup>2)</sup> ist inzwischen als Versuchsanlage mit Unterbrechungen seit dem Sommer 1938 betrieben worden. Ergebnisse sind noch nicht veröffentlicht.

Die zur Durchführung des Verfahrens von F. Bößner und C. Marischka dienende Apparatur ist im Patentschrifttum<sup>3)</sup> eingehend beschrieben und dargestellt. Abb. 8 entstammt dieser Veröffentlichung und zeigt einen senkrechten Schnitt durch eine Ofenkombination, bei der der Umwandlungs-ofen über dem Regenerationsofen angeordnet ist. Das Innere des Konvertierungs-ofens 1 ist in zwei Räume 2 und 3, das des darunterliegenden Regenerationsofens 4 ebenfalls in zwei Räume 5 und 6 unterteilt. Die Kanäle 9 werden von einem Heiz- oder Kühlmittel zur entsprechenden Behandlung der Räume 2 und 3 durchströmt. Die Kanäle 25 dienen zur Beheizung der Regenerationsräume 5 und 6.

Auf dem Oberteil des Konvertierungs-ofens 1 ist ein Behälter 47 und unter diesem ein Zwischenbehälter 49 mit schrägem Boden 54 angeordnet. Ein senkrecht beweglicher Kegel 48 ist zwischen beiden Behältern angebracht. In der Mitte des Zwischenbehälters 49 befindet sich ein feststehender Verteilungskörper 50 für den Kontakt. Er wird von Armen 50<sup>1</sup> gehalten. Der geneigte Boden 54 läuft in einen runden Halsansatz 54<sup>1</sup> aus, in dem ein Zylinderabschnitt 51 senkrecht verschiebbar ist. Ein Kegel 52 kann durch Abschluß gegen die untere Kante des Halses 54<sup>1</sup> den Zwischenbehälter 49 gegen den Konvertierungs-ofen abschließen.

Das zu konvertierende Gas wird dem Ofen 1 durch eine Leitung zugeführt, die sich in die Röhren 11<sup>1</sup> und 12<sup>1</sup> verzweigt, die unter den Räumen 2, 3 an entgegengesetzten Ecken in den Ofen 1 münden. An den beiden anderen Ecken münden entsprechende Röhren, die sich in einer Ableitung vereinigen. Je nach der Stellung der 13<sup>1</sup> und 14<sup>1</sup> und entsprechender Ventile im anderen Rohrpaar strömt das Gas entweder von 2 nach 3 oder umgekehrt.

Der Konvertierungs-ofen 1 hat einen geneigten Boden 58, der in einen runden Halsansatz 58<sup>1</sup> ausläuft. Ein Zylinder 60 zusammen mit

<sup>1)</sup> O. Zahn, Chemiker-Ztg. 61 (1937), S. 299.

<sup>2)</sup> O. Zahn, Chemiker-Ztg. 61 (1937), S. 458.

<sup>3)</sup> Engl. P. 473 575.

einem feststehenden Verteiler 59 und einem Kegel 61 arbeiten in gleicher Weise wie die entsprechenden Teile 50, 51 und 52.

Der aus dem Konvertierungssofen 1 herausfallende Kontakt gelangt in einen Zwischenbehälter 62 und durch einen Schüttrumpf 64 in den Regenerationsofen 4. Der Schüttrumpf 64 läßt sich an seiner Unterseite mit einem Kegel 65 verschließen.

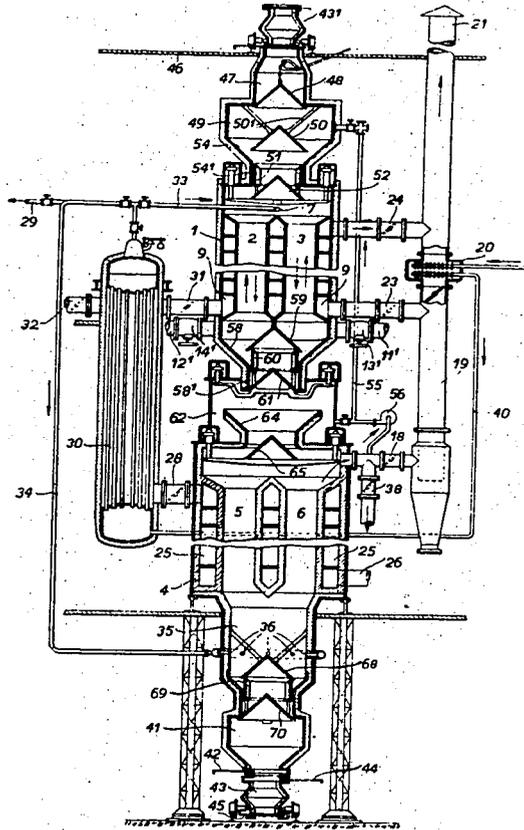


Abb. 8. Senkrechter Schnitt durch den aus Konvertierungssofen, Regenerationsofen und Abhitzekeessel bestehenden Teil einer Entgiftungsanlage nach F. Böhnner-C. Marischka.

Zur Austragung des regenerierten Kontakts aus dem Ofen 4 ist im Unterteil 35 eine den bereits beschriebenen Vorrichtungen entsprechende eingebaut, die aus dem festangebrachten Verteiler 68, dem Zylinder 69 und einem Kegel 70 besteht. Der sich im Zwischenbehälter 41 ansammelnde Kontakt fällt, wenn der Schieber 42 herausgezogen wird, in

einen Förderwagen 43. Der Förderwagen ist mit einem oberen Schieber 44 und einem unteren Schieber 45 versehen. Der Wagen 43 wird zu einem senkrechten Aufzug oder Hebewerk gefahren, das ihn auf die Beschickungsbühne 46 hebt, wo er die Stellung 43<sup>1</sup> einnimmt. Nunmehr kann der Kontakt seinen Kreislauf aufs neue beginnen.

Die Erhitzung des Regenerationsofens 4 erfolgt mittels eines Heizgases, das durch das Rohr 26 eintritt. Nach Zusatz von Luft wird das Gemisch in den Kanälen 25 verbrannt. Die heißen Verbrennungsgase ziehen durch das Rohr 28, den Abhitzekessel 30 und durch Rohr 32 ins Freie oder durch die Leitung 31 durch die Kanäle 9 des Ofens 1, falls die Reaktionswärme (niedriger CO-Gehalt) dort nicht zur Deckung der Wärmeverluste ausreicht. Die Ableitung zum Schornstein 21 erfolgt durch 23 oder 24.

Der im Abhitzekessel 30 erzeugte Dampf gelangt durch das Rohr 32 in den unteren Teil 35 des Ofens 4, wo es durch viele Öffnungen 36 eintritt. Der Dampf dient zur Kühlung des regenerierten Kontakts von etwa 800/900° auf etwas mehr als die Konvertierungstemperatur von etwa 400/500°.

Ein Teil des Dampfes aus dem Abhitzekessel 30 tritt durch das Rohr 33 bei 7 in den Ofen 1 für die CO-Umwandlung. Der noch vorhandene überschüssige Dampf wird durch die Leitung 29 zu sonstiger Verwertung abgeleitet.

Das Speisewasser des Abhitzekessels 30 wird durch das Rohr 40 vom Vorwärmer 20 zugeleitet.

Das aus dem Regenerationsofen 4 abziehende Kohlensäure-Dampf-Gemisch zieht entweder über 18, 19 in den Schornstein, oder kann über 38 einer Verwertung der Kohlensäure zugeführt werden, oder dient mittels des Ventilators 56 und der Leitung 55 dazu, den Zwischenbehälter 41 unter Druck zu halten.

Auf eine fachliche Auseinandersetzung über die Vor- und Nachteile dieser neuen Arbeitsweise insbesondere im Vergleich zum Gesent-Verfahren sei hingewiesen<sup>1) 2)</sup>.

W. J. Müller<sup>3)</sup> äußert Bedenken gegen das Verfahren von F. Bößner und C. Marischka, weil er wegen des sich oftmals wiederholenden Temperaturwechsels, dem der Kontakt ausgesetzt ist, störende Strukturänderungen befürchtet.

Von allen vorgeschlagenen Verfahren ist bisher (Sommer 1939) lediglich das der Ges. f. Gasentgiftung in mehrjährigem praktischen Gaswerksbetriebe erprobt. Für die anderen Verfahren, die sich auf der Konvertierung aufbauen, ist folgendes zu bedenken: Die Konvertierung als solche ist als technisch durchführbar bewiesen (Wasserstoffgewinnung

<sup>1)</sup> F. Schuster, Chemiker-Ztg. 61 (1937), S. 881.

<sup>2)</sup> O. Zahn, Chemiker-Ztg. 61 (1937), S. 882.

<sup>3)</sup> W. J. Müller, Österr. Chemiker-Ztg. 38 (1935), S. 81.

aus Wassergas). Durch die Hamelner Anlage ist ferner praktisch gezeigt worden, daß sich die Konvertierung auch beim Stadtgas anwenden läßt. Die Entfernung des Kohlendioxyds wird als solche in verschiedenen Industrien ebenfalls bereits praktisch durchgeführt. In der Kohlensäureindustrie wendet man die Auswaschung mit Pottaschelösung seit Jahrzehnten auf Verbrennungsgase von Koks an. Das Verfahren ist in Kassel auch bei der Entfernung von Kohlendioxyd aus Braunkohlengas benutzt worden. Die Druckwasserwäsche ist von der Wasserstofferzeugung her bekannt. Die nachträgliche Entfernung des Kohlendioxyds ist damit als praktisch durchführbar bewiesen. Die gleichzeitige Entfernung des Kohlendioxyds bei der Konvertierung ist in der Versuchsanlage zur Wasserstoffgewinnung nach dem Verfahren der Ges. f. Kohlentechnik betriebsmäßig durchgeführt worden, jedoch nicht für Stadtgas mit seinem Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen. Das ist so ziemlich die einzige wesentliche Lücke in der praktischen Erprobung der bei den verschiedenen Verfahren benutzten Einzelmaßnahmen. Immerhin läßt sich zusammenfassend sagen, daß auf Grund gewisser praktischer Erfahrungen die Möglichkeit der technischen Durchführbarkeit aller lediglich auf der Konvertierung beruhenden Verfahren — sei es mit nachträglicher oder gleichzeitiger Entfernung des Kohlendioxyds — sichergestellt erscheint. Über die Bewährung in Gaswerken und auf die Dauer können nur Betriebsanlagen entscheiden, die ein ganzes Versorgungsgebiet beliefern, da die Brauchbarkeit eines derartigen Verfahrens allein mit seiner technischen Durchführbarkeit noch nicht bewiesen ist. Hängen doch zu viele Fragen wirtschaftlicher und verwendungstechnischer Natur damit zusammen.

#### 4. Konvertierung und Methanisierung.

Bereits an anderer Stelle dieses Beitrags wurde auf diese Verfahrensart und ihre Bedeutung hingewiesen (siehe S. 4/17). Außer der einfachen Aneinanderreihung beider Stufen mit zwischengeschalteter Feinreinigung des Gases zur Entfernung der für die Methankatalyse als Kontaktgifte wirkenden Schwefelverbindungen ist auch eine Teilentfernung des Konvertierungskohlendioxyds vorgeschlagen worden<sup>1)</sup>. Die Verquickung von Konvertierung und Methanisierung bei der Entgiftung von Stadtgas bietet keine Aussichten auf praktische Verwirklichung. Wollte man jedoch aus Wassergas ungiftiges Stadtgas herstellen, dann müßten die beiden Stufen mit Entfernung von Kohlendioxyd angewendet werden<sup>2)</sup>. Da aber die 1000 kcal in Form von Wassergas bei uns fast überall teurer sind als in Form von Kohlengas, besteht für die deutschen Werke kaum ein Anreiz zu derartigen Wegen der Stadtgaserzeugung.

<sup>1)</sup> D. Witt, Gas- und Wasserfach 77 (1934), S. 97.

<sup>2)</sup> H. Rosenthal, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 436.

## H. Feinreinigung des Gases bei der Entgiftung.

Die Entfernung des Kohlenoxyds aus Gasen ist bei gewissen Verfahren mit einer Feinreinigung der Gase verbunden. So können z. B. bei der Trennung von Gasgemischen durch stufenweise Verflüssigung auch die in geringer Menge vorhandenen Begleitstoffe wie Schwefelkohlenstoff und andere durch geeignete Betriebsführung so für sich abgeschieden werden, daß das entgiftete Endgas von diesen Bestandteilen weitgehend befreit ist. Während aber hier eine bestimmte Betriebslenkung zur Erreichung des angestrebten Zieles notwendig ist, erfolgt bei anderen Verfahren die Feinreinigung zwangsläufig gleichzeitig mit der Entgiftung ohne irgendwelche Sondermaßnahmen. Am günstigsten liegen die Bedingungen für die Feinreinigung bei jenen katalytischen Methoden, die auch für die Entgiftung selbst die besten Aussichten bieten, also vor allem für die Katalyse nach dem Wassergasgleichgewicht.

### 1. Durch Feinreinigung zu entfernende Bestandteile von Brenngasen und ihre Wirkung.

Brenngase enthalten nach der gebräuchlichen Reinigung verschiedene Bestandteile, die — wenngleich sie nur in sehr geringen Mengen auftreten — doch zu Schäden und Störungen bei der Verteilung und Verwendung der Gase führen.

Diese Bestandteile sind Sauerstoff, Schwefelverbindungen, Zyanwasserstoff, Ammoniak, Stickoxyde, Harzbildner — ferner noch Naphthalin und in gewissem Sinne die Gasfeuchtigkeit und das Kohlendioxyd.

Die durch das Vorhandensein dieser Bestandteile bedingten Angriffswirkungen des Gases gehen nach drei Richtungen.

Erstens greift das unverbrannte Gas die Metallteile der Verteilungs- und Hausleitungen, der Réglers, Gasmesser usw. chemisch an (Innenkorrosion). Hierher gehört die Rostbildung in Gasleitungen, zurückzuführen auf das Zusammenwirken von Sauerstoff, Kohlensäure und flüsigem Wasser. Eisen wird aber auch von Zyanwasserstoff angegriffen und von Schwefelwasserstoff, der sich aus Schwefelkohlenstoff (»organischer« Gasschwefel) im Verteilungsnetz, besonders in Gegenwart von Ammoniak, bilden kann<sup>1) 2)</sup>. Hierher gehören auch Erscheinungen an Lederdichtungen in Abschlußventilen von Hausdruckreglern und an Gasmessern, wie sie von W. Zwieg<sup>3) 4)</sup> beobachtet und untersucht wurden.

Zweitens fressen die bei der Verbrennung des Stadtgases entstehenden Abgase die Werkstoffe der Geräte und Abgasleitungen an — ebenfalls

<sup>1)</sup> J. G. Taplay, J. Gaslighting 118 (1912), S. 971.

<sup>2)</sup> O. Nauß, Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 985.

<sup>3)</sup> W. Zwieg, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 293.

<sup>4)</sup> W. Zwieg und F. Kossendey, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 582.

durch chemischen Angriff. Wenngleich Stickoxyde dabei eine gewisse Rolle spielen können, geht doch die Angriffswirkung der Verbrennungsgase (Abgaskorrosion) dem Gehalt der Brenngase an organischem Gaschwefel parallel<sup>1)</sup> 2).

Schließlich wirken drittens störend und schädlich, wenn auch nicht korrodierend im eigentlichen Sinne die harzbildenden Bestandteile: ungesättigte Verbindungen wie Zyklopentadien, Styrol, Inden und andere. Sie gehen durch die Einwirkung von Sauerstoff oder Stickoxyden in Harze über<sup>3)</sup>. Diese scheiden sich aus dem Gas an Ventilen, Reglern, Gasmesserschiebern, Membranen u. dgl. ab und behindern nicht nur die feinregelnde Tätigkeit dieser Vorrichtungen, sondern führen auch durch die Behinderung zu verstärktem Werkstoffverschleiß.

Ein zusammenfassenden Bericht über alle mit der Feinreinigung zusammenhängenden chemisch-technischen Fragen und die verschiedenen Methoden wurde an anderer Stelle gegeben<sup>4)</sup>.

## 2. Umwandlung und Entfernung der Feinverunreinigungen bei der Konvertierung.

Die an der Hamelner Entgiftungs-Anlage in bezug auf die Feinreinigung des Stadtgases erzielten Ergebnisse wurden bereits in Zahlentafel 12, S. 4/27, mitgeteilt.

Allgemein gilt folgendes<sup>5)</sup>:

Die Hauptmenge der sog. organischen Schwefelverbindungen des Gases besteht aus Schwefelkohlenstoff. Dieser wird bei der Konvertierung vollständig in Schwefelwasserstoff umgewandelt. Daß das durch Konvertierung entgiftete Gas frei von Schwefelkohlenstoff ist, konnte an Benzolproben nachgewiesen werden; in ihnen wurde Schwefelkohlenstoff nicht einmal qualitativ nachgewiesen. Hingegen stimmte die im Benzol enthaltene Schwefelmenge mit der aus einer unmittelbaren Thiophenbestimmung sich errechnenden Schwefelmenge überein. Es zeigt sich also, daß außer Schwefelkohlenstoff auch die sonstigen Schwefelverbindungen des Gases umgewandelt werden. Lediglich das Thiophen ist unter den Entgiftungsbedingungen beständig, wobei aber noch offen bleibt, ob nicht ein Teil des im Gas vorhandenen Thiophens umgewandelt wurde, weil Thiophenbestimmungen für das Vorgas nicht ausgeführt worden waren.

<sup>1)</sup> J. K. Wood und E. Parrish, Gas J. London **212** (1935), S. 470; **216** (1936), S. 434. — Gas- und Wasserfach **79** (1936), S. 562.

<sup>2)</sup> F. Schuster und H. Bülow, Gas- und Wasserfach **80** (1937), S. 710.

<sup>3)</sup> H. Hollings, Gas J. London **216** (1936), S. 459.

<sup>4)</sup> F. Schuster, Chemiker-Ztg. **61** (1937), S. 33.

<sup>5)</sup> F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung, Leipzig 1935, S. 129.

Zyanwasserstoff geht zum überwiegenden Teil in Ammoniak über, wie sich aus entsprechenden Untersuchungen des Gases unmittelbar hinter dem Kontaktofen ergab. Das Ammoniak wird jedoch im Kühler der Entgiftungsanlage weitgehend ausgewaschen, so daß sogar der Ammoniakgehalt des Endgases niedriger liegt als der des Vorgases.

Sauerstoff verschwindet praktisch vollständig. Er verbrennt mit einem entsprechenden Teil des Kohlenoxyds am Eisenoxydkontakt zu Kohlensäure.

Naphthalin wird teilweise zersetzt oder hydriert.

Dies gilt auch für die Harzbildner und für das Stickoxyd.

### 3. Praktische Auswirkungen der Feinreinigung.

#### a) Innenkorrosion.

Bei der Beurteilung des Gesent-Verfahrens hinsichtlich seiner praktischen Auswirkungen war unter anderem die Möglichkeit erwogen worden, daß der höhere Kohlensäuregehalt des entgifteten Stadtgases trotz der sonstigen, mit der Anwendung dieses Verfahrens verbundenen Feinreinigung des Gases zu verstärkten Korrosionserscheinungen infolge chemischer Wirkungen des unverbrannten Gases selbst z. B. in den Verteilungsleitungen führen würde<sup>1)</sup>. Diese Ansicht stand im Gegensatz zu praktischen Erfahrungen an dem in Hameln angewandten Verfahren<sup>2)</sup>. Zur beiderseitigen Klärung der Frage wurden gemeinsame Versuche von den Berliner städtischen Gaswerken und der Ges. f. Gasentgiftung in beider Laboratorien und im Gaswerk Hameln durchgeführt<sup>3)</sup>.

Bei den Korrosionsversuchen wurden Eisenprobekörper teilweise oder ganz in Wasser eingehängt, worauf in parallel geschalteten Versuchsapparaten giftiges und ungiftiges Gas durchgeleitet wurde. Die Versuche wurden jeweils über mehrere Wochen ausgedehnt. Im ganzen wurden drei parallele Versuchsreihen ausgeführt. Die in Lösung gehenden Eisenmengen wurden als Maß der Korrosionswirkung erachtet. Die Ergebnisse sind in Zahlentafel 15 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die bei giftigem Gas aufgelösten Eisenmengen gleich 100 gesetzt.

Zahlentafel 15.

Korrosion durch giftiges und entgiftetes Stadtgas.

	giftiges Stadtgas	entgiftetes Stadtgas
1. Versuchsreihe	100	68
2. »	100	51,5
3. »	100	54

<sup>1)</sup> H. Kiesel und D. Witt, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 619.

<sup>2)</sup> F. Schuster, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 947.

<sup>3)</sup> D. Witt, F. Schuster, H. Bülow und G. Panning, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 430.

Die Versuche ergaben also, daß die Innenkorrosion durch Stadtgas in Gegenwart von flüssigem Wasser infolge der Entgiftung auf fast die Hälfte zurückgeht. Im einzelnen zeigte sich, daß bei den nur teilweise in Wasser eintauchenden Körpern die Korrosion infolge der Entgiftung stärker zurückgeht als bei den völlig unter Wasser befindlichen Eisenstücken. Gerade der Fall der nur teilweise eintauchenden Probekörper ist für die Korrosion in Rohrleitungen wichtig, weil bei der Kondensation von Wasser die Verhältnisse denen der Versuche nahekommen. Die Entgiftung trägt also zur Schonung und Erhaltung der Werkstoffe bei.

Einen besonderen Hinweis verdient die Tatsache, daß das entgiftete Gas praktisch frei von Sauerstoff ist. Dadurch kann Rost überhaupt nicht auftreten, wie auch die Korrosionsversuche bestätigten. Das von entgiftetem Gas korrodierte Eisen geht vermutlich als Ferrobikarbonat in Lösung, Eisenhydroxyd fällt nicht aus. Das entgiftete Gas enthält nur ganz geringe Spuren von Sauerstoff, die zur Bildung einer Schutzschicht von Ferroferrioxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , führen. Unter diesen Bedingungen ist der chemische Angriff der Kohlensäure auf das Eisen sogar geringer, als wenn das Gas absolut sauerstofffrei wäre.

Die fehlende Rostbildung bei den Korrosionsversuchen stimmt überein mit der über mehrere Jahre bei den Arbeiten der Ges. f. Gasentgiftung wiederholt gemachten Beobachtung, daß in nassen Gasmessern für entgiftetes Gas das Sperrwasser dauernd klar bleibt, während es bei den Gasmessern für giftiges Gas innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit durch Rost verschlammt. In Abwesenheit von Sauerstoff ist die Rostbildung eben nicht möglich.

#### b) Abgaskorrosion.

J. W. Wood und E. Parrish untersuchten die Korrosionswirkung der Verbrennungsgase von giftigen Brenngasen mit verschiedenem Gehalte an »organischen« Schwefelverbindungen auf eine Reihe von Metallen — Eisen, Aluminium, Kupfer, Blei usw. Zunächst benutzten sie<sup>1)</sup> Gase mit einem Schwefelgehalt herunter bis  $18 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ . Dabei beobachteten sie Parallelität zwischen dem Schwefelgehalt der Brenngase und der Korrosionswirkung ihrer Abgase. In einer neueren Arbeit<sup>2)</sup> verwendeten sie auch giftige Gase mit einem Gehalt an organischem Gasschwefel herunter bis  $0,2 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ . Wieder bestätigten sich die schon früher gefundenen Erscheinungen. Lediglich bei Blei stieg bei sehr niedrigen Schwefelgehalten die Korrosionswirkung wieder an.

Die Entgiftung durch Konvertierung führt zu Stadtgasen mit einem

<sup>1)</sup> J. W. Wood und E. Parrish, Gas J. London **212** (1935), S. 470; Gas- und Wasserfach **79** (1936), S. 562.

<sup>2)</sup> J. W. Wood und E. Parrish, Gas J. London **216** (1936), S. 459.

Gehalt an organischem Schwefel, der weit unter den sonst im Gaswerksbetrieb auftretenden Werten liegt.

Es wurden deshalb Versuche ausgeführt<sup>1)</sup>, die jenen entsprachen, die oben zur Prüfung der Innenkorrosion beschrieben wurden. Die in gemessener Menge frei brennenden Gase wurden mit der Überschußluft quantitativ durch einen über die Flamme gestülpten Trichter abgesaugt und gekühlt. Das dabei anfallende Kondensat wurde in einer Vorlage aus Glas gesammelt. In die Vorlage waren Eisenblättchen eingehängt. Zum Vergleich wurden auch derartige Verbrennungsversuche in Abwesenheit des Eisens gemacht. Außer der in Lösung gegangenen Eisenmenge wurde auch der Schwefelsäuregehalt des Kondensats bestimmt.

Es zeigte sich, daß die Korrosion der Eisenblättchen dem Gehalt der Brenngase an organischem Schwefel parallel ging, daß aber nur ein geringer Teil der gesamten, im Abgas enthaltenen Schwefeloxyde sich mit dem Kondenswasser niedergeschlagen hatte, also von diesem gewissermaßen ausgewaschen worden war. Die ins Kondensat gehende Schwefelmenge war auch abhängig von der Art der anwesenden Werkstoffe. Im Glasgefäß allein war sie geringer als in Gegenwart des Eisens.

Der Rückgang der Korrosion zeigte sich sehr eindrucksvoll<sup>2)</sup> an zwei parallel betriebenen Kalorimetern und zwei ebenso untersuchten Warmwasserapparaten, von denen einer mit giftigem, der andere mit entgiftetem Gas gespeist wurde. Dabei traten an den mit giftigem Gas betriebenen Geräten die üblichen Korrosionserscheinungen und Salzabscheidungen auf, während die mit entgiftetem Gas arbeitenden Apparate dauernd sauber und blank blieben. Auch hier hilft also die Entgiftung — wenngleich mittelbar durch die mit ihr zwangsläufig verbundenen Nebenumsetzungen, die die Feinreinigung bewirken — zur Schonung und Erhaltung der Werkstoffe.

### c) Benzolgewinnung.

Die Feinreinigung wirkt sich auch auf die Benzolgewinnung günstig aus, wenn diese aus dem konvertiertem Gas erfolgt<sup>3)</sup>.

Bleiben wir zunächst einmal beim Benzol selbst. Mit dem Verschwinden verschiedener Gasverunreinigungen, die sonst gemeinsam mit dem Benzol abgeschieden werden und dann dieses verunreinigen, wird auch das Benzol entsprechend reiner. Die Farbe des aus entgiftetem Gase mit Aktivkohle gewonnenen Benzols ist ohne weitere Behandlung wasserhell und bleibt am Lichte unverändert erhalten. Ebenso der angenehme Geruch dieses Benzols. Benzol aus dem Vorgas der Entgiftungsanlage, also aus giftigem Brenngas, färbt sich hingegen bald gelb

<sup>1)</sup> F. Schuster und H. Bülow, Gas- u. Wasserfach 80 (1937), S. 710.

<sup>2)</sup> D. Witt, Gas- und Wasserfach 81 (1938), S. 18.

<sup>3)</sup> F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung, Leipzig 1935, S. 129.

und nimmt schlechten Geruch an. Der Harztest ist stark zurückgegangen (vgl. Zahlentafel 12, S. 4/27). Die Aufbereitungsverluste werden nach der Entgiftung geringer.

Aber nicht nur das Erzeugnis der Benzolgewinnung wird verbessert, auch die Abscheidung selbst wird günstiger gestaltet, weil sich durch die Reinheit des Gases die Lebensdauer der Betriebsmittel (Aktivkohle, Waschöl) verlängert. Praktische Versuche mit Aktivkohle bestätigten dies. In Abb. 9 ist die Benzolaufnahmefähigkeit

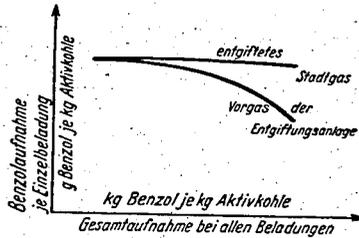


Abb. 9. Veränderung der Benzolaufnahmefähigkeit von Aktivkohle bei entgiftetem und nicht entgiftetem Stadtgas.

von Aktivkohle bis zum jeweiligen Durchschlag abhängig von der insgesamt bereits mit der Kohle abgeschiedenen Benzolmenge dargestellt. Für das Vorgas der Entgiftungsanlage sinkt die Aufnahmefähigkeit nach einer gewissen Zeit ab, während sie für das entgiftete Gas wesentlich länger erhalten bleibt. In entsprechender Weise wird auch das Waschöl langsamer verdicken und länger betriebsfähig bleiben.

## J. Wirtschaftlichkeit der Entgiftung.

Die Frage, wie der Begriff »Wirtschaftlichkeit« bei der Entgiftung des Stadtgases auszulegen sei, ist sehr umstritten.

R. Wedeking<sup>1)</sup> stellt an die Spitze seiner die Wirtschaftlichkeit des in Hameln angewandten Verfahrens betreffenden Ausführungen den Hinweis auf »die sittliche Bedeutung der Entgiftung, die dazu berufen ist, Tausenden von Volksgenossen Leben und Gesundheit zu erhalten«. Von diesem Standpunkt aus würden sich tragbare Mehrkosten rechtfertigen.

Auch die kaufmännische Beurteilung, daß die Entgiftung die Güte der Ware Gas erhöhe, schließt dafür aufzuwendende Mehrkosten in sich.

Meist findet man die Einstellung, daß sich die Gaserzeugungskosten nicht ändern dürften.

<sup>1)</sup> R. Wedeking, Rdsch. Techn. Arbeit 17 (1937), Nr. 1, S. 4.

Hingegen hält W. J. Müller<sup>1)</sup> eine durch die Entgiftung etwa hervorgerufene Erhöhung der Erzeugungskosten von sogar 1 Pf./m<sup>3</sup> für durchaus tragbar, eine Erhöhung, wie sie die Anwendung der Konvertierung mit nachträglicher Entfernung des Kohlendioxyds bringen würde. Beim Gesent-Verfahren liegen die Kosten wesentlich tiefer, worauf noch zurückgekommen wird.

Für das Gesent-Verfahren liegen, da es sich bisher (Sommer 1939) allein im mehrjährigen Betrieb bewährt hat, begreiflicherweise die meisten Unterlagen vor.

Es ist unmöglich, die verschiedenen vorgeschlagenen Verfahren wirtschaftlich unmittelbar miteinander zu vergleichen, weil eben für alle Verfahren, außer dem der Ges. f. Gasentgiftung, entsprechende Betriebsunterlagen fehlen. Die Ausführungen in diesem Handbuch über die technische Ausgestaltung der einzelnen Arbeitsweisen (siehe S. 4/22 ff.) geben aber bereits zu erkennen, daß das Gesent-Verfahren als einfacher Weg mit den niedrigsten Betriebskosten verknüpft sein muß. Gleichwohl sind Voraussetzungen denkbar, die örtlich die Anwendung des einen oder anderen Weges für angebracht gelten lassen könnten.

Für Hameln hat H. Ch. Gerdes<sup>2)</sup> berechnet, daß dort die Gas-erzeugungskosten des ungiftigen Gases im ganzen genommen sogar etwas niedriger liegen als die des früheren, giftigen Stadtgases. Dies wurde von R. Wedeking<sup>3)</sup> grundsätzlich bestätigt. Den Beweis der Wirtschaftlichkeit sieht auch H. Behrens<sup>4)</sup> als gegeben an.

Die Verhältnisse sind jedoch von Werk zu Werk etwas verschieden.

Im Gutachten des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern<sup>5)</sup> werden als Durchschnitt für eine größere Anzahl von Gaswerken für das Gesent-Verfahren an reinen Betriebskosten 0,28 Pf./m<sup>3</sup> angegeben, die sich durch die Mehrerzeugung von Koks, Teer und Benzol um durchschnittlich 0,06 auf 0,22 Pf./m<sup>3</sup> erniedrigen. Diese Verringerung der Kosten fällt bei allen mit Entfernung der Kohlensäure arbeitenden Verfahren weg. Die Kosten sind nach eigener Angabe der Gutachter vorsichtig geschätzt. Sie enthalten den Kapitaldienst, die Löhne und Betriebsmittel, insbesondere Kontakt- und Dampfverbrauch.

H. Kiesel und D. Witt<sup>6)</sup> beschäftigen sich mit den Anlage- und Betriebskosten der Gesent-Anlagen und gehen besonders auf die

<sup>1)</sup> W. J. Müller, Österr. Chemiker-Ztg. 38 (1935), S. 81.

<sup>2)</sup> H. Ch. Gerdes, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 86; Z. öffentl. Wirtschaft (1935), S. 88.

<sup>3)</sup> R. Wedeking, Rdsch. Techn. Arbeit 17 (1937), Nr. 1, S. 4.

<sup>4)</sup> H. Behrens, Z. öffentl. Wirtschaft. 4 (1937), S. 365.

<sup>5)</sup> H. Ch. Gerdes, F. Stief und F. Plenz, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 494.

<sup>6)</sup> H. Kiesel und D. Witt, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 618.

Kosten für zusätzliche Bauten und Umbauten ein, die bei der Umstellung eines Werks auf entgiftetes Stadtgas erforderlich werden können. In Ergänzung dieser Betrachtungen hat F. Schuster<sup>1)</sup> die in Zahlentafel 16 enthaltenen Angaben aus praktischen Beispielen gebracht.

Zahlentafel 16.

Anlage- und Nebenkosten für Gasentgiftungsanlagen nach dem Gesent-Verfahren.

Jahresleistung des Gaswerks	4,4 Mio m <sup>3</sup>	55 Mio m <sup>3</sup>	102 Mio m <sup>3</sup>
Gasentgiftungsanlage einschl. Nachreiniger	46285 RM	299780 RM	358100 RM
Zusätzliche Bau- und Werkstoffkosten . . .	10180 »	96000 »	105500 »
Gesamtkosten . . . . .	56465 RM	395780 RM	463600 RM

Wir können mit diesen Angaben und mit den aus S. 4/28 zusammengestellten Zahlenwerten für den Aufwand an Betriebsmitteln bei der Entgiftung eine überschlägige Wirtschaftlichkeitsberechnung anstellen — Zahlentafel 17.

Zahlentafel 17.

Betriebskosten der Gasentgiftung (Gesent-Verfahren).

Jährliche Betriebskosten:

Gasmenge: 55 Mio m <sup>3</sup>		
Abschreibung und Verzinsung (12% von 400000 RM) . . . . .	48000	0,087 <sub>3</sub>
Dampf (0,2 · 55000 = 11000 t 11000 · 3,00 . . . . .	33000	0,060 <sub>0</sub>
Kontakt (60 m <sup>3</sup> ) 60 · 400,00 . . . . .	24000	0,043 <sub>7</sub>
Kühlwasser (2 · 55000 = 110000 m <sup>3</sup> ) 110000 · 0,10 . . . . .	11000	0,020 <sub>0</sub>
Strom für Pumpen (19,25 · 24 · 365 = 16880 kWh) 16880 · 0,06 . . . . .	10100	0,018 <sub>4</sub>
Löhne usw. . . . .	8900	0,016 <sub>2</sub>
	<b>Summe</b>	<b>0,246</b>

Den in Zahlentafel 17 ermittelten reinen Betriebskosten stehen gegenüber die Veränderungen in den ungedeckten Kohlenkosten. Zu deren Berechnung benutzen wir die in Zahlentafel 8, S. 4/19, für ein Mischgas aus Kohlengas und Wassergas enthaltenen Betriebswerte für die Durchsatzmengen an Kohle und die anfallenden Mengen an verfügbarem Koks, ergänzt durch die Annahme einer Teerausbeute von 4% der Kohle und einer Benzolgewinnung in Höhe von 0,5% der Kohle. Dann ergeben sich die Werte der Zahlentafel 18.

Die Veränderung beträgt jährlich 596070 — 471150 = 124920 RM. oder auf den Kubikmeter Gas 1,084 — 0,857 = 0,227 Pf. Dementsprechend ermäßigen sich die durch die Entgiftung bedingten Kosten auf 0,246 — 0,227 = 0,019 Pf./m<sup>3</sup>, das heißt: die Gaserzeugungs-

<sup>1)</sup> F. Schuster, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 946; siehe auch <sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Ges. f. Gasentgiftung, Druckschrift »Gaswerk und Gasentgiftung«, Berlin 1937, S. 11.

Zahlentafel 18.

Veränderung der ungedeckten Kohlenkosten bei Einführung der Entgiftung (Gesent-Verfahren).

<i>Vor Einführung der Entgiftung:</i>			RM	Pfg./m <sup>3</sup>	
Kohle (21,10 · 5500 = 116050 t)	116050 · 20,00 . . . . .		2321000	4,220	
Koks (10,14 · 5500 = 55770 t)	55770 · 25 . 1394250 RM	} = — 1724930		— 3,136	
Teer (0,04 · 116050 = 4642 t)	4642 · 40 . 185680 »				
Benzol (0,005 · 116050 = 580 t)	580 · 250 . 145000 »				
			ungedeckt	596070	1,084
<i>Nach Einführung der Entgiftung:</i>					
Kohle (24,50 · 5500 = 134750 t)	134750 · 20 . . . . .		2695000	4,900	
Koks (13,38 · 5500 = 73590 t)	73590 · 25 . 1839750 RM	} = — 2223850		— 4,043	
Teer (0,04 · 134750 = 5300 t)	5390 · 40 . 215600 »				
Benzol (0,005 · 134750 = 674 t)	674 · 250 . 168500 »				
			ungedeckt	471150	0,857

kosten werden tatsächlich praktisch nicht verändert. Unter Berücksichtigung der etwas anders gelagerten Hamelner Verhältnisse kommt man dort tatsächlich zu der angegebenen Erniedrigung.

In diesen Zahlen sind, wie dies auch im Gutachten des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern geschehen ist, nicht berücksichtigt die etwaigen Kosten für z. B. vermehrte Inanspruchnahme von Ofenanlagen, die bei Naßbetrieb ohnehin auf alle Fälle nicht in Betracht kommt (siehe S. 4/20). Nicht berücksichtigt sind aber auch die durch die Feinreinigung eintretenden Ersparnisse, die sich vorläufig nur schwer zahlenmäßig genau erfassen lassen.

Eingehende, allgemein gültige Berechnungen und Ableitungen über die Wirtschaftlichkeit der Eingliederung einer nach dem Gesent-Verfahren arbeitenden Gasentgiftungsanlage in den Gaswerksbetrieb, mit besonderer Berücksichtigung der Starkgasofenbeheizung, hat F. Stief<sup>1)</sup> in der letzten Zeit angestellt.

Zusammenfassend läßt sich unter Berücksichtigung aller Einflüsse feststellen, daß die Durchführung der Gasentgiftung bereits heute in wirtschaftlich tragbarer Weise möglich ist.

<sup>1)</sup> F. Stief, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 114; Rdsch. Techn. Arbeit 17 (1937), Nr. 13, S. 9.