

5. Teil

Abwasserreinigung (Entphenolung)

Von

Dr.-Ing. Horst Brückner

Karlsruhe

A. Gehalt von Gaswasser und von Abwässern an Phenolen und sonstigen schädlichen Verunreinigungen.

Das auf den Gaswerken und Kokereien anfallende Ammoniakwasser und damit auch die Abwässer derselben enthalten als Verunreinigungen zwangsläufig Phenole und weitere schädliche Verbindungen. In dem während der Kühlung mit dem Teer zusammen ausgeschiedenen Gaswasser lösen sich die Phenole gemäß dem Verteilungsgleichgewicht. Dabei wird die Phenolverteilung infolge der alkalischen Reaktion des Gaswassers zugunsten einer Phenolanreicherung im letzteren verschoben. Das Gaswasser reichert sich daher um so mehr mit Phenol, und zwar zum Teil als Ammoniumphenolat, an, je höher der Phenolgehalt im Teer ist.

Das Phenolgemisch im Steinkohlenteer besteht aus Reinphenol, den drei isomeren Kresolen, den fünf isomeren Xylenolen, den Äthylphenolen und noch höhermolekularen Phenolen, die zum größten Teil bisher jedoch aus dem oberhalb 240° siedenden Anteil des Gemisches der Phenole noch nicht isoliert worden sind¹⁾. Von diesen geht im wesentlichen infolge seiner verhältnismäßig guten Löslichkeit und seines hohen Anteils an der Gesamtmenge an Phenolen nur das Reinphenol in das Gaswasser über, höhere Phenole sind nur in geringerem Umfang vorhanden. Wenn deren Anteil somit mengenmäßig gering ist, so ist andererseits zu beachten, daß die Toxizität der höheren Phenole stark ansteigt und beispielsweise die des 1-, 3-, 5-Xylenols²⁾ etwa das Fünfzehnfache der des Reinphenols beträgt. Dioxybenzole, wie Brenzkatechin, sind im allgemeinen, d. h. bei einer genügenden Überhitzung der Teerdämpfe in den Entgasungsräumen, im Gaswasser nur in Spuren oder gar nicht enthalten³⁾.

An basischen Bestandteilen finden sich im Gaswasser neben Ammoniak noch Pyridine, Pikoline und Anilin.

Die bei der Hochtemperaturverkokung und Schwelung von Steinkohle aus dem Rohgas abgeschiedenen Mengen Gaswasser sind etwa gleich groß, bei der letzteren infolge der geringeren Zersetzung des Dampfes an dem Schwelkoks häufig sogar etwas höher.

¹⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. **41** (1928), S. 1043, 1062.

²⁾ Chem. Trade Journ. **67** (1920), S. 439.

³⁾ Vgl. G. T. Morgan und A. E. J. Pettet, Journ. Soc. chem. Ind. **56** (1937), S. T 109.

Die bei der Verkokung der Kohle anfallenden Mengen an Gaswasser¹⁾ unterliegen starken Schwankungen. Sie sind vor allem abhängig davon, ob eine ziemlich trockene oder stark wasserhaltige Kohle verarbeitet und ob während der Verkokung noch zusätzlich Wasserdampf zur Wassergaserzeugung oder bei der Schwelung als Spülgas zugesetzt wird. Hinzu kommt, daß mit steigendem Sauerstoffgehalt der Kohle die Menge an Zersetzungswasser ansteigt. Die durch Kühlung aus dem Rohgas anfallenden Gaswassermengen können daher Schwankungen zwischen 40 und 300 l/t entgaste Kohle unterliegen.

Das rohe Ammoniakwasser besitzt durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

Äußere Beschaffenheit	schwach gelbraun bis dunkelbraun
Reaktion	alkalisch, pH 8,5—9,5
Freies Ammoniak	15—30 g/l
Gebundenes Ammoniak	1—5 »
Gesamtammoniak	16—35 »
Gesamtschwefel	3—8 »
Neutrale Öle	0,1—0,5 »
Phenole	2—5 »
Karbonsäuren	0,3—1 »
Permanganatverbrauch	30—80 »

Den Unterschied im Gehalt des Gaswassers an den einzelnen Bestandteilen für Verkokungstemperaturen von 625° und 1350° bei der Kohle »Mitchell Main« zeigt der nachfolgende Vergleich:

Verkokungstemperatur	625°	1350°
Gaswasser l/t Kohle	119,0	80,5
Gehalt des Gaswassers an basischen Bestandteilen g/l	Spuren	Spuren
An neutralen Ölen	0,6	0,4
» Phenolen		
Phenol	0,74	1,44
Brenzkatechin	0,01	nichts
insgesamt Phenole	5,8	4,0
» Karbonsäuren	2,1	0,6
» Gesamtammoniak	8,4	30,7
» Gesamtschwefel	4,4	5,3

Das Gaswasser bei der Tief- und Mitteltemperaturverkokung enthält infolge des höheren Phenolgehaltes des Teers mehr Phenole als das bei der Hochtemperaturverkokung.

Im einzelnen wurden von C. T. Morgan und A. E. J. Pettet²⁾ im Gaswasser bei der Schwelung von fünf englischen Steinkohlen mit verschiedenem Sauerstoffgehalt folgende Bestandteile mengenmäßig nachgewiesen:

¹⁾ Die Gesamtmenge der bei den deutschen Gaswerken anfallenden Ammoniakwasser beträgt jährlich rd. 800 000 m³, die der Kokereien ist noch wesentlich größer.

²⁾ Chemistry & Industry 56 (1937), S. T. 109.

Art der Kohle		Warwick Slate	Shafton	Dalton Main	South Hetton	Mitchell Main
Sauerstoffgehalt der Kohle	%	12,33	10,3	7,82	5,40	4,49
Gaswasser	l/t Kohle	264,6	190,4	148,4	107,3	118,9
Gehalt des Gaswassers an basi- schen Bestandteilen	g/l	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
neutralen Ölen	»	0,2	0,8	0,5	0,7	0,6
Phenole						
Phenol	»	1,5	1,3	0,97	0,91	0,74
Brenzkatechin	»	1,0	0,98	Spuren	Spuren	0,01
ingesamt Phenole	»	9,2	12,5	9,8	7,4	5,8
Karbonsäuren	»	3,7	1,7	1,2	1,4	2,1
Gesamtammoniak	»	5,5	7,4	8,0	9,0	8,4
Gesamtschwefel	»	2,1	3,5	2,0	5,3	4,4

Die Abhängigkeit des Phenolgehaltes im Gaswasser von dem Sauerstoffgehalt der Ausgangskohle zeigt sich besonders deutlich bei Vergleich des letzteren mit der Gesamtausbeute an Phenolen (bezogen auf Reinkohle):

Art der Kohle	Ausbeute an Phenolen kg/t Reinkohle	Sauerstoffgehalt der Reinkohle %
Warwick »Slate«	2,82	12,8
Shafton	2,80	10,8
Dalton Main	1,56	8,1
South Hetton	0,87	5,7
Mitchell Main	0,87	5,8

Der Ammoniakgehalt des Gaswassers verteilt sich auf folgende flüchtigen und nichtflüchtigen Ammoniumverbindungen:

freies Ammoniak	} flüchtig	NH_4Cl	} nichtflüchtig
$(NH_4)_2S$		$(NH_4)_2S_2O_3$	
NH_4HS		$(NH_4)_2SO_3$	
$(NH_4)_2CO_3$		$(NH_4)_2SO_4$	
NH_4HCO_3		NH_4CNS	
NH_4CN		$(NH_4)_4Fe(CN_6)$	
NH_4 -Azetat			

Die einzelnen Mengenanteile sind verschieden je nach

1. der Art des Entgasungsraumes,
2. dem Stickstoffgehalt der Ausgangskohle,
3. den Verkokungsbedingungen, insbesondere der Temperatur (je höher diese ist, ein um so größerer Anteil des Ammoniaks wird in Cyanwasserstoff umgewandelt),
4. der Gewinnungsmethode des Ammoniaks (Art der Gaskühlung und Gasauswaschung),
5. der Zeitdauer zwischen der Bildung und der Untersuchung des Ammoniakwassers.

So wurde beispielsweise folgende Verteilung der Ammoniumverbindungen im Gaswasser festgestellt:

Zahlentafel 1.

Anteil der einzelnen Ammoniumverbindungen im Gaswasser (g/l).

	a ¹⁾	b	²⁾	³⁾	
Gesamtammoniak	29,1	29,8	3—18	27,52	¹⁾ J. R. Applayard und P. Kay, Journ. f. Gas- u. Wasservers. 31 (1888), S. 548.
(NH ₄) ₂ S (NH ₄)HS }	9,4	9,0	0,3—7	} 21,20	
(NH ₄) ₂ CO ₃	57,4	57,2	3—34		} Spur
NH ₄ CN NH ₄ Cl	—	—	30	—	
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	Spur	Spur	0,3—1,7	0,61	³⁾ A. Schäfer und E. Langthaler, Einrichtung und Betrieb eines Gaswerkes, München, 1929.
(NH ₄) ₂ SO ₃	1,5	1,5	} 0,4—1,4	—	
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,15	0,13		0,25	
NH ₄ CNS	1,7	1,6	Spur	4,74	
(NH ₄) ₄ Fe(CN) ₆	9,47	9,90	Spur	0,72	

Die in den Abwässern gelöst enthaltenen organischen Stoffe, insbesondere die Phenole, ferner aber die in Spuren vorhandenen Kohlenwasserstoffe, wie Naphthalin, Benzolkohlenwasserstoffe u. a. weisen eine erhebliche Giftigkeit auf, so daß beim Fehlen eines genügend großen Vorfluters oder der Unmöglichkeit einer entsprechenden Verdünnung des Wassers mit sonstigen ungiftigen Wässern eine Entphenolung erforderlich ist. Dies gilt zunächst für die großen Kohlenreviere, in denen auf den zugehörigen Kokereien erhebliche Kohlenmengen zur Verkokung gelangen, wie im Ruhrgebiet und in England. Aber auch bei größeren Einzelwerken, denen ein entsprechend großer Vorfluter fehlt, kann sich die Beseitigung der Abwässer schwierig gestalten und die Notwendigkeit einer Entphenolung eintreten.

Die Löslichkeit der einzelnen organischen Inhaltsstoffe des Ammoniakwassers in reinem Wasser bei +20° ist ungefähr folgende:

Benzol	0,070% ¹⁾	Phenol	9,12%
Toluol	0,053%	o-Kresol	2,45%
Xylol	0,02%	m-Kresol	2,18%
Naphthalin	0,0027%	p-Kresol	1,94%
Pyridin	mischbar		

Diese Konzentrationen werden im Gaswasser infolge des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Teer und Wasser bei weitem nicht erreicht. Andererseits ist die Giftigkeit dieser Stoffe sehr hoch, sie wirkt sich vor allem auf den Fischbestand der Vorfluter aus. Absolute Werte für die untere Grenze der Schädlichkeit können nicht gegeben werden, da diese von der Temperatur und noch anderen Einflüssen, wie

¹⁾ In Gaswasser beträgt die Löslichkeit von Benzol bis zu 0,125% (vgl. A. Weindel, Brennstoffchem. 9 [1928], S. 213).

dem Sauerstoffgehalt des Wassers und zudem von der Art des Fischbestandes abhängig sind. Ferner tritt bereits unterhalb der Schädlichkeitsgrenze eine Anreicherung der organischen Stoffe infolge von Adsorptionserscheinungen im Fischfleisch ein, so daß dieses »nach Karbol« schmeckt.

Über die Giftigkeitsgrenzen¹⁾ der einzelnen in Betracht kommenden Stoffe liegt bereits Untersuchungsmaterial vor, wobei die Ergebnisse jedoch erhebliche Abweichungen untereinander aufweisen, wie dies die nachfolgende Zahlentafel 2 zeigt.

Zahlentafel 2.

Giftigkeitsgrenzen der Inhaltsstoffe des Ammoniakwassers.

	a)	b)
Benzol	0,0005 %	—
Toluol	0,0005 %	—
Xylol	0,001 %	—
Naphthalin	0,00013 %	—
Phenol	0,00035 %	0,001 %
Pyridin	0,01 %	0,01 %
Ammoniak	0,0002 %	0,001 %
Ammoniumsalsze	—	0,1 %
Cyanid	—	0,0001 %

a) nach Surbeck und Steinmann, vgl. F. Escher, Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasserrfachmännern 16 (1936), S. 287.

b) nach Untersuchungen des Standing Committee on River Pollution, Gas Age Record 58 (1926), S. 459.

Die von dem Standing Committee on River Pollution erhaltenen Ergebnisse sind zum Teil erheblich niedriger als die von Surbeck und Steinmann. Dabei ist zu beachten, daß z. B. Goldfische wesentlich unempfindlicher sind als Karpfen und diese wiederum noch erheblich widerstandsfähiger als Forellen. Eine Geschmacksbeeinträchtigung des Fischfleisches tritt bereits bei einem Phenolgehalt von weniger als 0,0001% (< 1 mg/l) ein, bei Chlorphenol erniedrigt sich dieser Wert sogar auf weniger als 0,00001% (< 0,1 mg/l).

Eingehende Untersuchungen über die Giftigkeit der Inhaltsstoffe des Steinkohlenteers in Zusammenhang mit deren Löslichkeit in Wasser wurden ferner vom Chemical Department der South Metropolitan Gas Co.²⁾ durchgeführt. Als Giftigkeitsgrenze wurde der Verlust der Gleich-

¹⁾ Die Grenzen der Geschmacksempfindlichkeit sind von H. Bruns, Gas- und Wasserfach 65 (1922), S. 734, für Karbolsäure zu 1:100000 bis 1:200000 je nach der Empfindlichkeit der einzelnen Versuchspersonen ermittelt worden. Wenn jedoch in Lösungen, die diese Grenze sicher unterschreiten (etwa 1:500000 bis 1:1000000) ganz geringe Mengen Chlor, die selbst geschmacklos sind, zugesetzt werden, so weist das gebildete Chlorphenol einen »abscheulichen« Geschmack nach Karbol auf.

²⁾ Chemistry & Industry 56 (1937), S. T 184; daselbst weitere Schrifttumshinweise.

gewichtslage der Fische nach einstündiger Einwirkung zugrunde gelegt. Es wurden je nach der Jahreszeit folgende Ergebnisse erhalten:

Stoff	Siedetemperatur ° C	Löslichkeit in Wasser ‰	Giftigkeit mg/l
Phenol	182	9,12	7,5—12,5
p-Kresol	201	1,94	7,5
Phenole	197—210	1,65	6—7,5
»	240—270	0,41	3—4
»	270—300	0,14	1,5—2
»	300—325	0,08	1,5
Pyridin	115	unbeschränkt	400
Chinolin	238	6,00	7,5—10
Chinaldin	246	0,07	5
Acridin	346	0,005	1,5
Teerbasen	205—235	0,18	7,5
»	230—250	0,10	7,5
»	275—305	0,04	3
»	320—345	0,02	1
Naphthalin	218	0,0027	3,75
2-Methylnaphthalin	245	—	4,0
Anthrazen	342	0,0011	3,75—5,5
Neutralöl	200—240	0,0035	3,75
»	240—280	0,0025	3,75
»	290—345	0,0014	3,75

Bei der Aufarbeitung des Ammoniakwassers muß es das Bestreben sein, der Ammoniakfabrik ein möglichst konzentriertes Wasser zuzuführen. Andererseits fallen die einzelnen Wässer an den verschiedenen Betriebsstellen mengenmäßig und in ihrem Ammoniakgehalt sehr unterschiedlich an. So stellte W. Rottengatter¹⁾ folgende Verteilung der Menge und des Ammoniakgehaltes der Wässer auf einem Werk fest (Zahlentafel 3):

Zahlentafel 3.

Verteilung des Anfalls an Ammoniakwasser auf einem Gaswerk auf verschiedenen Arbeitsstellen.

Herkunft des Wassers	‰ der Gesamtmenge	Ammoniakgehalt	
		flücht. NH ₃	Gesamt-NH ₃
a) Ablauf aus dem Gassammelrohr (durch Vorlagenberieselung)	55,2	0,7	1,0
b) Ablauf aus dem Luftkühler	14,1	0,7	0,9
c) » » » ersten Reutterkühler	5,1	2,9	3,1
d) » » » zweiten » (ohne Berieselung)	4,4	4,0	4,2
e) Ablauf aus Wäscher I (mit Rohwasser)	9,8	1,0	1,2
f) » » » II (mit Frischwasser)	6,1	0,4	0,4
g) » » dem Standardwäscher (mit Frischwasser)	3,6	2,5	2,5
h) Verschiedenes (vom Teerscheider, Sauger usw.)	1,7	0,6	0,7

¹⁾ Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 356.

Es ist bei Beachtung dieser Konzentrationsunterschiede möglich, die Gesamtmenge des Wassers in zwei Gruppen zu unterteilen. Die ammoniakreichen Wässer (c, d, g) betragen nur 13,1% der Gesamtmenge, bei ihrem hohen durchschnittlichen Ammoniakgehalt von 3,3% ist in vielen Fällen eine weitere Aufarbeitung sogar wirtschaftlich. Der Ammoniakgehalt der restlichen 86,9% der Wässer (a, b, e, f, h) ist dagegen sehr gering und beträgt im Mittel nur 0,94%. Es ist daher ratsam, diese in einer getrennten Grube zu sammeln. Da dessen weitere Aufarbeitung nicht lohnt, kann es, soweit es nicht im Kreislauf zur Vorlagenberieselung dient, nach Verdünnung mit sonstigen Abwässern nach dem Vorfluter abgeleitet werden, falls dieser eine genügende Größe besitzt.

Neben dem rohen Ammoniakwasser enthält schädliche Verunreinigungen auch das Abwasser der Ammoniakfabrik. Nach F. Escher¹⁾ hat dieses etwa folgende Zusammensetzung:

Äußere Beschaffenheit	schwach gelbbraun, praktisch klar, beim Stehen stark nachdunkelnd,
Geruch	nach Phenolen,
Reaktion	sehr schwach alkalisch (pH = 7,5),
Trockenrückstand	2,25 g/l,
Glührückstand	1,05 »
Schwebestoffe	0,03 »
Aussehen derselben	grauschwarz,
Freies Ammoniak	0,1 g/l,
Gebundenes Ammoniak	0,2 »
Gesamtammoniak	0,3 »
Phenole (bezogen auf Reinphenol)	1,5 »
Rhodianwasserstoff (bezogen auf CNS)	0,03 »
Cyanwasserstoff	0
Permanganatverbrauch	18,3 »

Schließlich fällt ein Abwasser chemischer Natur bei der Benzolgewinnung an. Dieses enthält ungefähr 0,004% Phenole und ist durch kleinste Öl- und Benzoltröpfchen milchig getrübt.

In den weitaus meisten Fällen ist es möglich, die ammoniak- und phenolhaltigen Abwässer durch sonstige Wasserabläufe und vor allem durch unschädliche Abwässer so zu verdünnen, daß bereits bei Vorhandensein eines mäßig großen Vorfluters die Schädlichkeitsgrenzen weitgehend unterschritten werden.

Die Frage der Entphenolung der Abwässer erfordert größte Beachtung. Nach Koppers ergeben 1000 t eingesetzte Rohkohle mit 10% Wassergehalt bei dem halbdirekten Verfahren 150 m³ Abwasser, beim

¹⁾ Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas- und Wasserfachm. 16 (1936), S. 287.

indirekten Verfahren 220 m³, im Durchschnitt also etwa 185 m³. Bei Zugrundelegung einer Kokserzeugung von 45 Mio t und einem Durchschnittsgehalt von 25% flüchtigen Bestandteilen der getrockneten Kohle ergibt sich, daß je Mio t Kokserzeugung etwa 285 000 m³ Abwässer anfallen. Bei einem mittleren Phenolgehalt der Abwässer von 2 g/l gelangen somit jährlich etwa 35 650 t Phenole mit den Abwässern in die Vorfluter.

Eine weitere Quelle phenolhaltiger Abwässer stellen die Braunkohle-Schwelereien und -Hydrieranlagen dar. Der Menge nach ist der Anfall dieser Abwässer wesentlich geringer als bei der Hochtemperatur-entgasung der Steinkohle. Zur Zeit (Frühjahr 1939) kann mit einer Schwelteer- und Leichtölerzeugung von etwa 0,7 Mio t gerechnet werden. Die bei der Schwelung der Braunkohle anfallende Schwelwassermenge richtet sich vor allem nach dem Wassergehalt der eingesetzten Braunkohle. Während bei dem stark verbreiteten Rolle-Schwelverfahren noch zum Teil von einer Rohbraunkohle mit etwa 50% Wassergehalt ausgegangen wird, arbeiten die meisten neueren Verfahren mit vorgetrockneter Kohle. Dabei ist natürlich die Abwassermenge kleiner als im ersten Fall. Nach einer rohen Schätzung dürfte der obengenannten Schwelteererzeugung von 0,7 Mio t/Jahr ein Schwelwasseranfall von etwa 1 Mio m³ entsprechen. Der mittlere Phenolgehalt im Schwelwasser kann mit etwa 5—6 g/l angesetzt werden. Es fallen also jährlich etwa 5000—6000 t Phenole im Schwelwasser gelöst an. Dazu kommen noch die in den Braunkohlenhydrieranlagen anfallenden Abwasser- bzw. Phenolmengen.

B. Chemische Reinigungsverfahren für phenolhaltige Wässer.

Eine Vernichtung selbst nur eines Teiles der Abwässer auf den Werken ist in den wenigsten Fällen durchführbar. Insbesondere muß vor einer Verwendung derselben zur Kokslöschung¹⁾ gewarnt werden. Hierbei wird die äußere Beschaffenheit des Koksens unansehnlich und er erhält einen unangenehmen Geruch; die Phenole werden zwar zum Teil verdampft, die Dampfschwaden wirken infolge ihres Phenolgehaltes jedoch sehr lästig auf die Umgebung und das ablaufende Wasser enthält weiterhin erhebliche Mengen freies Ammoniak.

Die Zugabe von Kalk zu den phenolhaltigen Abwässern führt infolge der Bildung von Kalziumphenolat zunächst zu einer Geruchs-beseitigung. Das gleiche gilt für die Abwässer von Ammoniakfabriken, bei denen das gebundene Ammoniak mit Kalk freigemacht worden ist. In diesen Wässern zersetzen sich jedoch allmählich die Phenolate infolge der Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft, worauf die Freigabe des Phenols noch in erheblicher Entfernung zu Geruchsbelästigungen und Schäden zu führen vermag.

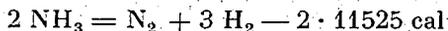
¹⁾ Koppers Co., A.P. 1973 913.

In Zusammenhang damit steht ein Vorschlag der Werschen-Weißener Braunkohlen-A.-G., der möglicherweise bei der Braunkohlenindustrie Interesse finden dürfte. Wenn das Wasser nur wenig wertvolle Phenole enthält, werden diese zunächst mittels Benzol aus dem Wasser ausgewaschen. Zu der Benzollösung wird daraufhin feingemahlener Ätzkalk zugegeben, wobei Kalziumphenolate gebildet werden, die in dem Lösungsmittel nicht mehr löslich sind und nach Filtration und Trocknung direkt als streufähiges Desinfektionsmittel Verwendung finden sollen.

Bei Betrieb von Zentralgeneratoren kann Abwasser den Skrubbern zugeführt werden, wobei das Gas einen Teil des Ammoniaks und der Phenole aufnimmt und somit ihren Gehalt im Wasser erheblich verringert. Bei Einzelgeneratorenbetrieb hat sich eine Berieselung der Krostäbe mit Abwassern wegen Geruchsbelästigungen nicht bewährt.

Eine Versickerung der Wassers ist nur dann möglich, wenn jede Gefahr einer Verschmutzung von Brunnen ausgeschlossen ist.

Für das Ammoniak allein hat F. Stief¹⁾ ein Verfahren entwickelt, nach dem das gesamte anfallende Ammoniak beseitigt werden kann. Zu diesem Zweck wird das die Abtreibekolonne verlassende Gemisch von Ammoniak und Wasserdampf einschließlich des Schwefelwasserstoffs und Kohlendioxyds zwecks Zerlegung in seine Bestandteile und Anreicherung des Gases mit Wasserstoff durch die glühende Koks-schicht von Generatoren geführt. Bei Zentralgeneratoren wird das Ammoniak-Wasserdampf-Gemisch in die Windleitung, bei Wassergasgeneratoren unmittelbar in die glühende Koks-schicht geleitet. Es findet am glühenden Koks eine vollständige Aufspaltung des Ammoniaks in seine Elemente



statt. Wenn als Abtreibedampf überschüssiger Kühlwasserdampf benutzt wird, so kann diese Ammoniakzerlegung sich sogar wirtschaftlich gestalten. Im allgemeinen wird jedoch Fremddampf für den Abtreiber benötigt, so daß für das Verfahren Kosten aufgewendet werden müssen. Ferner wird dadurch noch keine merkliche Entphenolung der Abwässer erzielt.

Schließlich haben A. Breisig und R. Lederer²⁾ vorgeschlagen, die phenolhaltigen Wässer zu verdampfen und das Dampfgemisch zur Wassergaserzeugung zu verwenden. Eine praktische Verwendungsmöglichkeit dieses Verfahrens erscheint zweifelhaft.

Um die den Ammoniakabtreiber verlassenden Dämpfe von ihrem Phenolgehalt zu befreien, ist mehrfach³⁾ vorgeschlagen worden, diese

¹⁾ DRP. 641267; Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 467.

²⁾ F.P. 702017; Oe.P. 128024.

³⁾ A. Mory, DRP. 438983; Ung. P. 95688, Le Roy W. Heffner, APP. 1566795, 1566796; Koppers Co., E.P. 427890.

mit heißer Natronlauge auszuwaschen, um die Phenole zurückzuhalten. Ebenso hat man wieder den ältesten Vorschlag aufgegriffen, die Phenole nach Verdampfung des überschüssigen Wassers in irgendeiner Form als Rückstand zu erhalten. So sollen Schwewässer durch Belüftung mit heißen Feuergasen eingedampft werden, nachdem diese zuvor ätzalkalisch gemacht worden sind¹⁾. Die Phenole sollen daraufhin durch Abgase oder Schwelgase aus der Lauge freigemacht werden, wobei sie sich als Rohöl abscheiden. Für das Abwasser des direkten Ammoniakgewinnungsverfahrens hat H. Bruns²⁾ vorgeschlagen, die Phenole an Ätznatron zu binden und das Wasser durch eine sorgfältige Ausnützung von Abwässern und durch Verdunstung zu konzentrieren. Hierzu gehört schließlich auch der schon aus dem Jahre 1914 stammende Patentgedanke³⁾, wonach es gelingen soll, jegliches Abwasser bei der Nebengewinnung zu vermeiden, wenn das anfallende Gaswasser zur mittelbaren Kühlung der Gase benutzt, nach Entziehung des freien Ammoniaks sowie der übrigen Gase auf einem Kaminkühler gekühlt und dadurch verdichtet wird. Man entnimmt also die Verdampfungswärme in diesem Falle dem heißen Gase. Das Verfahren ist auf einer Kokerei der Phönix-A.-G. bis zu ihrer Stilllegung etwa 3 Jahre mit befriedigendem Ergebnis im Betrieb gewesen. Die Firma Collin in Dortmund hat diesen Gedanken weiter ausgebildet⁴⁾, so daß das Verfahren für das halbdirekte und das indirekte Nebengewinnungsverfahren gleich gut anwendbar ist.

Bei der allgemeinen Einführung solcher Verfahren würden sich nach H. Wiegmann⁵⁾ beispielsweise für das Emschergebiet die Abwasserhältnisse wesentlich ändern und die Beseitigung der Phenole würde vereinfacht werden können. Die Kokereien würden auf billige Weise nur noch ein konzentriertes Ammoniakwasser herstellen und in einer gemeinsamen Salzgewinnungsanlage in allen der Nachfrage entsprechenden Formen auf Düngesalz verarbeiten. Vor der Verarbeitung befreit man das konzentrierte Wasser, das auch stark mit Phenolen angereichert sein wird, in einer einzigen Großanlage von den Phenolen. Hierfür stehen mehrere gleich gute Wege zur Verfügung. Die Herstellung des Ammoniaksalzes wie der Phenole würde dabei erheblich verbilligt werden können. Leider läßt sich der Eindampfvorgang nicht so leiten, daß nur reines Wasser verdampft wird, da auch ein Teil der Phenole wasserdampflich ist.

Die meisten der Vorschläge zur Eindampfung des Wassers sind wohl technisch durchführbar, aber gegenüber den Auswaschverfahren unwirtschaftlich. Außerdem erhält man die Phenole zunächst nicht in verkaufsfähiger Form.

¹⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., DRP. 455307.

²⁾ DRP. 481306; vgl. ferner H. Schmidt, DRP. 541148.

³⁾ Phönix A.-G., Hörde, DRP. 307652.

⁴⁾ DRP. 334003.

⁵⁾ Glückauf 68 (1932), S. 33.

C. Entphenolung von Abwässern.

1. Allgemeines und Wirtschaftlichkeit.

Die Entphenolung der Abwässer hat bisher im wesentlichen nur im Ruhrgebiet durch die Emschergenossenschaft Eingang gefunden. Diese hatte im Jahre 1937 elf Entphenolungsanlagen in Betrieb, ferner wurde mit dem Bau von vier weiteren Anlagen (auf den Kokereien der Zechen Alma, Nordstern, Ewald-Fortsetzung und Hansa) begonnen. Die Phenolgewinnung betrug in den letzten Jahren gleichbleibend etwa 1700—1800 t (1937 1782 t) verkaufsfähige Reinware an Phenol und Kresol, dies entspricht 2300 t Rohphenol. Die im Jahre 1939 zu erwartende Inbetriebnahme der obengenannten vier weiteren Anlagen läßt erwarten, daß die Erzeugung sich um etwa 900 t Reinware, d. s. 50%, erhöht. Ferner werden zur Zeit (1939) drei Entphenolungsanlagen im Ruhrverbandsgebiet auf den Kokereien der Zechen Mansfeld, Robert Müser und Lothringen IV von der Emschergenossenschaft ausgeführt, deren Betrieb die letztere ebenfalls übernimmt. Auch beim Lippeverband wurden durch den Abschluß von gleichlautenden Verträgen mit allen Bergwerksgesellschaften des Verbandsgebietes die rechtlichen Grundlagen zur Errichtung und zum Betrieb von Entphenolungsanlagen auf den Kokereien der Gesellschaften geschaffen. Mit den Vorarbeiten zum Bau von vier Entphenolungsanlagen wurde begonnen.

Inzwischen sind die Handelspreise für Phenole weiter gesunken, so daß Entphenolungsanlagen im allgemeinen nicht wegen des erzielbaren Gewinnes, sondern fast ausnahmslos aus dem Zwang des Fehlens eines genügend großen Vorfluters betrieben werden.

Für die Wirtschaftlichkeit bzw. die Kosten des Betriebes der Entphenolungsanlagen hat H. Bach¹⁾ vor einigen Jahren auf Grund der Unterlagen der Emschergenossenschaft folgende Erfahrungswerte angegeben:

Phenolgehalt g/l	Wirtschaftlichkeit
über 4	gewinnbringend,
von 3—4	meist gewinnbringend, auf jeden Fall ohne Verlust durchführbar,
» 2—3	kein oder ein nur sehr bescheidener Gewinn, Verfahren jedoch meist ohne Verlust durchführbar,
» 1—2	im allgemeinen nur mit Verlust durchführbar,
unter 1	kommt wegen des Mißverhältnisses der Anlage- und Betriebskosten nicht in Betracht.

Im Gaswerksbetrieb sind Entphenolungsanlagen zumeist nicht notwendig, eine einzige Anlage befindet sich bisher in Bautzen.

¹⁾ Wasser und Gas 20 (1930), S. 394.

Die Verfahren zur Entphenolung lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zu der ersten gehören die Verfahren, bei denen die Phenole entweder ausgewaschen oder durch geeignete Adsorptionsmittel zurückgehalten werden. Bei der zweiten handelt es sich um Verfahren und Vorschläge, die auf eine Vernichtung der Phenole hinzielen.

2. Vorreinigung.

Gaswasser sowie Abwässer enthalten häufig neben den gelösten Verunreinigungen Schwebestoffe. Diese können unterteilt werden in Schmutzstoffe, wie Kohle bzw. Kohlenstaub, Eisensulfid u. a. und in teerige Bestandteile, wie Tröpfchen von Teer, Waschölen oder auch von sonstigen Ölen. Die ersteren bewirken bei den Waschverfahren Emulsionsbildung und eine Verunreinigung der Lauge. Gefördert wird das Entstehen von Emulsionen durch Teertröpfchen, gleichzeitig wird ihre Zerstörung schwieriger. Öle gehen in das Waschmittel über und reichern sich in diesem an. Es ist daher in jedem Fall eine weitgehende Vorreinigung der Wasser vorzunehmen. Je gründlicher die Entfernung von festen, teerigen oder öligen Bestandteilen erfolgt, um so leichter geht die eigentliche Extraktion der Phenole vorstatten. Je nach der Art des Abwassers, d. h. insbesondere seines Ursprungs und der Gleichmäßigkeit seiner Zusammensetzung, ist die Art der Vorreinigung etwas verschieden¹⁾.

Die Abwässer der Steinkohlenverkokung und Braunkohlenschwemmung lassen sich in vielen Fällen durch eine einfache Klärung in Klärteichen genügend vorreinigen. Durch Anwendung eines Koksfilters kann dies noch verbessert werden. Koksfilter besonderer Bauart für diesen Zweck sind auf Veranlassung der Emscher-Genossenschaft von der Bamag-Mequin-A.-G. erstellt worden. Diese enthalten zunächst eine Stüttschicht aus größerem Koks und darüber eine Deckschicht aus feinem Koks von 200 mm Höhe, durch die das Wasser von unten zugeführt wird. Die Dauer der Wirksamkeit einer Füllung beträgt etwa einen Monat, darauf muß die Deckschicht erneuert werden. Eine andere sehr wirksame Art der Vorreinigung beruht auf der Benutzung von Separatoren, die bei einem geringen Platzbedarf eine sehr gute Reinigungswirkung aufweisen, andererseits laufende Betriebs- und Unterhaltungskosten erfordern.

Eine bemerkenswerte Art der Vorreinigung, die von der Zeche Consolidation angewendet wird, beruht darauf, daß das Gaswasser gut verteilt bei 40—50° durch eine nicht zu hohe Teerschicht durchgeleitet wird. Der eingesetzte Teer muß täglich erneuert werden, da er andernfalls durch die Aufnahme der Öle zu leicht wird. Das Wasser wird zwar nicht ganz klar, die Wirkung ist jedoch zufriedenstellend. Ein gleicher

¹⁾ E. Gösmeier-Kres, Brennstoffchem. 17 (1936), S. 466.

Erfolg wird mit dem Filter Bauart König der Gutehoffnungshütte¹⁾ erzielt (Abb. 1), dessen Wirkungsweise auf einem ähnlichen Gedanken beruht. Im unteren Teil des Filters wird die Höhe des Teers derart gehalten, daß das von unten eintretende Wasser einen Teil des Teers mit nach oben in den mit Eisendrehspänen dicht ausgefüllten Raum mitreißt. Der Teer setzt sich an den Spänen, nimmt allmählich Tropfenform an und tropft durch das Filter wieder nach unten ab, während das durch die Späne feinverteilte Wasser von seinem Teergehalt weitgehend befreit oben abgeführt wird. Durch eine einfache Schieberstellung ist es möglich, den sich bildenden Teerüberschuß ständig ablaufen zu lassen.

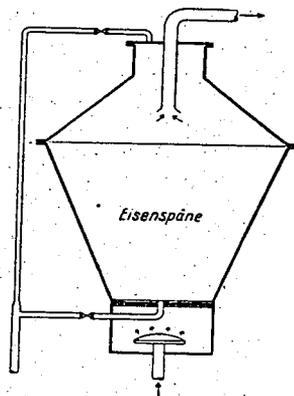


Abb. 1. Filter der Gutehoffnungshütte, Bauart König.

Die Gesamtanlage des Königschen Entteerungsverfahrens zeigt Abb. 2. Sie hat ein Fassungsvermögen von rd. 25 m³ Abwasser/Stunde. Das Rohwasser wird aus dem Vorratsbehälter A mittels einer Pumpe gehoben und verteilt sich in gleichmäßigem Strom auf die beiden parallel geschalteten, gleich eingerichteten Teerabscheider B₁ und B₂. Infolge der Waschwirkung des Teers sinkt der 0,8—2 g betragende Gehalt des Abwassers an suspendiertem Teer bereits auf 0,4—0,7 g, in den darüber befindlichen Eisendrehspänen bis auf 0,05—0,1 g/l. Nach Durchgang durch die beiden Entteerer wird das Wasser wieder vereinigt und gemeinsam durch den Behälter C geleitet, der mit Koksstückchen gefüllt ist. In diesem wird der restliche Teer bis auf 0,02—0,03 g/l entfernt. Mehrere derartige Filter haben sich im Ruhrgebiet sehr gut bewährt.

Durch eine derartige Vorbehandlung des Wassers werden die Schmutzstoffe zurückgehalten. Nur die im Wasser gelösten Öle gehen durch die Klärbecken oder Filter hindurch und können allein durch Lösungsmittel ausgewaschen werden. Auf Grund eines Vorschlages von Koppers²⁾ wird von der Emschergerossenschaft daher eine Auswaschung mit Waschbenzol durchgeführt. Zu diesem Zweck

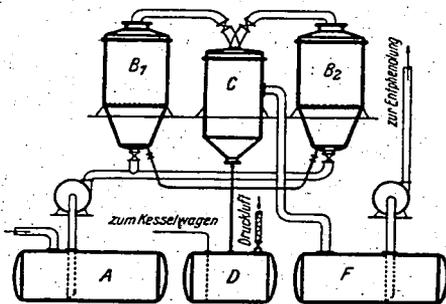


Abb. 2. Vollständige Entteerungsanlage für Rohwasser.

- A Vorratsbehälter für Rohwasser.
- B₁, B₂ Teerwäscher System König.
- C Nachreinigung mit Koks.
- D Vorratsbehälter für den zurückgehaltenen Teer.
- F Vorratsbehälter für das entteerte Rohwasser.

¹⁾ E. Gösmeier-Kres, Brennstoffchem. 17 (1936), S. 466.

²⁾ DRPP. 576427.

läßt man durch einen Vorwäscher einen Teilstrom des Waschbenzols mit dem Wasser hindurchgehen und reinigt dieses Benzol in einer kleinen Destillationsanlage. Auf diese Weise ist es möglich, das umlaufende Waschbenzol so aufzufrischen, daß der Betrieb der Entphenolungsanlage ohne Unterbrechung geführt wird und die Absorptions- bzw. Adsorptionsmittel nur noch in geringem Maße verunreinigt werden.

Schwieriger liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Abwasservorreinigung bei Wässern von Krack-, Hydrier- und Ölraffinationsanlagen, d. h. Sammelwässern aus verschiedenen Stellen der Ölaufbereitung. Diese zeigen häufige Schwankungen hinsichtlich der Menge und ihrer Zusammensetzung. Meist müssen mit den Phenolen andere, den Vorfluter schädigende Stoffe, wie Schwefelwasserstoff, Sulfide usw., beseitigt werden. In diesen Fällen wird die Vorreinigung getrennt in eine Belüftung oder Begasung mit Rauchgasen und erst anschließend werden die vorhandenen festen oder öligen Bestandteile entfernt.

3. Verfahren mit Rückgewinnung der Phenole.

a) Benzolverfahren¹⁾ (Pott-Hilgenstock-Verfahren).

Das Verfahren von Pott-Hilgenstock beruht darauf, daß phenolhaltiges Abwasser mit Benzol im Verhältnis 2:1 durchmischt wird, worauf die im Benzol gelösten Phenole entweder mit Natronlauge ausgewaschen oder durch Destillation vom Lösungsmittel abgetrennt werden. In jedem Fall ist zunächst die Einpassung des Verfahrens in die bestehenden Betriebseinrichtungen der Nebenproduktengewinnung zu prüfen. Insbesondere muß es vermieden werden, daß an Stelle der Phenole merkliche Mengen von Benzol in das Wasser eingebracht werden, die die gleiche toxische Wirkung haben würden. Ferner muß aus Gründen der Wirtschaftlichkeit die Möglichkeit bestehen, etwa mitgenommene Benzolanteile wiederzugewinnen. Aus diesen Gründen ist es am günstigsten, wenn das rohe Ammoniakwasser bereits vor der Zuführung zum Ammoniakabtreiber ausgewaschen wird²⁾. Das gelöst oder suspendiert mitgerissene Benzol wird im Abtreiber zusammen mit dem Ammoniak ausgetrieben. Bei der Sulfatherstellung gelangt es daraufhin mit den Sättigerdämpfen in das Gas zurück und wird in den Benzolwäschern wieder mit ausgewaschen. Ferner werden durch das Benzol neben den Phenolen auch sonstige restliche suspendierte oder gelöste Teerbestandteile aufgenommen, die anderenfalls zum überwiegenden Teil mit in den Sättiger und als Verunreinigung in das Salz gelangen. Ebenso ist es möglich, den restlichen Phenolgehalt des entphenolten Wassers durch Behandeln desselben mit einer höhersiedenden Öl-

¹⁾ Vgl. DRPP. 370151, 375309, 397466, 399676, 418623, 436522.

²⁾ Semet Solvay Co., APP. 1823364, 1963516, 1989177.

fraktion auszuwaschen¹⁾. Das aus entphenoltem Wasser hergestellte Ammonsulfat ist daher heller, lockerer und besser kristallisiert als sonst. Wenn auf konzentriertes Ammoniakwasser gearbeitet wird, sammelt sich das Phenol in einem zweckmäßig zwischen dem Kühler und den Lagerkesseln eingeschalteten Zwischenbehälter auf dem Wasser an und läßt sich ohne Schwierigkeit abziehen. Ferner ist es zweckmäßig, die anfallenden Wässer je nach ihrem Phenolgehalt in zwei Gruppen zu trennen, da die Kondensate wohl wenig Schwefelwasserstoff und Ammoniak, dagegen viel Phenole enthalten, während bei den Waschwässern dieses Verhältnis zuweilen gegenteilig ist.

So verteilte sich beispielsweise der Phenolgehalt auf die einzelnen Wässer auf einer Kokerei, bei dem das indirekte Ammoniakverfahren zur Anwendung gelangt, wie folgt²⁾ (vgl. Abb. 3):

Das Gesamtwasser enthält $130 \text{ m}^3 \cdot 3,6 \text{ kg/m}^3 = 465 \text{ kg}$ Phenole in 24 h;

das Kondensat enthält $60 \text{ m}^3 \cdot 4,30 \text{ kg/m}^3 = 260 \text{ kg}$ Phenole in 24 h;
in der Benzolfabrik fallen in den Kondensaten 30 kg Phenole/24h an.

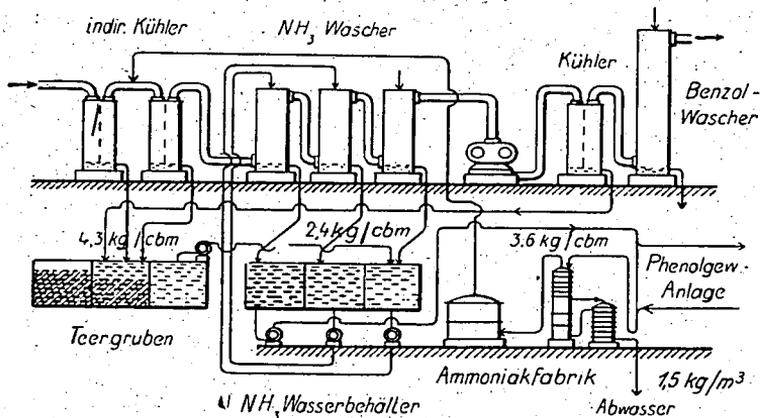


Abb. 3. Verteilung der Phenole auf die einzelnen Wässer einer Kokerei bei Anwendung des indirekten Ammoniakverfahrens.

Sämtliche Kondensate liefern daher $260 + 30 = 290 \text{ kg}$; demnach stammen aus dem Waschwasser $465 - 290 = 175 \text{ kg}$. Ein weiterer Teil der Phenole wird im Ammoniakabtreiber ausgetrieben, geht durch den Sättigerbetrieb hindurch und gelangt in das Rohgas zurück, wird hierbei niedergeschlagen und befindet sich so in einem Kreislauf. Dieser Teil beträgt als Erfahrungswert rund 10%, d. s. rund 45 kg. Unter

¹⁾ H. Koppers A.-G., DRPP. 567 895, 568 316.

²⁾ H. Wiegmann, Brennstoffchem. 11 (1930), S. 285.

Annahme einer Auswaschung von 90% werden also $(465-45) \cdot 0,9 =$ rund 380 kg aus dem Wasser ausgewaschen. In das Abwasser gelangen $465-45 \text{ kg} =$ rund 420 kg, dazu kommen im Kühlwasser 80 kg und in den Waschlaugen 20 kg Phenole, zusammen 520 kg. Bei einer Auswaschung von 380 kg ergibt sich ein Rest von 140 kg, der im Abwasser verbleibt. Wenn in diesem Fall allein das Kondensat der indirekt wirkenden Kühler, behandelt würde, ergäbe dies nur eine Auswaschung von $0,9 \cdot 290 = 260 \text{ kg}$. In diesem Fall wird also zweckmäßig die Phenolgewinnungsanlage vor dem Ammoniakabtreiber eingeschaltet und das gesamte Wasser behandelt.

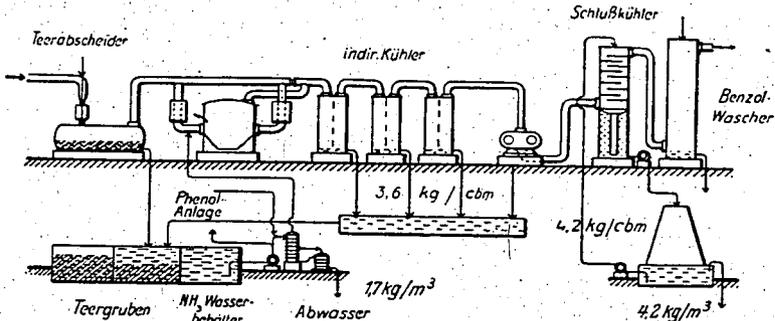


Abb. 4. Verteilung der Phenole auf die einzelnen Wässer einer Kokerei bei Anwendung des direkten Ammoniakverfahrens.

In einer anderen Kokerei, die ebenfalls nach dem indirekten Verfahren arbeitete, waren die Verhältnisse wesentlich andere. Das Gesamtwasser enthält $150 \text{ m}^3 \cdot 2,8 \text{ kg/m}^3 = 420 \text{ kg}$ Phenole/24 h, das Kondensat allein $90 \text{ m}^3 \cdot 4,1 \text{ kg/m}^3 = 369 \text{ kg}$ Phenole. Das Kondensat der Benzolfabrik ergibt 11 kg, zusammen sind dies 380 kg. Demnach stammen aus dem Waschwasser nur $420 - 380 = 40 \text{ kg}$ Phenole. Auszubehuten sind 90% von $420 - 40 = 340 \text{ kg}$. Ins Abwasser gelangen mit dem Ammoniakwasser $420 - 10\% = 380 \text{ kg} +$ Kühlwasser der Benzolfabrik $= 40 \text{ kg} +$ Phenole der Waschlüssigkeiten $= 10 \text{ kg}$, insgesamt 430 kg. Ausgewaschen werden 340 kg, der Unterschied beträgt 90 kg; die ins Abwasser gehen. Die Behandlung des Kondensats allein würde 90% von $380 - 10\% = 308 \text{ kg}$ bringen. Bei einer 90proz. Entphenolung des gesamten Wassers würden 340 kg gewonnen werden, d. h. schon durch die Aufarbeitung des Kondensates würden rund 90% der überhaupt durch das Verfahren erfaßbaren Phenole entfernt. In diesem Fall erscheint es zweckmäßig, nur das Kondensat der indirekten Kühler und nicht das Gesamtwasser der Entphenolungsanlage zuzuführen.

Etwas andersartig sind die Verhältnisse bei der Ammoniakauswaschung nach dem direkten Verfahren von Dr. C. Otto & Co. (vgl. Abb. 4), bei denen eine Entphenolung weniger wirtschaftlich ist. Die

in den indirekten Kühlern anfallenden Wassermengen sind nur sehr gering. Ebenso ist zwar das zumeist im Umlauf gehaltene Kühlwasser hoch mit Phenolen angereichert, es liefert aber sehr wechselnde Mengen Überlaufwasser, so daß dessen Aufarbeitung erhebliche Schwierigkeiten bereiten würde. Ferner ist die Anwendung von Benzol ausgeschlossen, wenn nicht eine besondere Anlage zur Wiedergewinnung des im Wasser gelöst gebliebenen Benzols dahintergeschaltet wird¹⁾.

Einen eingehenden Überblick über die Gesamtanordnung des Benzolwaschverfahrens²⁾, wie es auf der Zeche Mathias Stinnes I/II seit 1926 in Betrieb ist, zeigt Abb. 5, wobei die Trennung der Phenole vom Benzol durch Destillation vorgenommen wird.

Es sind zwei Wascher, ein niedriger *b* und ein hoher *f* vorgesehen, von denen der erste zur Voreinreinigung des Wassers, also zur Entfernung von Teeranteilen dient. Um zu verhindern, daß schon hier Phenole aus dem Wasser herausgelöst werden, wird das Benzol nicht kontinuierlich erneuert. In dem Wascher befindet sich vielmehr eine ruhende Benzolschicht, die vom Rohwasser auf seinem Weg vom Hoch-

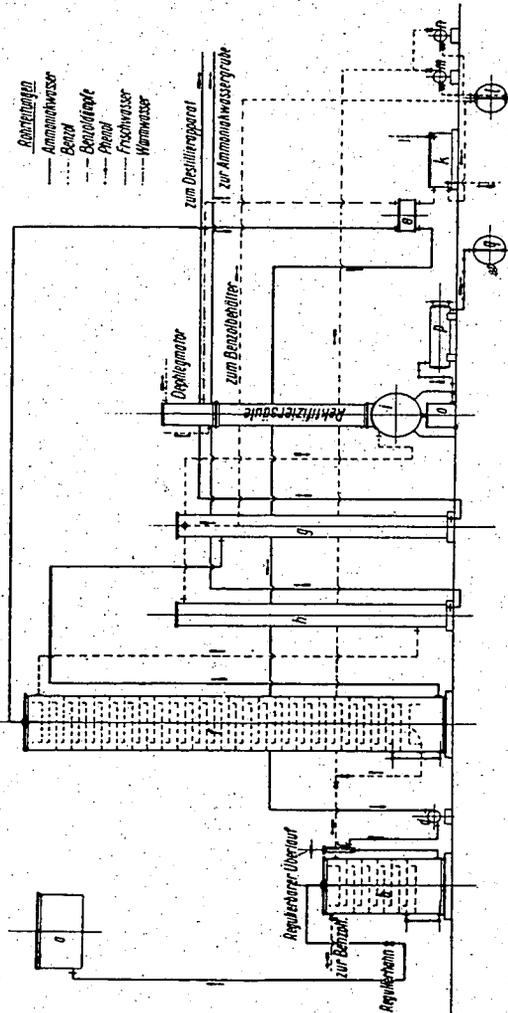


Abb. 5. Schematische Darstellung der Gesamtanordnung des Benzolwaschverfahrens (mit Trennung des Benzol-Phenol-gemisches durch Destillation).

¹⁾ H. Wiegmann, Glückauf 64 (1928), S. 397, 605.

²⁾ P. Hoening, Ztschft. angew. Chem. 42 (1929), S. 325.

behälter *a* durchdrungen wird. Aus dem gleichen Grund ist dieser Wascher verhältnismäßig klein. Tatsächlich stellt sich hier auch sehr bald ein Gleichgewichtszustand ein. Das entteerte Ammoniakwasser verläßt den Vorwascher durch einen regulierbaren Überlauf *c*, der es gestattet, die Höhe der Benzolschicht nach Belieben zu verändern und auch das Benzol nach Anreicherung mit Teerstoffen ganz aus dem Wascher zu drücken, um es zwecks Regenerierung durch Destillation der Benzolfabrik zuzuführen. Das Wasser fließt einer Pumpe *d* zu, die es durch einen Erhitzer *e* auf den eigentlichen Phenolwascher *f* führt. In dem Erhitzer wird das Wasser auf 50—65° vorgewärmt. Dieser Temperaturbereich hat sich als der günstigste für die Waschwirkung erwiesen. Die Erwärmung kann durch Dampf, gegebenenfalls Abdampf erfolgen. Zweckmäßig kann sie auch, wie die Abbildung vorsieht, durch Wärmeaustausch mit den heißen Benzoldämpfen der Destillation bewirkt werden. Im Phenolwascher wird dem Wasser kontinuierlich Benzol von unten entgegengeführt. Das entphenolte Wasser verläßt den Wascher unten und passiert, bevor es zur weiteren Verarbeitung in die Ammoniakfabrik gelangt, einen Benzolscheider *g* zur Trennung von etwa mitgerissenen Benzolanteilen. Das mit Phenol angereicherte Benzol tritt oben aus und läuft mit Gefälle durch einen Wasserabscheider *h* in die kontinuierlich betriebene Destillierblase *i*, die mit indirektem Dampf betrieben wird. Eine hohe Dephlegmierkolonne mit Rückflußkühler bewirkt eine weitgehende Trennung von den Phenolen. Die Benzoldämpfe passieren den Wärmeaustauscher und werden in einem Wasserkühler *k* vollends verdichtet. Das Kondensat läuft in den Benzolbehälter *l*, aus dem es die Pumpe *m* wieder in den Kreislauf führt. Der Blasenrückstand, das Rohphenol, fließt kontinuierlich von der Blase durch einen Kühler *o* in die Vorlage *p* und weiter in den Lagerbehälter *q*. Natürlich können auch statt eines hohen Waschers zwei niedrige vorgesehen werden, die dann im Gegenstrom betrieben werden. Auf »Mathias Stinnes« ist, da hier nicht genügend Höhe zur Verfügung stand, noch nachträglich ein zweiter Wascher eingebaut worden. Sie haben eine Gesamthöhe von je 6 m und eine Washöhe von 4 m. Der Durchmesser beträgt 0,90 m. Charakteristisch für diese Anlage ist der Ausbau der Wascher. Wie die Abbildung erkennen läßt, sind eine Anzahl Böden vorgesehen, die aber nicht den ganzen Querschnitt ausfüllen, sondern, gegeneinander versetzt, segmentartige Abschnitte haben. An dieser Seite ist ein Staurand angebracht. Die Böden sind siebartig durchlocht. Zahl und Weite der Löcher sind so gewählt, daß das von oben auftreffende Wasser nicht sofort durchfällt, sondern sich bis zu einer gewissen Höhe staut und dann, in eine entsprechende Zahl dünner Strahlen aufgeteilt, auf den nächsten Boden durchrieselt. Hier wiederholt sich der gleiche Vorgang und so fort bis zum letzten Boden. Das unten eintretende Benzol nimmt seinen Weg um die Böden herum. Das Wasser rieselt also jedesmal durch eine

fließende Benzolschicht, die sich zwischen zwei Böden befindet, hindurch. Diese Anordnung nach einem Vorschlag von Kelting hat sich, wie gezeigt werden wird, sehr gut bewährt. Die Befürchtung, daß bei geringer Belastung das Wasser direkt in einem Strahl durchfallen würde, während es bei stärkerer Wasseraufgabe über den Staurand überfließen würde, trifft nicht zu. Im vorliegenden Fall kann die Belastung zwischen 75 und 200 m³ in 24 h verändert werden. Es verschiebt sich dabei, wie nachstehende Aufstellung zeigt, nur die Stauhöhe auf den einzelnen Böden:

Wassermenge in 24 h	Mittlere Stauhöhe
etwa 75 m ³	11 mm
» 100 »	16 »
» 125 »	19 »
» 150 »	24 »
» 175 »	31 »
» 200 »	39 »

Erwähnenswert ist ferner die Konstruktion der Blase. Koppers hat hier drei Etagen vorgesehen. Auf jedem der Böden sind Dampfschlangen angeordnet. Das phenolhaltige Benzol tritt oben ein und fließt von Boden zu Boden, immer mehr mit Phenol angereichert, bis das Phenolöl unten die Blase verläßt. Es enthält dann 65—76% Phenole. Zugemischt sind noch gewisse Mengen hochsiedender Benzolanteile und ein Rest von Teerölen, ferner 4—5% Pyridine.

Um Benzolverluste mit den Entlüftungsgasen zu verhindern, sind sämtliche Entlüftungsleitungen an eine Sammelleitung angeschlossen, die mit starkem Gefälle die Entlüftungsgase bzw. -kondensate einem direkten Wasserkühler zuführt. Direkte Kühlung verbietet sich wegen der wenn auch geringen Löslichkeit des Benzols im Kühlwasser. In einem angeschlossenen Scheidebehälter erfolgt die Trennung der Benzol- und Wasserkondensate.

Abb. 6 zeigt eine Anlage, in welcher die Trennung der Phenole von dem Benzol durch Alkalibehandlung erfolgt. An Stelle der Blase sind zwei Laugenwäscher *h* und *i* vorgesehen. Diese sind hintereinander angeordnet und besitzen je ein Rührwerk. Das Benzol tritt, nachdem es die Teer- und Phenolwäscher passiert hat, in den ersten Laugenwäscher unten ein, wird hier durch das Rührwerk innig mit der Lauge gemischt, verläßt den Wascher oben und durchströmt in gleicher Weise den zweiten Wascher. Beide Wascher sind bis zu einer bestimmten Höhe mit Lauge gefüllt, die nur zeitweise erneuert wird. Ist die Lauge im ersten Wascher mit Phenolen gesättigt, so wird dieser vorübergehend ausgeschaltet und die Lösung in den Behälter *p* abgelassen. Während dieser kurzen Außerbetriebnahme ist der zweite Wascher, der noch genügend frische Lauge enthält, imstande, allein das Waschbenzol genügend zu entphenolen.

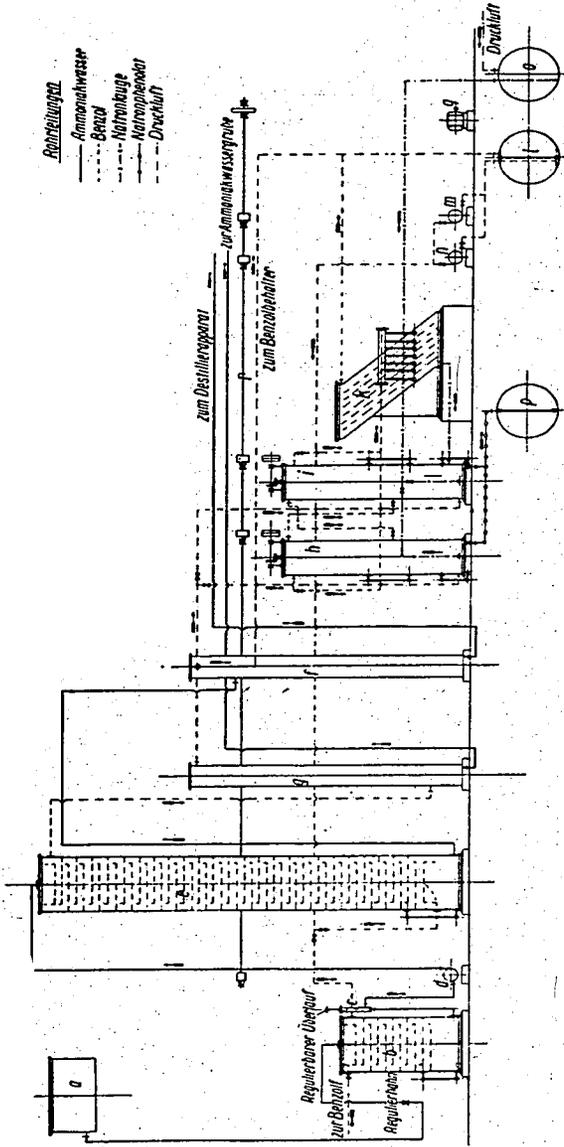


Abb. 6. Schematische Darstellung der Gesamtanordnung des Benzolwäscheverfahrens (mit Laugenwäsche).

Nach frischer Füllung des Waschers mit Lauge wird dieser jetzt als zweiter betrieben. Das phenolfreie Benzol durchströmt zum Schluß noch einen Laugenscheider *k*.

Die Laugenwäsche nach Art der Wasserentphenolung kontinuierlich zu betreiben, also in einem Wascher vorzunehmen, dem ständig von unten das zu entphenolende Benzol und von oben frische Lauge zugeführt wurde, während phenolfreies Benzol den Wascher oben und gesättigte Lauge ihn unten verließen, war im Betriebe nicht einwandfrei möglich. Die Schwierigkeiten rührten einmal daher, daß die gesättigte Natriumphenolatlösung spezifisch leichter ist als frische Lauge. Die unten austretende Lauge ist also nicht am stärksten mit Phenolen angereichert, da sich schwerere frische Lauge hier zumischt. Es zeigte sich immer wieder, daß Lauge, die einem höher angebrachten Zapfhahn entnommen war, phenolreicher war als die im unteren Teil des Waschers befindliche. Außerdem wird die stetige Arbeitsweise dadurch erschwert, daß es fast unmöglich ist, wenig-

stens ohne ständige Nachstellung so geringe Mengen der recht viskosen, frischen Lauge, wie erforderlich, dem Apparat gleichmäßig zuzuführen. Diese Menge beträgt nur einige Liter stündlich. Entsprechend verdünnte

Lauge anzuwenden verbietet sich, da aus wirtschaftlichen Gründen auf in möglichst konzentriertes Endprodukt hingearbeitet werden muß. Diese Arbeitsweise bietet jedenfalls der vielleicht eleganter erscheinenden stetig betriebenen gegenüber den Vorteil, daß bei geringerer Wartung der gesamte Vorgang vollständiger beherrscht werden kann.

Von den in großer Zahl vorliegenden Betriebs- und Versuchsergebnissen können hier nur die charakteristischsten wiedergegeben werden, die also für die Beurteilung der Verfahren erforderlich sind.

Zunächst ist auf das Destillationsverfahren einzugehen. Der Phenolgehalt des Rohwassers schwankt in dem gewählten Beispiel zwischen 2,5 und 4,5 g/l. Als Waschflüssigkeit für die Entphenolung hat sich ein Rohbenzol mit den Siedegrenzen zwischen 85 und 120° als zweckmäßig erwiesen. Nach unten ist eine Grenze gezogen durch die Verdunstbarkeit namentlich bei höherer Wassertemperatur, nach oben durch das Erfordernis einer scharfen Trennung von den Phenolen durch die Destillation. Auch neigen hochsiedende Benzole eher zur Emulsionsbildung mit dem Wasser, und es besteht die Gefahr, daß Anteile hochsiedender Benzole, die mit dem Wasser auf den Abtreiber gelangen, hier nicht mit ausgetrieben werden, sondern ins Abwasser gelangen. Schließlich ist der Dampfverbrauch um so höher, je höher die Siedegrenzen liegen. Übrigens stellt sich das Benzol im Laufe der Zeit von selbst auf eine mittlere Zusammensetzung ein. Die niedrigst siedenden Anteile treten in die Entlüftungsgase über und werden hier wiedergewonnen, gelangen also aus dem Kreislauf, die höchst siedenden Anteile verbleiben in der Blase, also im Rohphenolöl. Für die Teerwäscher dagegen empfiehlt sich ein höher siedendes Benzol, dessen Lösungsvermögen für teerige Stoffe größer ist. Der Dampfverbrauch spielt hier keine Rolle, da eine Destillation zwecks Regeneration nur gelegentlich in Frage kommt.

Wie bereits berichtet, kann die Anlage innerhalb recht weiter Grenzen belastet werden, ohne daß sich der Wascheffekt wesentlich verändert. Dieser ist vielmehr in erster Linie abhängig von der prozentualen Menge des Waschbenzols, der Temperatur des Wassers und dem Grad, bis zu welchem das angereicherte Benzol von den Phenolen befreit wird. Den Einfluß der Benzolmenge zeigen folgende Zahlen:

Waschbenzol	Wascheffekt
25%	57%
30%	62%
35%	66%
45%	74%
50%	78%

Der Wascheffekt steigt bei Anwendung größerer Benzolmengen noch wesentlich. Doch kommen beim Destillationsverfahren größere Benzolmengen mit Rücksicht auf den Dampfverbrauch und die Leistung der Blase nicht in Frage.

Die Abhängigkeit des Wascherfolges von der Wassertemperatur veranschaulichen folgende Zahlen:

Temperatur des Rohwassers	Wascherfolg
20°	58%
35°	66%
50°	72%
65°	73%

Weitere Versuche dienten zur Feststellung, welchen Einfluß die Art der Füllung des Waschturmes auf den Wirkungsgrad hat. Zu dem Zweck wurde ein Waschturm von insgesamt 6 m Höhe, davon 4 m Nutzhöhe, in verschiedener Weise betrieben, und zwar einmal ohne jede Füllung. Wasser und Benzol wurden also durch Verteilungsspinnen im leeren Waschturm einander entgegengeführt. Weiterhin wurde der Wascher mit Koksstücken (Breckkoks II) beschickt, sodann mit Raschigringen verschiedener Größe und schließlich wurde die Wirkung der oben beschriebenen Siebböden hiermit verglichen. Das Ergebnis zeigt die nachstehende Zusammenstellung:

Art der Füllung	Wascheffekt
Keine	55%
Breckkoks II	60%
60 mm Raschigringe	70%
25 mm »	73%
Siebböden	73%

Die schlechte Wirkung der Koksstücke erklärt sich daher, daß dessen Poren zu eng sind, um die Verteilung zu begünstigen. Sie wirken daher mehr oder weniger nur wie dichte Steine gleicher Größe. Bemerkenswert ist jedenfalls die gute Wirkung der Siebböden, die dann auch weiterhin beibehalten wurden.

Die Zahlen zeigen also, daß das Ziel, Erhöhung der Waschwirkung, einmal erreicht werden kann durch Vermehrung der Waschbenzolmenge und zweitens durch Steigerung der Wassertemperatur. Der erste Weg bedingt einen erhöhten Dampfverbrauch zur Destillation, der zweite Weg kostet nichts, solange in den heißen Benzoldämpfen genügend Wärme zur Verfügung steht. Dieser Weg ist daher der gangbarere.

Die Arbeitsweise und die Betriebsergebnisse, wie sie sich im Laufe der Zeit beim Destillationsverfahren ergeben haben, sind folgende: Der normale Rohwasserdurchsatz beträgt etwa 120 m³ in 24 h, die Menge des Waschbenzols rund 30% = 36 m³. Die Temperatur des Wassers ist 62—65°. Die verfügbare Wärmemenge reicht gerade zu dieser Vorwärmung aus. Bei einer Dampftemperatur hinter dem Dephlegmator von etwa 92° enthält das Benzol noch 0,05—0,07% Phenole. Es reichert sich auf 1—1,2% an. Von den Gesamtphenolen werden (in zwei Türmen)

rund 75% ausgewaschen. Das Rohphenolöl hat im Mittel etwa folgende Zusammensetzung:

Phenole	68—70%
Basen	4—5 %
Benzolreste	13—15%
Teerbestandteile	10—12%

Dem Destillationsverfahren gegenüber hat das Laugenverfahren¹⁾ verschiedene Vorzüge. Die gesamten Dampfkosten kommen in Fortfall. Der Dampf, der erforderlich ist, um von Zeit zu Zeit das Waschbenzol von teerigen Verunreinigungen durch Destillation zu befreien, spielt keine Rolle. Allerdings versiegt damit auch die Quelle zur Vorwärmung des Wassers, doch kann hierauf verzichtet werden, da ja ohne erhebliche Kosten die Menge des Waschbenzols bis zur Grenze der Belastungsmöglichkeit der Wäscher beliebig gesteigert werden kann. Auf diese Weise kann sogar trotz Wegfalls der Vorwärmung der Wascheffekt noch ganz erheblich erhöht werden. Beispielsweise können 90% und mehr der Phenole aus dem Wasser ausgewaschen werden. Ferner können höhersiedende Öle, auch Öle mit einem Dichteverhältnis über 1, wenn nur der Unterschied der Dichteverhältnisse eine Scheidung vom Wasser ermöglicht, zur Anwendung kommen. Mit diesen Ölen läßt sich anscheinend noch ein höherer Wascheffekt erzielen. Natürlich setzen sie eine umgekehrte Führung von Öl und Wasser und eine entsprechende Umgestaltung der Wäscher voraus. Bei Verwendung einer 33proz. Lauge läßt sich diese bis auf einen Gehalt von 40% Phenolen, d. h. fast bis zur Sättigung anreichern. Diese Phenolatlauge hat etwa folgende Zusammensetzung:

Phenole	40%
Gesamtalkali	18%
davon nicht an Phenole gebunden etwa 2%	
Basen	0,1%
Teeröle	0,2%

Um die Lauge vollständig abzusättigen, haben H. Wiegmann und O. Röhl²⁾ vorgeschlagen, laufend etwa 10—15% des mit Phenol beladenen Rohöls abzuzweigen, durch Destillation die Rohphenole abzutrennen und diese der Lauge noch zuzugeben.

Eine vollständigere Auswaschung der Phenole bringt aber noch weitere Vorteile: Von den Phenolen ist die Karbolsäure am wertvollsten, sie wird aber, da sie am wasserlöslichsten ist, erst in letzter Linie durch das Benzol ausgewaschen. Je quantitativer also die Phenole extrahiert

¹⁾ Das Laugeverfahren wird zweckmäßig gewählt, wenn die Phenolatlauge in der Nähe der Gewinnung in einer Teerverwertungsanlage aufgearbeitet werden kann, das Destillationsverfahren dann, wenn das Rohphenol zur Weiterverarbeitung auf größere Entfernungen verschickt werden muß.

²⁾ DRP. 551338.

werden, um so karbolsäurereicher und daher wertvoller sind die gewonnenen Phenole und um so ärmer an Karbolsäure die Restphenole, die ins Abwasser gelangen. Auch dieser Umstand ist von Bedeutung, da die Karbolsäure von den Phenolen eine sehr starke Giftwirkung aufweist.

Folgende Analysen dienen als Belege:

Zusammensetzung der

Phenole im Rohwasser	ausgewaschenen Phenole bei	
	75 proz.	90 proz.
	Auswaschung	
Karbolsäure	36,91%	20,61% 30,99%
o-Kresol	23,30%	39,24% 24,36%
m-Kresol	12,74%	8,51% 11,77%
p-Kresol	17,03%	16,57% 17,67%
Höhere Phenole	10,02%	11,38% 10,14%
Phenolpech	—	3,69% 5,07%

Auch die nachstehenden Analysen zeigen, daß die höhersiedenden Phenole zuerst und die Karbolsäure erst zuletzt ausgewaschen wird, so daß sich diese also in den Restphenolen ganz erheblich anreichert:

Phenole im

	Rohwasser (3,22 g/l)	entphenolten Wasser (Wascheffekt 74,5%)
	Karbolsäure	33,63%
o-Kresol	21,80%	15,00%
m-Kresol	9,21%	—
p-Kresol	20,14%	9,29%
Höhere Phenole	15,22%	—

Eine Entphenolungsanlage von 300 m³ Ammoniakwasser je 24 h nach dem Lauge-Waschverfahren mit Benzol wurde für die Kokerei Mathias Stinnes III/IV in Gladbeck-Brauck im Jahre 1933 von der Firma H. Koppers G. m. b. H. errichtet. Das Rohwasser wird zunächst in einem vorgeschalteten Klärbecken von Teer und sonstigen Verunreinigungen befreit, daraufhin etwas vorgewärmt und in einem Feldwäscher mit Benzol ausgewaschen. Die Lösung der Phenole im Waschbenzol wird in einem dreistufigen Laugewäscher mit Natronlauge behandelt und in den Betrieb zurückgeleitet. Die Absättigung der Lauge erfolgt zu etwa 90%. Zwei mit verschiedener Belastung auf dieser Anlage über längere Zeit durchgeführte Betriebsversuche hatten folgendes Ergebnis:

Ammoniakwasserdurchsatz	m ³ /24 h	242	341
Phenolgehalt des Rohwassers	g/l	1,34	2,1
Phenolgehalt des gereinigten Wassers	g/l	0,13	0,2
Phenolauswaschung	%	90,2	90,4
Benzolgehalt des entphenolten Wassers	g/l	0,66	0,46

Das im Kreislauf verwendete Waschbenzol unterliegt infolge einer Aufnahme von Teertröpfchen und sonstiger Verunreinigungen einer allmählichen Verschmutzung. Seine Regenerierung erfolgt nicht wie sonst üblich durch Aufarbeitung in der Benzolfabrik, sondern in einem bei der Entphenolung getrennt aufgestellten Nachverdampfer, dem auch die Emulsionen von Benzol und Wasser bzw. von Benzol und Natronlauge zugeführt werden. Für die Kosten des Verfahrens hat P. Hoening (s. o.) folgende Angaben gemacht:

Den Berechnungen zugrunde gelegt ist ein täglicher Durchsatz von 125 m³ Rohwasser mit 3,5 g Phenolen je Liter. Die Menge des Waschbenzols beträgt beim Destillationsverfahren 30% und der Wascheffekt 75%. Beim Laugenverfahren sollen 60% Benzol angewandt werden, entsprechend einem Wascheffekt von 83%. Für Wartung ist in beiden Fällen ein Schichtlohn täglich eingesetzt, da der Benzolwärter die Anlage nebenher mit überwachen kann. Als Anlagekapital sind hier wie dort 60000 RM. angenommen. Die Aufstellungen beziehen sich auf einen Monat.

Eingesetzte Preise:

Rohbenzol (100 kg)	30,— RM.
Lauge (100 kg)	3,90 » ¹⁾
Dampf (1 t)	2,47 »
Strom (100 kW)	4,50 »
Löhne (1 Schicht)	10,— »
Zinsen	8%

Ausgaben:

Benzolverlust:	Destillationsverfahren	Laugenverfahren
im Wasser, 1875 kg	562,50 RM.	562,50 RM.
im Rohphenolöl, 14%	592,20 »	—
Lauge	—	575,25 »
Dampf (0,3 t/m ³ Benzol), 337 t	832,40 »	—
Strom	81,— »	90,— »
Löhne	300,— »	300,— »
Zinsen	400,— »	400,— »
	<hr/>	<hr/>
	2768,10 RM.	1927,75 RM.
Anfall an Phenolen (100proz.)	9860 kg	10910 kg
Unkosten je 100 kg Phenole	28,07 RM.	17,67 RM.

Das Laugenverfahren ist also auch vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet überlegen. Selbst wenn beim Destillationsverfahren der Benzolverlust im Rohphenolöl in Fortfall käme, dieser also mit vergütet würde, was aber bis jetzt nicht der Fall ist, würden die Unkosten je

¹⁾ Die Hälfte des Preises für frische Lauge. Die Kosten der Laugenregeneration, und diese kommen ja nur in Frage, betragen im Höchstfall so viel.

100 kg Phenole noch 22,17 RM. betragen, also immer noch erheblich höher sein. Hinzu tritt aber weiter noch zugunsten des Laugenverfahrens der Umstand, daß diese Phenole wertvoller sind, also einen höheren Preis erzielen. Auch aus dem Grund erscheint das Laugenverfahren allgemeingültig als das Gegebene und Natürliche, weil bei der Aufarbeitung des Rohphenolöls der Weg zu den Phenolen über die Lauge führt.

Neben den Phenolen enthalten diese Abwässer noch Pyridin. Ein Teil von ihnen wird gleichzeitig mit den ersteren ausgewaschen. Auf »Mathias Stinnes« sind dies ungefähr 5—7% der gewonnenen Phenole. Beim Destillationsverfahren bleiben diese Basen im Rohphenolöl und werden mit ihm abgegeben, ohne daß sie mit bewertet würden. Beim Arbeiten mit Lauge verbleiben sie in der Waschflüssigkeit, sie erhöhen deren Waschwirkung¹⁾ und können gelegentlich der Regeneration durch eine Säurewäsche leicht gewonnen werden. Zur Zeit spielt diese Frage keine Rolle, da es an Verwendungsmöglichkeiten für größere Pyridinmengen fehlt. Es ist aber möglich, daß hierin bald ein Wandel eintritt. In diesem Fall würde auch dieser Punkt für das Laugenverfahren sprechen. Ebenso wird durch Zusatz von Chinolin zum Benzol der Verteilungskoeffizient des Phenols mehr als verdreißigfacht. Einer Anwendung dieses Verfahrens stehen jedoch die Lösungsmittelverluste infolge der Wasserlöslichkeit des Chinolins entgegen.

Im Verlauf der letzten Jahre wurden an die Reinheit der Phenolatlauge immer gesteigerte Anforderungen gestellt. Für die Herstellung einwandfreier Reinprodukte aus den Phenolatlauge verlangte man als unerlässlich, daß sie frei von Schmutzstoffen, teerigen und harzbildenden Stoffen sowie von Schwefel, dabei aber möglichst mit Phenol angereichert sein sollten. Die letzte Forderung ist in gewissem Sinne von den beiden anderen abhängig, denn die Anreicherung der Lauge gelingt desto besser, je weniger Schmutzstoffe und je weniger Schwefel, Kohlendioxyd und ähnliche ätznatronverbrauchende Stoffe ihr zugeführt werden. Diese Forderung wurde bei sorgfältigem Betrieb von selbst erfüllt, wenn es gelang, den beiden übrigen zu genügen.

Die Entschwefelung der Lauge macht zunächst erhebliche Schwierigkeiten. Zwar nimmt das Benzol aus dem Ammoniakwasser nur einen Bruchteil der darin enthaltenen Schwefelverbindungen auf, aber der Schwefelanteil in der Lauge wird dann erheblich steigen, wenn in demselben Zeitabschnitt auch nur wenig Phenol ausgewaschen werden kann. Überraschend war, daß sich gewisse Schwefelverbindungen des Wassers im Waschbenzol umsetzen, besonders wenn dieses längere Zeit in völliger Ruhe stehen kann²⁾. Der Schwefelwasserstoff z. B. verschwindet als solcher vollständig.

¹⁾ DRP. 436522.

²⁾ Gewerkschaft Mathias Stinnes, DRP. 509154.

Eine praktische Lösung der Entschwefelung fand man aber erst, nachdem man erkannt hatte, daß die Phenole beim Durchleiten des phenol- und schwefelhaltigen Benzols durch die stärkeren Säuren H_2S und CO_2 wieder aus der Lauge verdrängt werden oder daß der Schwefelwasserstoff durch Absorptionsmittel entfernt werden kann¹⁾. Die erste praktische Ausführung erhielt dieser Gedanke durch die Firma Walter Feld, die den untersten Teil eines mehrstufigen Laugenwäschers als Entschwefelungskammer ausbildete. Bei den Versuchen, hierzu zeigt sich, daß durch die mehrstufige Auswaschung der Phenole aus dem Umlaufbenzol in gewissem Grade eine fraktionierte Gewinnung von Lauge mit überwiegend Phenol- oder Kresolgehalt hergestellt werden konnte. Diese Art der Entschwefelung ist später auch mehrstufig und in einem besonderen Wäscher vorgenommen worden, je nachdem, welche Bedeutung der Schwefelgehalt des Wassers auf den einzelnen Anlagen hatte, und erfordert einen geringen Aufwand an Lauge. Es sind auch noch andere Vorschläge gemacht worden, die billigere Mittel zur Entschwefelung vorsehen. Aber in diesen Fällen wird der Arbeitsaufwand stets höher als bei der Verwendung der Natronlauge, die ohnehin zur Bindung der Phenole eingesetzt werden muß. Die Bedienungskosten der Anlage müssen aber so gering wie möglich gehalten werden, denn schon ein Aufwand von einem Schichtlohn mehr am Tage kann den ganzen erzielbaren Überschuß wieder verschlingen.

Schließlich²⁾ läßt sich die Lauge dadurch entschwefeln, indem sie nach Erhitzen einem Klärverfahren durch Zugabe feinverteilter Stoffe unterworfen wird. Ebenso kann das Sulfid durch Zugabe von Ammoniumsulfid zerstört werden, worauf die Lauge nach Klärung von ausgeschiedenem Schwefel praktisch schwefelfrei ist.

b) Trikresylphosphatverfahren.

Das von der I. G. Farbenindustrie A.-G. entwickelte Trikresylphosphatverfahren³⁾ beruht auf dem außerordentlichen Lösungsvermögen dieses Waschmittels für Phenole. Es ist zunächst bestimmt vornehmlich für Anlagen, denen kein eigenerzeugtes Benzol zur Verfügung steht, wie in Braunkohlenschwelereien, es hat jedoch auch in Steinkohlendestillationsbetrieben Eingang gefunden.

Das hierbei verwendete Trikresylphosphat stellt eine neutrale Flüssigkeit von großer Beständigkeit dar, das in Wasser und auch in Gaswasser praktisch vollkommen unlöslich ist. Mit einem Dichteverhältnis von 1,18 (bei 20°) ist es wesentlich schwerer als Wasser, so daß es sich gut entmischt; infolge seiner hohen Siedetemperatur von 280—285° bei

¹⁾ Gewerkschaft Mathias Stinnes, DRPP. 517000, 517001.

²⁾ Conkordia Bergbau A.-G., DRP. 550763, 550764.

³⁾ I.G. Farbenindustrie A.-G., DRPP. 532291, F.P. 687275; C. Schönburg, Brennstoffchem. 12 (1931), S. 69.

10 Torr ist es auch praktisch nicht flüchtig. Ein Nachteil ist andererseits seine verhältnismäßig große Zähigkeit. Die Absorptionsfähigkeit des Trikresylphosphats für Phenole übertrifft die des Benzols um das Fünfzehn- bis Dreißigfache. So beträgt der Verteilungskoeffizient von Phenolen in wäßrigen Lösungen für

	Phenol	o-Kresol	p-Kresol	Resorcin	Phenolgemisch im Schwelwasser
in Trikresylphosphat	31	16	17	17	17
in Benzol	1	1	1	1	1

Die für das Waschmittel anzuwendende Menge beträgt somit beispielsweise für ein Gaswasser mit einem Phenolgehalt von 3% bei Benzol 30—45%, bei Trikresylphosphat dagegen nur 4—5% der Wassermenge.

Ein weiterer grundlegender Unterschied zwischen dem Benzol- und dem Trikresylphosphatverfahren beruht in der Art der Entziehung der Phenole aus dem Waschmittel. Infolge der hohen Siedetemperatur des Trikresylphosphats werden die Phenole durch Erhitzen auf 130—140° ausgetrieben, wozu eine Wasserdampfpüldestillation im Vakuum (40 Torr) dient. Es gelingt dabei nicht, die Phenole so überzutreiben, daß das Destillat bereits ein handelsübliches Produkt darstellt. Es enthält vielmehr auch neutrale Öle und geringe Mengen Trikresylphosphat. Das Rohprodukt muß daher noch mit Natronlauge ausgezogen werden. Bei den Waschmittelverlusten ist zu beachten, daß Trikresylphosphat wesentlich teurer ist als technisches Benzol.

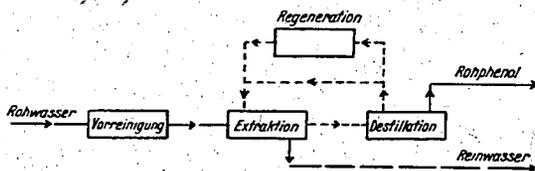


Abb. 7. Schematische Darstellung einer Entphenolungsanlage nach dem Trikresylphosphatverfahren.

Das eigentliche Entphenolungsverfahren¹⁾ (Abb. 7) besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, der Extraktion und der Regeneration. Im Gegensatz zu der anfänglich betriebenen Extraktion in Waschtürmen mit Füllkörper- oder Siebbodenfüllung arbeitet man nunmehr meist in Rührwerkswaschern. Auf diese Weise wird eine gleichmäßigere und besser zu überwachende Durchmischung der beiden Flüssigkeiten gewährleistet, die durch Durchleiten eines indifferenten Gases noch gefördert werden kann¹⁾. Dies hängt mit der Natur des Extraktionsmittels und der Tatsache zusammen, daß die im Abwasser vorhandenen Emulsionsbildner den Waschvorgang in einem Waschturm leichter

¹⁾ I.G. Farbenindustrie A.-G., DRP. 633895.

stören können als in einem mehr zwangsläufig arbeitenden Rührwerks-
wascher. Größe, Unterteilung und Umdrehungszahl des Rührwerks
sind den vorliegenden Arbeitsbedingungen anzupassen. Wie bei einer
Anzahl ähnlicher Extraktionsvorgänge kann auch im vorliegenden Fall
die Gegenwart von Gasen oder Luft für die Durchmischung und an-
schließende Entmischung der Flüssigkeiten eine wichtige Rolle spielen.
Im allgemeinen sind Gase fernzuhalten bzw. vorher aus dem zu extra-
hierenden Wasser zu entfernen. Die günstigste Temperatur für den
Extraktionsvorgang liegt zwischen 20° und 30° C.

Im allgemeinen erfolgt der Extraktionsvorgang in 2 oder 3 Stufen;
dabei wird jeder Stufe frisch regeneriertes Lösungsmittel zugeführt.
Die Einhaltung eines echten Gegenstromverfahrens, wobei also der ersten
Stufe das aus der zweiten kommende, schwächer phenolbeladene Lö-
sungsmittel zugeführt wird, ist in der Regel nicht möglich. Auch hier
spielt die Natur des Lösungsmittels und die der zu extrahierenden
Flüssigkeit eine wichtige Rolle.

Das im Extraktionsrührwerk erhaltene innige Gemisch wird in
Absatzbehältern wieder in seine Bestandteile zerlegt. Im Anschluß an
die letzte Rührstufe muß diese Trennung sehr sorgfältig durchgeführt
werden, um die Verluste durch suspendierte Lösungsmittelteilchen im
abgehenden entphenolten Wasser auf ein Mindestmaß herabzudrücken.
Die Trennung der Gemische erfolgt meist in Absatzbehältern mit zentra-
lem Einführungsrohr; die Feinstklärung geschieht in einem zylindrischen
Behälter mit Füllkörperfüllung. Auf diese Weise gelangt man zu Lösungs-
mittelverlusten, die nur um ein ganz Geringes über der Löslichkeit von
Trikresylphosphat in Wasser liegen, nämlich bei etwa 50 mg/l (bei
einem Löslichkeitswert von etwa 30 mg/l).

Aus dem Absatzbehälter fließt das phenolbeladene Lösungsmittel,
das meist noch eine gewisse Menge Wasser emulgiert enthält, der Re-
generationsapparatur zu. Diese besteht aus Vorheiz-er, Abtreibekolonne,
Kondensator und Vakuumanlage.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Vorheizung in zwei Stufen
bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen. Auf diese Weise geht
die Verdampfung des im Lösungsmittel eingeschlossenen Wassers ohne
große Lösungsmittelverluste durch Überschäumen vor sich. Eine weitere
Möglichkeit, diese Verluste zu verringern, besteht in der Anwendung von
Zentrifugalabscheidern, durch welche die Brüden vor Eintritt in den
Kondensator hindurchgeführt werden.

Das regenerierte Trikresylphosphat verläßt die Abtreibekolonne
als wasserfreie, weitgehend von Phenolen befreite Flüssigkeit. Nun
werden aber vom Lösungsmittel aus dem Schwelwasser neben Phenolen
auch andere zum Teil schwer flüchtige oder verharzbare Stoffe extrahiert,
die bei der Regeneration nicht zu entfernen sind. Darüber hinaus schei-
den sich die sonstigen im Schwelwasser enthaltenen Stoffe organischer

und anorganischer Art beim Verdampfen des Wassers, das mit dem mit Phenol-beladenen Lösungsmittel in den Vorheizer gelangt, aus. Um eine unzulässige Anreicherung dieser Stoffe im regenerierten Lösungsmittel zu verhindern, ist daher eine Aufbereitung des Lösungsmittels notwendig. Diese besteht aus einer mechanischen Entfernung der Feststoffe durch Filtrieren oder Zentrifugieren und aus einer chemischen Reinigung mittels 3—5% Oleum. Dieses wirkt auf gelöste Asphalt- und Harzstoffe oxydierend, polymerisierend und sulfurierend. Überschüssiges Oleum und die entstandenen Sulfo Säuren werden nach Ablauf einer bestimmten Reaktionszeit durch Kalk gebunden. Bei diesem Vorgang werden die harzartigen Verunreinigungen mit niedergeschlagen. Durch anschließendes Zentrifugieren in einer Siebschleuder wird dann reines Lösungsmittel zurückgewonnen. Die Häufigkeit der Anwendung dieses Reinigungsverfahrens ist naturgemäß abhängig sowohl von dem Gehalt des Phenolwassers an nichtphenolischen Verunreinigungen, sei es in fester oder gelöster Form, als auch von der Höhe der Wasseraufnahme während des Extraktionsvorganges. Da diese durch nichtphenolische Verunreinigungen im Phenolwasser mit beeinflusst wird, kommt, wie ersichtlich, der Vorreinigung des zu entphenolenden Wassers eine große Bedeutung zu.

Eine Übersicht über die Arbeitsweise des Verfahrens zeigt die Abb. 8.

Das im Sammelbehälter gestapelte vorgereinigte Phenolwasser wird mit einer Temperatur von etwa 30° C dem ersten Rührwerkswascher zugeführt. Dieser besteht aus mehreren Rührkammern, in welchen je ein durchbrochenes Rührblatt umläuft. Die gesamte Aufenthaltszeit im Rührwerk beträgt etwa 6—7 min. Vor Eintritt in das Rührwerk wird die aus dem Trikresylphosphat-Verteilungsbehälter mittels Düse zugemessene Trikresylphosphatmenge (7—8 Vol.-%) zugegeben. Das Trikresylphosphat-Phenolwasser-Gemisch verläßt das Rührwerk am Boden und tritt in den ersten Absitzbehälter ein. Im zylindrischen Untertheil dieses Absitzbehälters sammelt sich phenolbeladenes Trikresylphosphat an, dessen Standhöhe durch eine elektrische Kontaktvorrichtung auf ein Lichtsignal übertragen wird.

Das in der ersten Rührstufe von einem Teil seines Phenolgehaltes befreite Wasser fließt dem zweiten Rührwerk zu und wird hier abermals mit etwa 7 Vol.-% Trikresylphosphat verrührt. Die Trennung des Trikresylphosphat-Phenolwasser-Gemisches geschieht im zweiten Absitzbehälter. Aus diesem tritt das nunmehr weitgehend von Phenol befreite Abwasser zur Abscheidung der sehr feinen, suspendierten Trikresylphosphattröpfchen in den Nachklärbehälter ein. In diesem mit Füllkörpern beschickten zylindrischen Gefäß vereinigen sich durch Auftreffen gegen die Füllkörper die kleinen Tröpfchen zu größeren, die dann an den Füllkörperflächen haften bleiben oder zu Boden sinken. In

längeren Zeitabständen wird der Trikresylphosphat-Sumpf abgezogen. Mit einem Gehalt von 300—350 mg Phenol/l und etwa 50 mg Trikresylphosphat/l verläßt das gereinigte Abwasser die Entphenolungsanlage.

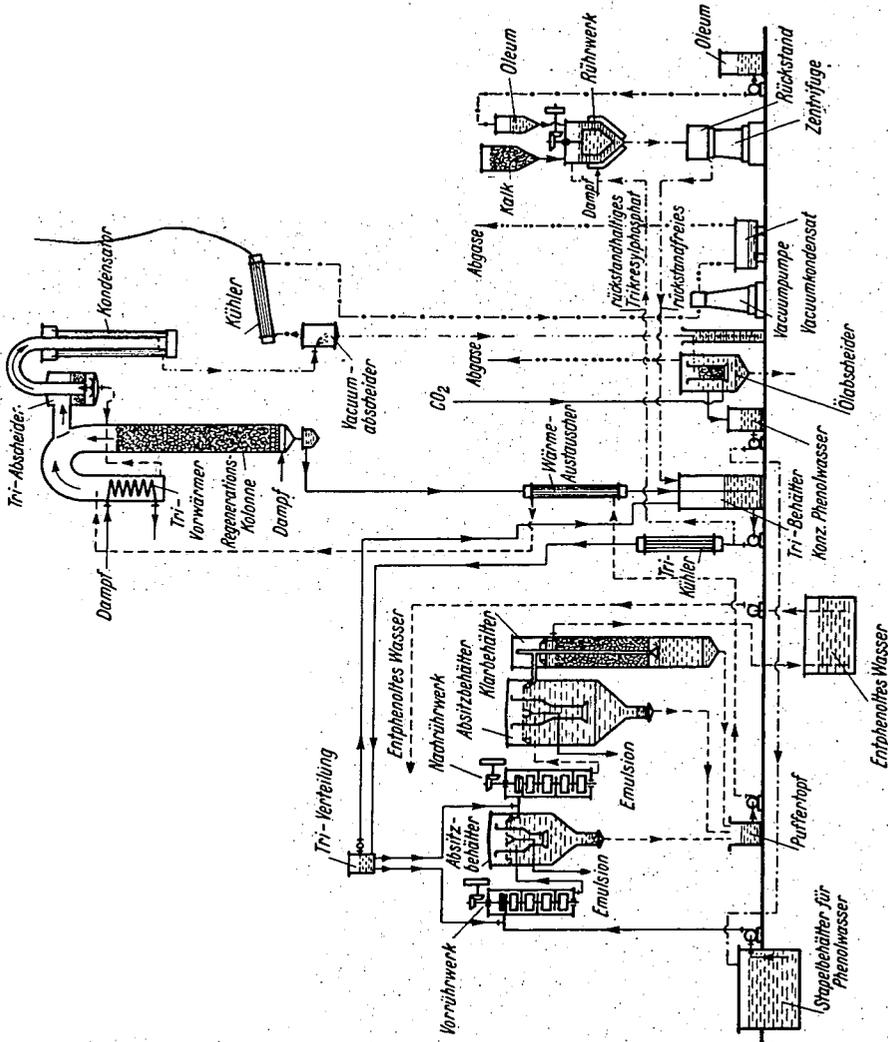


Abb. 8. Gesamtanordnung einer Entphenolungsanlage nach dem Trikresylphosphatverfahren.

Das phenolhaltige Trikresylphosphat wird aus den Absatzbehältern fortlaufend in ein Zwischengefaß abgelassen und gelangt unter Durchfluß eines Wärmeaustauschers mit etwa 70° C in den Trikresylphosphat-

Vorwärmer der Trikresylphosphat-Regenerationskolonne. Durch indirekte Beheizung wird die Temperatur im ersten Trikresylphosphat-Vorheizer auf etwa 90° und im zweiten Trikresylphosphat-Vorheizer auf etwa 140° gebracht. Der absolute Druck im Regenerationssystem wird unter Verwendung einer Kolbenvakuumpumpe auf etwa 35 Torr gehalten. Je geringer der absolute Druck ist, um so größer ist der Regenerationserfolg. Während im ersten Trikresylphosphat-Vorheizer eine Entwässerung stattfindet, geht in der Regenerationskolonne unter Zuhilfenahme von direktem Dampf ($t = 180^{\circ}\text{C}$), der am Boden eingeblasen wird, die eigentliche Phenolaustreibung vor sich. Das fertig regenerierte Trikresylphosphat verläßt die Kolonne mit einem Gehalt von 5—6 g Phenol/l über einen Schlammabscheider und den obenerwähnten Wärmeaustauscher. Vor Eintritt in das Trikresylphosphat-Verteilungsgefäß wird das Trikresylphosphat in einem Röhrenkühler auf etwa 35° C gekühlt.

Die aus dem Trikresylphosphat-Vorwärmer und der Regenerationskolonne austretenden Phenolbrüden gelangen in den Zentrifugal-Trikresylphosphat-Abscheider. Durch Richtungsänderung und Stoßwirkung an Füllkörpern wird hier der Brüdenstrom von etwa mitgerissenen Trikresylphosphattröpfchen befreit. Im Kondensator, Vakuumabscheider und Schlußkühler findet Kondensation und Kühlung unter Gewinnung eines Phenolöl-Phenolwasser-Gemisches statt. Dieses verläßt die Anlage über das barometrische Tauchrohr und den Ölabscheider. Zum Zwecke einer besseren Trennung ist es unter Umständen empfehlenswert, das Gemisch einer Begasung mit CO_2 zu unterziehen oder mit Mineralsäure zu neutralisieren. Aus dem Ölabscheider werden Phenolöl mit etwa 15% Wasser und konzentriertes Phenolwasser abgezogen, das unter Rückführung in den Sammelbehälter wieder der Extraktion zugeführt wird. Zur Entlastung des Extraktionsverfahrens kann das konzentrierte Phenolwasser für sich in einem kleinen Rührwerkswascher mit Trikresylphosphat vorextrahiert und erst dann in den Sammelbehälter geleitet werden.

Zur Wiederherstellung der ursprünglichen Extraktionseigenschaften dient die Trikresylphosphat-Aufbereitungsanlage. Aus dem Trikresylphosphat-Vorratsbehälter gelangt regeneriertes Trikresylphosphat in das Rührwerk mit Dampf- bzw. Kühlwassermantel. Unter stetem Rühren wird die im Laboratoriumsversuch ermittelte Menge Oleum (etwa 2—3 Vol.-%) zugefügt und nach einstündiger Einwirkungsdauer eine entsprechende Menge (4—5%) gefällter Kalk. Das Gemisch wird dann allmählich auf 120° C gebracht und längere Zeit bei dieser Temperatur ausgerührt. Im Anschluß findet in der Zentrifuge (Siebschleuder) eine Trennung des gereinigten Trikresylphosphats vom Rückstand statt. Die Häufigkeit dieser chemischen Reinigung richtet sich nach den jeweils vorliegenden Verhältnissen; meist genügt es, wenn wöchentlich ein

Ansatz aufgearbeitet wird. In der Zwischenzeit werden die im Trikresylphosphat sich ansammelnden festen Rückstände mittels einer Schäl- oder Überlaufzentrifuge entfernt.

Zur Durchführung des Verfahrens in einer Anlage mit 500—1000 m³ Abwässer täglicher Leistung werden je nach dem Phenolgehalt im Abwasser benötigt:

1. Energien: 25—40 kg Dampf/m³ Abwasser, 1 kWh elektrische Energie/m³, 3 m³ Kühlwasser/m³ (davon 90% als Rückkühlwasser),
2. Material: 50—100 kg Trikresylphosphat/Tag.
3. Lohnstunden: 72 h/Tag und dreiteilige Wechselschicht.

Zwei erste Großanlagen, die nach diesem Trikresylphosphatverfahren arbeiten, wurden von der I. G. Farbenindustrie A.-G. auf den Werken Bitterfeld und Leuna in Betrieb genommen und arbeiten sehr zufriedenstellend. Die Auswaschung der Phenole erfolgt bis auf einen Restgehalt von 80—100 mg/l, der Waschmittelverlust beträgt rund 50 mg/l Wasser.

Nach G. Lorenzen¹⁾ besteht ein besonderer Vorzug des Trikresylverfahrens bei der Reinigung von Schwelwässern noch darin, daß zudem ein großer Anteil weiterer abwasserschädigender Bestandteile mit ausgewaschen wird. So hatte ein Rohwasser für nicht phenolische Bestandteile einen Permanganatverbrauch von 95 g/l, während es hinter der Anlage nur noch einen Verbrauch von 35 g/l aufwies.

c) Auswaschung mit sonstigen Lösungsmitteln.

Die Auswaschung phenolhaltiger Abwässer mit Benzolwaschöl hat H. Bruns²⁾ vorgeschlagen. Ebenso hat R. M. Crawford³⁾ die Verwendung leichter Teeröle vom Dichteverhältnis 0,95 mit einem Siedebereich von 170—300° empfohlen. Im Emschergebiet wurde in einer VersuchsgröÙanlage von der Bamag-Meguin-A.-G. die Eignung von handelsüblichem Benzolwaschöl (Siedebereich 230—350°) geprüft. Infolge der Begünstigung der Löslichkeit der Phenole bei erhöhter Temperatur sollten die noch warmen Abwässer in einem nach Art der direkten Ölkühler gebauten Gegenstromwärmeaustauscher mit dem vom Benzolabtreiber ablaufenden heißen Waschöl behandelt werden. Dieses hat sich jedoch als wenig günstig erwiesen. Bei einer innigen Vermischung des Öls mit dem Wasser traten infolge ungenügender Trennung erhebliche Waschverluste ein⁴⁾. Bessere, aber auch nicht völlig befriedigende Er-

1) E. Gösmeyer-Kres, Brennstoffchem. 17 (1936), S. 466.

2) DRP. 504337.

3) Ind. Engng. Chem. 19 (1927), S. 966; Barrett Co., A.P. 1873900, 1873901.

4) H. Wiegmann, Glückauf 68 (1932), S. 33.

gebnisse wurden mit Anthrazenöl erhalten. Diese höhersiedenden Öle haben ferner den Nachteil, allmählich Wasser in emulgierter Form aufzunehmen, wodurch die Waschfähigkeit vermindert wird und das Öl ausgewechselt werden muß. Eine Anwendung dieser Öle zur Phenol- auswaschung dürfte daher auf Einzelfälle beschränkt bleiben, bei denen kein Leichtöl aus dem eigenen Betrieb zur Verfügung steht.

Ferner sind noch andere, den Entgasungsbetrieben fremde Öle als Waschmittel vorgeschlagen worden, so z. B. rohes Leichtöl¹⁾, Benzol-Trichloräthylen-Gemische²⁾, Braunkohlenteeröl, hydrierte Teeröle, Gasöl, Petroleumfraktionen³⁾ und Öle, die mit den Phenolen Moleküleverbindungen eingehen. In all diesen Fällen ist darauf zu achten, daß sich bei der notwendigen Durchmischung mit dem Wasser keine Emulsionen bilden, die zu einem Verlust an Waschmitteln führen würden.

d) Dampfumlaufverfahren.

Das von der amerikanischen Koppers Co. Ltd. Pittsburgh⁴⁾ entwickelte Dampfumlaufverfahren beruht auf folgendem Prinzip. Das phenolhaltige Ammoniakwasser wird in einen hohen Rieselwascher eingeführt, durch den im Gegenstrom bei Siedetemperatur ein Dampf-Luft-Gemisch (10:1) von der Mitte aus durchgeleitet wird. Die im oberen Teil des Turmes durch die Spülwirkung des Wasserdampfes verflüchtigten Phenole treten mit dem zirkulierenden Dampf-Luft-Strom in den unteren Teil des Turmes ein und werden beim Aufsteigen durch entgegenrieselnde heiße Lauge ausgewaschen. Die letztere wird zwecks Sättigung mehrfach umgepumpt und die erhaltenen Phenolate werden am Boden des Turmes abgezogen. Der Phenolgehalt des Wassers wird auf diese Weise bis auf 0,1 g/l entfernt. In Deutschland sind Anlagen dieser Art noch nicht errichtet worden. Eine erste Entphenolungsanlage befindet sich dagegen auf einer Kokerei in Hamilton (Ohio) im Betrieb, in der täglich ungefähr 150 m³ Abwasser mit einem Phenolgehalt von 2,5—3,0 g/l nach diesem Verfahren entphenolt werden.

Der Vorschlag⁵⁾, die Phenole durch direkte Dampfdestillation aus dem Gaswasser auszuscheiden, hat sich bisher nicht als wirtschaftlich erwiesen⁶⁾.

¹⁾ Barrett Co., A.P. 1937941.

²⁾ Dr. C. Otto & Co., DRPP. 431244, 590476.

³⁾ Koppers Co., A.P. 1832140.

⁴⁾ B. H. Hatch, Ind. Engng. Chem. **21** (1929), S. 431; Koppers Co., DRP. 552536; A.P.P. 1878979, 1920604; E.P.P. 356116, 380699; vgl. ferner Gas Journal **187** (1929), S. 407.

⁵⁾ Moses und Mackey, Chem. Metal. Engng. **39** (1932), S. 441.

⁶⁾ 3rd Report, Liquor Effluents and Ammonia Sub-Committee, Inst. Gas Eng. Comm. Nr. 77 (1933), S. 38; Trans. Inst. Gas Eng. **83** (1933/34), S. 166; vgl. ferner P. Gruhl, E.P. 345579.

e) Aktivkohleverfahren.

Das Aktivkohleverfahren¹⁾ der Lurgi-Gesellschaft für Wärmetechnik²⁾ beruht darauf, daß die phenolhaltigen Abwässer durch Aktivkohle geleitet werden, die sich zu 6—8 Gew.-% mit Phenolen belädt. Es schließt sich an die Chlorphenolbeseitigung aus gechlortem Trinkwasser an. Bei den ersten Untersuchungen über die Anwendbarkeit des Verfahrens zeigte es sich sehr bald, daß eine Regenerierung der Kohle durch Behandlung mit Wasserdampf infolge ihrer starken Adsorptionskraft für Phenole und des dadurch bedingten hohen Dampfverbrauchs nicht wirtschaftlich war. Es erfolgte daher eine Vereinigung der direkten Adsorption mit einer nachfolgenden Extraktion der Kohle durch Benzol³⁾, wobei das Phenol wiedergewonnen wird.

Das auf der Kohle zurückgebliebene Benzol wird anschließend durch Wasserdampf wieder abgetrieben. Ferner ist darauf zu achten, in welcher Form das Phenol im Wasser enthalten ist. In rohem Ammoniakwasser und in dem Ablauf der ersten Abtreibekolonne liegt das Phenol noch ungebunden oder als Ammoniumphenolat vor. Beide sind in Benzol gut löslich. In den Abläufen der weiteren Abtreiber befindet sich dagegen das Phenol als Kalksalz in Lösung. Dieses Kalziumphenolat wird zwar ebenfalls von der Kohle adsorbiert, es ist jedoch in Benzol viel geringer löslich. Ferner wird der überschüssige Kalk auf der Kohle niedergeschlagen und bewirkt eine schnellere Erschöpfung derselben. Dieses Adsorptionsverfahren muß daher vor der Aufarbeitung des rohen Ammoniakwassers oder direkt nach dem Abtreiben des flüchtigen Ammoniaks in der ersten Kolonne durchgeführt werden. Eine Abscheidung des in rohen Ammoniakwässern enthaltenen Schwefels auf der Kohle ist nicht zu befürchten, da das gleichzeitig vorhandene Ammoniumhydrosulfid den Schwefel sofort wieder als Polysulfid auflöst.

Eine erste Großanlage dieser Art zur Reinigung von Ammoniakrohwasser wurde 1931 für den Ruhrverband auf der Zeche Bruchstraße der Vereinigten Stahlwerke A.-G. eine tägliche Wassermenge von 500 m³ + 20% Reserve = 600 m³ Wasser erbaut. Sie besteht, wie Abb. 9 zeigt, aus zwei Adsorbern für Wechselbetrieb, einem Kondensator, einem Wasserabscheider, einem Benzol-Phenol-Behälter, einer Benzoldestillationsanlage und einem Vorratsbehälter für das gewonnene Rohphenol. Bei zukünftigen Anlagen sind drei Adsorber vorgesehen, die

¹⁾ Carbo-Norit-Union, DRPP. 534 204, 540 054, 543 014, 543 015, 543 791, 545 160, 564 668, 579 643, 670 272, 675 391.

²⁾ F. Sierp, Gas- und Wasserfach 76 (1933), S. 105; vgl. ferner 5th Report, Liquor Effluents Sub-Committee, Inst. Gas Eng. Comm. Nr. 21 (1930), S. 36; Trans. Gas Eng. 80 (1930/31), S. 223; vgl. ferner North Shore & Chemical Co., A.P. 1873 629.

³⁾ Ebenso ist es nach einer Angabe der I.G. Farbenindustrie A.-G. (F.P. 795 008) möglich, die Phenole aus der Kohle mit flüssigem Ammoniak auszuziehen.

so betrieben werden, daß jeweils ein Adsorber sich in der Adsorption, der zweite in der Benzolextraktion und der letzte in der Ausdampfung befindet. Als Adsorber dienen aufrechte eiserne Kessel, deren Innenwandungen zum Schutz gegen Korrosion mit Steinen ausgekleidet sind. In diesen befindet sich auf Sieben aus V2A-Stahl die Kohle, und zwar die Sorte A.K.T. II, die ein sehr hohes Adsorptionsvermögen für Phenole besitzt. Jeder Adsorber faßt rd. 2000 kg Kohle.

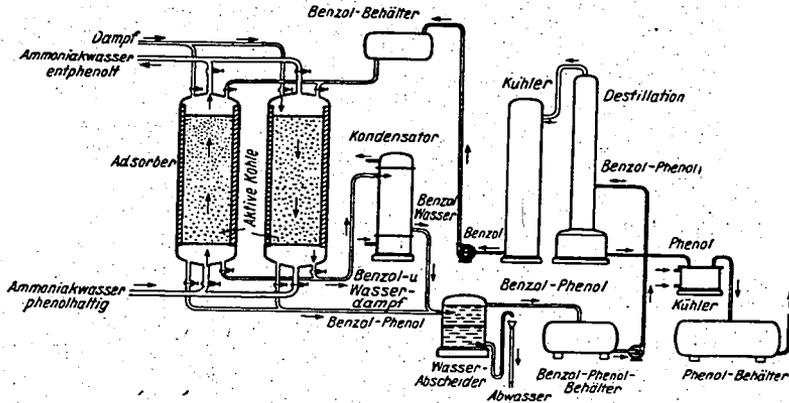


Abb. 9. Schematische Darstellung einer Entphenolungsanlage nach dem Aktivkohleverfahren.

Anordnung der Anlage. Das vom Teer befreite Ammoniakwasser wird durch eine Pumpe in den Hochbehälter gefördert. Dieser muß so hoch angeordnet sein, daß er die durch die Anlage bedingten Reibungsverluste überwindet, so daß das Wasser noch mit eigenem Gefälle zu den Ammoniakabtreibern hinfließt. Auf dem Wege von dem Hochbehälter zu den Adsorbern geht das Wasser durch den Benzolkondensator, nimmt hier die Hitze des heißen Benzols auf und wird dadurch auf eine Temperatur von 60—65° erwärmt. Durch einen automatisch geregelten Dampf injektor wird dafür Sorge getragen, daß nur Wasser dieser Temperatur in den Adsorber gelangt, da bei dieser die günstigsten Adsorptionsverhältnisse bestehen. Das Ammoniakwasser steigt nun durch den Adsorber aufwärts und gibt hierbei seinen Phenolgehalt, der im Mittel zwischen 0,8—1,6 g/l schwankt, an die Aktivkohle ab, so daß nur ein geringer Rest in der Flüssigkeit bleibt. Die Adsorber sind so groß berechnet, daß sie die in einem Zeitabschnitt von 4 h anfallende Wassermenge von etwa 80—100 m³ verarbeiten können. Das phenolfreie Ammoniakwasser geht dann entweder direkt zu den Ammoniakabtreibern oder erst zu einem Zwischenbehälter, von dem es dann je nach der Betriebsweise der Ammoniakabtreiber entnommen

werden kann. Das Wasser verläßt mit einer Temperatur von etwa 60° den Adsorber, so daß es in den Abtreibern nur wenig erwärmt zu werden braucht, um die leicht flüchtigen Ammonverbindungen auszutreiben. Durch die Vorwärmung vor der Phenoladsorptionsanlage wird die Anwärmung des Ammoniakabwassers in den Abtreibekolonnen zum Teil eingespart. Sollte man aber fürchten, daß ein Ammoniakverlust durch die Erwärmung schon vor den Abtreibern auftritt, so besteht durchaus die Möglichkeit, das Wasser zunächst durch die erste Stufe der Abtreiber gehen zu lassen, in der die flüchtigen Ammoniumverbindungen ausgetrieben werden, um dann, nachdem das Wasser die Entphenolungsanlage durchlaufen hat, durch Zugabe von Kalk auch das gebundene Ammoniak auszutreiben. In den Fällen, wo man auf die Gewinnung des gebundenen Ammoniaks keinen Wert legt, sondern nur das flüchtige Ammoniak gewinnt, kann man die Entphenolungsanlage hinter die Abtreiber einordnen.

Wascherfolg der Anlage. Während des Durchganges des Wassers durch die Aktivkohle läßt sich diese schichtenweise auf, d. h. die dem Zufluß zunächst liegenden Schichten werden erst weitgehendst abgesättigt, ehe die entfernter liegenden Schichten adsorbieren. Da aber die in dem Wasser enthaltenen verschiedenen Phenole auch verschiedene Adsorptionskonstanten haben, so treiben die leichter adsorbierbaren Stoffe die schwerer adsorbierbaren Stoffe vor sich her. Dies bedingt, daß nach einer bestimmten Zeit ein Phenoldurchbruch mit ganz verschwindend kleinen Mengen auftritt. An diesem Phenoldurchbruch erkennt man den Zeitpunkt, in dem es erforderlich ist, die Adsorptionsperiode zu beenden. Nach einer vierstündigen Adsorptionsdauer hatte der Ablauf einen Phenolgehalt von etwa 50—100 mg/l. Berücksichtigt man, daß in den ersten 3½ Stunden restlos entphenoltes Wasser die Anlage verläßt und in der letzten halben Stunde ein Wasser mit einem Phenolgehalt von 0—100 mg/l die Anlage verläßt, so ergibt sich folgende Berechnung des Wascherfolges:

Ein Wasser mit einem mittleren Phenolgehalt von 1250 g/m³ bringt bei einer vierstündigen Beladungszeit mit je 20 m³ = 80 m³ Wasser eine Phenolmenge von 100000 g ein. Die Kohle hat demnach 5% ihres Gewichtes an Phenol aufgenommen, in Wirklichkeit beträgt die Beladung rd. 150 kg Rohphenolöl = 7,5% des Gewichtes. Im Gesamtablauf der 80 m³ sind aber 70 m³ vollkommen phenolfrei und nur 10 m³ Wasser haben bei einem Phenolgehalt von 0—100 mg/l im Mittel 50 g/m³, so daß in der Extraktionsperiode 500 g Phenol die Anlage verlassen. Dies entspricht einem Wascheffekt von 99,5%. Diesen an und für sich sehr günstigen Wascheffekt kann man durch häufigere Ergänzung der verbrauchten Kohle noch verbessern. In den seltensten Fällen wird aber dieser hohe oder ein sogar noch höherer Wascherfolg nötig sein. Man wird sich in vielen Fällen mit einem geringeren Wirkungsgrad von etwa

95% infolge einer entsprechend größeren Durchlaufgeschwindigkeit begnügen können.

Kohleverbrauch. Zusammen mit den Phenolen werden auch die durch den Teerabscheider hindurchgehenden und daher im Ammoniakwasser verbleibenden Reste von Teer, Harz- und Farbstoffen adsorbiert. Letztere Stoffe haften sehr fest auf der Kohle und lassen sich auch nachher bei der Regenerierung nicht mehr aus der Kohle entfernen. Sie reichern sich allmählich in der Kohle an und schwächen diese allmählich in ihrer Adsorptionskraft. Sie muß daher von Zeit zu Zeit aus den Adsorbern herausgenommen werden. Durch einen durchgreifenderen Reinigungsprozeß, bei dem u. a. die Kohle in heißem Dampf geglüht wird, werden diese Stoffe auf der Oberfläche der Aktivkohle verbrannt und können dann leicht abgewaschen werden. Die regenerierte Kohle wandert wieder in den Betrieb zurück. Der Verbrauch an Aktivkohle, auf gewonnenes Rohphenolöl berechnet, ist verhältnismäßig gering. Bei einem Auswaschungsgrad, wie vorher geschildert, benötigt man etwa je Tonne erzeugtes Rohphenol 15—20 kg Aktivkohle. Steigert man den Verbrauch, so wird der Wascherfolg noch erheblich besser, was aber in Betracht der vorher beschriebenen Ergebnisse in den seltensten Fällen nötig sein dürfte.

Das von den Adsorbern abfließende Wasser hat mit den Phenolen auch seine farb- und harzähnlichen Stoffe an die Aktivkohle abgegeben und stellt ein wasserklares Produkt dar, das sich jetzt in den Abtreibern sehr leicht behandeln läßt. Diese Herausnahme der Farbstoffe wirkt sich bei der Herstellung des Ammonsalzes in der Weise sehr günstig aus, daß das aus den Abtreibern ausgetriebene Ammoniak keine Farbverbindungen mitreißt, so daß das erzeugte Salz ein sehr reines und sauberes Aussehen hat.

Laufende Regenerierung der Kohle durch Benzolextraktion und Ausdampfung. Während sich der eine Adsorber in der Adsorption befindet, muß zu gleicher Zeit der zweite Adsorber regeneriert werden. Das auf der Oberfläche der Aktivkohle niedergeschlagene Phenol wird durch Behandeln mit Benzol von ihr heruntergelöst. Die Adsorber sind mit verschiedenen Schiebern versehen, von denen der eine zu dem Hochbehälter des Ammoniakrohwassers, der zweite zu dem Hochbehälter des Benzols und der dritte zu der Dampfleitung führt. Nach Beendigung der Adsorptionsperiode wird der Ammoniakwasserschieber geschlossen und der Benzolschieber geöffnet. Das zufließende Benzol drückt jetzt das im Adsorber befindliche Ammoniakwasser zu dem Wasserabscheider. Das Benzol wird in einem Wärmeaustauscher, der von dem entphenolten Wasser durchflossen wird, ebenfalls auf eine Temperatur von 60—65° gebracht. Das Benzol fließt in umgekehrter Richtung wie das Ammoniakrohwasser von oben nach unten durch die Aktivkohle, löst hierbei die auf der Oberfläche derselben niederge-

schlagenen Phenolverbindungen und treibt diese vor sich her, so daß das reinste Benzol auch immer die am schwächsten beladenen Stellen berührt. Das Benzol rinnt langsam und ununterbrochen durch die Kohle, bis die Phenolverbindungen restlos entfernt sind. Es bildet sich zunächst natürlich eine sehr starke Lösung des Phenols im Benzol. Die Konzentration des Phenols nimmt allmählich ab, bis zum Schluß reines Benzol durchläuft. Jetzt wird der Benzolhahn geschlossen und man läßt das Benzol restlos von der aktiven Kohle ablaufen.

Die zur Extraktion gebrauchte Benzolmenge ergibt sich wie folgt: Auf der Kohle sind rund 150 kg Rohphenolöl adsorbiert. Das durchgegangene Benzol hat einen mittleren Phenolölgehalt von 1,5%. Es werden demnach zur Extraktion rund 10 m³ Benzol für 80 m³ durchgegangenes Ammoniakwasser gebraucht, das sind 12,5%. Vergleicht man diese Menge mit dem reinen Extraktionsverfahren, so muß sie als niedrig angesprochen werden.

Die auf der Kohle festgehaltenen Benzolmengen werden durch überhitzten Dampf entfernt. Nachdem der Benzolschieber geschlossen und das Benzol abgetropft ist, wird der Dampfschieber geöffnet. Der heiße Dampf treibt jetzt das auf der Oberfläche der aktiven Kohle festgehaltene Benzol von der Kohle herunter. Sie ist dann wieder adsorptionsfähig für die erneute Phenolbeladung. Die Regenerierung dauert ebensolange wie die Beladungszeit. 3,5 Stunden erfordert die Benzolextraktion, während die Ausdämpfung mit Dampf ungefähr eine halbe Stunde dauert. Nach dieser Periode wird wieder umgeschaltet, d. h. der andere Adsorber wird regeneriert, während der ausgedämpfte Adsorber wieder zur Adsorption benutzt wird.

Wasserabscheider. Das von den Adsorbern kommende phenolhaltige Benzol gelangt zunächst in einen Wasserabscheider. In diesem trennt sich das Wasser von der phenolhaltigen Benzollösung. Das abgeschiedene Wasser läuft mit eigenem Gefälle zu dem Sammelbehälter des Ammoniakrohwassers und kommt mit neuen Mengen Ammoniakwasser wieder über die Anlage. Das vom Wasser befreite Benzol-Phenol-Gemisch läuft zu dem Vorratsbehälter, aus dem es dann in die Benzoldestillationsanlage gepumpt wird. In der gleichen Weise wird das durch Dampf ausgetriebene und im Kondensator verflüssigte Benzol-Wasser-Gemisch getrennt.

Destillationsanlage. Das Benzol-Phenol-Gemisch wird zur Ausnutzung der Wärme erst durch den Kondensator geleitet und gelangt von dort in die durch Dampf erhitzte Destillieranlage. Diese besteht aus dem Destillierkessel mit Fraktionierkolonnen. In diesen wird das Benzol durch Dampf abgeführt, während das Phenol in der Blase zurückbleibt. Je nach der aufgewandten Wärmemenge enthält das abfließende Phenol mehr oder weniger große Mengen Benzol. Im Interesse einer guten Benzolbilanz sollte der Benzolgehalt des Rohphenolöls sehr

niedrig gehalten werden. Die Destillationsanlage ist so eingerichtet, daß durch Wärmeaustauscher die zugeführte Wärme auch zum Anwärmen des zur Destillation kommenden phenolhaltigen Ammoniakwassers, des Benzols und zum Anwärmen des zur Extraktion benutzten Benzols auf 60—65° benutzt wird. Auf diese Weise wird eine günstige Wärmewirtschaft erreicht, die die Kosten erheblich heruntersetzt. Das abgelassene Benzol wird in den Benzolvorratsbehälter gepumpt, von dem aus es wieder zur Benzolextraktion in den Adsorbern benutzt wird.

Die Anlage soll so eingerichtet sein, daß Benzolverluste aus Gründen der Wirtschaftlichkeit möglichst vermieden werden. Diese können ihre Ursache zum Teil darin haben, daß sich Benzol in dem aus dem Kondensator von der Ausdampfung kommenden Wasser gelöst hat. Das aus dem Wasserabscheider zu den Ammoniakrohwassern geleitete Wasser hat eine etwas höhere Temperatur, so daß hier Verluste durch Verdunstung auftreten können. Die Wassermenge ist aber verhältnismäßig gering. Sie beträgt bei jeder Ausdampfung etwa 6 m³. Weiterhin ist die Löslichkeit des Benzols im Wasser sehr gering, so daß der an dieser Stelle mögliche Benzolverlust nur niedrig sein kann. Diese Wassermenge setzt sich zusammen aus:

3,4 m ³	Rohwasser,
1,0 »	Kondenswasser,
1,9 »	adsorbiertem Wasser,
<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>	
6,3 m ³	
0,3 »	Feuchtigkeit der Kohle,
<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>	
6,0 m ³	

Dieses Wasser geht in den Starkwasserbehälter zurück und wandert somit im Kreislauf, so daß gegebenenfalls mitgerissene Benzolmengen im nächsten Betriebsabschnitt wiedergewonnen werden können. Der mittlere Benzolgehalt des aus dem Wasserabscheider bei der Ausdampfung abfließenden Wassers beträgt 850 g/m³.

Dampfverbrauch. Die Hauptmenge des Dampfes wird in der Destillationsanlage gebraucht. Die zugeführte Wärme wird aber wieder ausgenutzt, um das ankommende Rohwasser auf die für die Adsorption geeignetste Temperatur von 60° zu erwärmen. Während einer über 4 Wochen dauernden Betriebsdauer der Anlage wurde eine genaue Wärmebilanz durchgeführt. Die Gesamtmenge des verbrauchten Dampfes betrug bei 166 Beladungen 605,5 t = 3,65 t/Beladung bzw. rund 22 t/Tag. Von diesen 22 t/Tag verläßt die Hauptmenge, rund 18,5 t, die Anlage wieder, da das von den Adsorbern kommende Wasser eine Temperatur von rund 60° hat. Diese Wärme wird in den Abtreibern ausgenutzt, da es jetzt nicht nötig ist, das Wasser in diesen zu erwärmen. Setzt man diese 18,5 t von den 22 t ab, so beträgt der tatsächliche Verbrauch

während der Kontrollzeit nicht 605,5 t, sondern nur 105,5 t = 3,5 t/Tag. Da der Dampfverbrauch die Hauptmenge der Betriebskosten ausmacht, wird man in Zukunft eine Verbindung der Abtreiber mit der Entphenolungsanlage einrichten, um auf diese Weise den Dampf restlos in allen Fällen auszunutzen.

Kraftverbrauch. Die Entphenolungsanlage benötigt Kraft zum Betrieb der Pumpen für Benzol und für das Benzol-Phenol-Gemisch. Die Kosten für die Förderung über die Hochbehälter des Starkwassers dürfen nicht der Anlage in Rechnung gesetzt werden, da der Betrieb der Abtreibekolonnen an und für sich bereits einen derartigen Hochbehälter verlangt. Muß aber mit Rücksicht auf die Entphenolungsanlage dieser Hochbehälter höher gelegt werden, so würde die Differenz der höheren Förderungskosten in Rechnung zu setzen sein. Der gesamte Kraftverbrauch ist bei einer Anlage der vorgeschilderten Größe mit etwa 48 kWh/Tag anzusetzen.

Lohnkosten. Die für den Betrieb in Frage kommenden Lohnkosten können in den Fällen, in denen die Anlage von der Zeche betrieben wird, sehr niedrig eingesetzt werden, da die Anlage ohne weiteres von den in der Ammoniakfabrik beschäftigten Arbeitern mit versehen werden kann.

Zusammensetzung des Rohphenolöls. Die Zusammensetzung des Rohphenolöls ist erheblichen Schwankungen unterworfen, sie wurde in der obengenannten Anlage der Zeche Bruchstraße beispielsweise zu folgenden Werten ermittelt:

	I	II	III
Wassergehalt in %	0,8	0,16	—
Heizöl in %	20,8	18,73	23,41
Benzol bis 100° siedend in %	7,4	3,84	—
Pyridin in %	9,0	6,06	—
Pech in %	11,4	14,2	10,26
Phenol in %	31,54	32,56	31,41
Kresol in %	33,47	32,55	32,98
Insgesamt saure Öle in %	65,01	65,11	64,39

Das gewonnene Produkt enthält somit trotz einer sorgfältigen Vorreinigung des Wassers außer den Phenolen noch erhebliche Mengen von neutralen Ölen und restliches Benzol. Um ein einwandfreies technisches Phenol zu erhalten, muß das Rohphenolöl noch nach dem Laugenverfahren gereinigt werden.

Eines der bemerkenswertesten Kennzeichen des Aktivkohleverfahrens ist die Möglichkeit, auch Wasser mit einem sehr geringen Phenolgehalt noch zu reinigen, wobei jedoch eine Wirtschaftlichkeit des Betriebes nicht mehr erwartet werden kann.

Der nicht vermeidbare Verbrauch an Aktivkohle bei Anwendung des Aktivkohleverfahrens und die Verluste an Waschmitteln bei dem Benzolverfahren haben zu einer Vereinigung beider Verfahren geführt. Zu diesem Zweck¹⁾ wird das Rohwasser nach der üblichen Vorreinigung zur Entfernung der festen, der teerigen und öligen Verunreinigungen zunächst mit Benzol gewaschen und daraufhin erst durch das Aktivkohlefilter geleitet. Das letztere hat daraufhin nur noch die Feinreinigung und gleichzeitig die Wiedergewinnung des im Wasser gelösten Benzols zu übernehmen. Eine Anlage dieser Art ist von Dr. C. Otto & Co., Bochum, in Partington bei Manchester errichtet worden. Maßgebend hierbei war, daß das Fehlen von Benzolgewinnungsanlagen auf vielen englischen Gaswerken eine weitgehende Rückgewinnung des Waschbenzols erfordert.

Ähnlich ist der Vorschlag der gleichen Firma, bei dem die Entfernung der Phenole zugleich sowohl mit Aktivkohle als auch mit wasserunlöslichen Phenollösungsmitteln erfolgt. Die erstere wirkt hierbei als Lösungsvermittler, so daß das Aufnahmevermögen der Lösungsmittel für Phenole erheblich erhöht wird. Bei einer Formgebung der Kohle nach Art von Füllkörpern soll man eine sehr innige Durchwirbelung der beiden flüssigen Phasen und eine lange Haltbarkeit der Kohle erreichen.

4. Verfahren ohne Rückgewinnung der Phenole.

a) Biologische Entphenolung.

Eine Zerstörung der im Abwasser enthaltenen Phenole ist bisher nur mittels Kleinlebewesen möglich, da andere Stoffe zu teuer sind, sonstige Nachteile aufweisen oder nur ungenügend wirken. Sie ist auch bei geringen Gehalten unbedenklich, da die Gewinnung der Phenole in diesen Fällen sehr unwirtschaftlich ist (vgl. S. 13) und die Phenole schließlich aus den entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffen synthetisch hergestellt werden können. Dieses biologische Verfahren hat ferner den Vorteil, daß neben den Phenolen sonstige sauerstoffzehrende Stoffe (Sulfide, organische Stoffe) abgebaut werden, die andernfalls ebenfalls infolge ihrer Sauerstoffaufnahme aus dem Wasser den Fischbestand zu schädigen vermögen. Grundlegende Arbeiten hierüber führte Fowler aus, der die phenol- und rhodanabbauende Wirkung von Kleinlebewesen erstmalig erkannte und in einer Versuchsanlage in Bradford eine Verminderung der Sauerstoffzehrung der Abwasserstoffe bis zu 98% erzielte. Diese Untersuchungen wurden von H. Bach²⁾ weitergeführt, der sich insbesondere hinsichtlich der Züchtung des biologischen Körpers (Rasens) große Verdienste erwarb.

¹⁾ Dr. C. Otto & Co., DRPP. 543 791, 573 103, 579 643.

²⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. 39 (1926), S. 1093; Gas- und Wasserfach 69 (1926), S. 912, 932, 947; Gesundh.-Ing. 51 (1928), S. 773; 52 (1929). S. 796.

Zur Durchführung des Verfahrens werden auf geeigneten großoberflächigen Unterlagen, wie Kesselschlacken, Koks oder Ziegelstücken Kleinlebewesen als biologischer Rasen gezüchtet. Dieser überzieht die Grundkörper mit einer Schleimschicht, adsorbiert die gelösten und kolloiden Inhaltsstoffe des Abwassers und oxydiert sie bei gleichzeitiger Aufnahme von gelöstem Sauerstoff zu Kohlensäure, Wasser, Nitraten, Sulfaten usw. Die Zuführung des Sauerstoffs erfolgt durch Einblasen von Luft oder bei den Tropfkörpern durch einen freien Aufbau des biologischen Körpers. Die Züchtung des biologischen Rasens erfolgt zweckmäßig zwischen Frühjahr und Herbst, sie erfordert einen Zeitraum von etwa 4 bis 8 Wochen. Als Impfflüssigkeit dienen in einer Scheidegrube vorgeklärte häusliche Abwässer, in Ermanglung derselben können auch stark verdünnte bäuerliche Wässer verwendet werden. Nach Bildung eines genügend entwickelten Rasens, der eine etwa 70proz. Verminderung der Sauerstoffzehrung des Abwassers bewirkt, können allmählich ansteigende Mengen phenolhaltiger Wässer beigemischt werden, die von den Kleinlebewesen mitverdaut werden, obwohl sie in reinem Zustand eigentlich Bakteriengifte darstellen. Der Rasen bedarf daher nach einer Einarbeitung weiterer Eiweißnahrung in Form eiweißhaltiger häuslicher Abwässer. Für den dauernden Betrieb muß zu diesem Zweck das Ammoniakabwasser in besonderen Mischbecken mit häuslichem Abwasser verdünnt werden. Das zu wählende Mischungsverhältnis richtet sich nach dem Phenolgehalt des ersteren, im Mittel dürfte es etwa 1 Teil phenolhaltiges Wasser zu 4 Teilen Verdünnungsmittel betragen. Die Belastung des Filters soll möglichst gleich bleiben, ebenso die Belüftung mit Preßluft, wofür je m^3 Abwasser mit einem Phenolgehalt von etwa $1 \text{ g}/m^3$ 10—100 m^3 Preßluft erforderlich sind. Die Belüftung hat ferner den Vorteil, daß die auf die Bakterien schädlich einwirkende Kohlenensäure mit entfernt wird. Wenn auch durch eine mechanische Vorreinigung der größte Teil der Sinkstoffe bereits zuvor aus dem Wasser entfernt worden ist, so ist dennoch eine ein- bis zweimalige Entschlammung des Filters im Monat notwendig, um die Poren des Rasens genügend frei zu halten.

Eine erste Versuchsanlage wurde 1913 in Stoppenberg errichtet, sie mußte während des Weltkrieges außer Betrieb genommen werden, die Versuche wurden dann 1919 wieder aufgenommen und noch im gleichen Jahr zu einem vorläufigen Abschluß gebracht. Im Jahre 1924 wurde von H. Bach ein verbessertes Prinzip des biologischen Körpers ausgearbeitet und eine Anlage dieser Art auf der Zeche Helene in Altenessen einer Prüfung unterzogen. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zahlentafel 4.

Ergebnisse der biologischen Abwasserreinigung auf der Zeche Helene in Altenessen.

	Rohes Abwasser nach Abscheidung des Kalkschlammes	Verdünntes Abwasser	Gereinigter Ablauf
Phenolgehalt (bezogen auf C_6H_5OH) mg/l	1 300—2 100	220—320	15—40
Rhodaide (bezogen auf CNS) »	100—160	15—45	0—6
Oxydierbarkeit (Permanganat- verbrauch) »	11 000—38 000	2 000—2 600	650—850
Biochemischer Sauerstoffbedarf »	über 1 000	—	unter 100
Organischer und sulfidischer Schwefel »	300—450	50—150	10—20

Damit ist die technische Durchführungsmöglichkeit der biologischen Abwasserreinigung erwiesen. Das Fehlen der Rückgewinnung irgendwelcher handelsfähiger Produkte bedeutet jedoch die Aufwendung erheblicher Kosten, zumal das Verfahren eine sorgfältige Überwachung erfordert.

b) Belüftungsverfahren¹⁾.

Für die Belüftung von heißen Abwässern, wie der Kolonnenabläufe der Ammoniakabtreiber mit etwa 80—90°, leitet man diese in 2 m tiefe Becken, auf deren Boden die Belüftungsrohre angeordnet sind. Die fein verteilte Luftmenge ist so zu bemessen, daß das Wasser in starke Wallung gerät. Die erhöhte Temperatur bewirkt hierbei, daß die Phenole nicht verdunstet werden, sondern sich zum größten Teil polymerisieren und in Form leicht hydrierbarer Schwebestoffe oder von Krusten ausgeschieden werden. Diese oxydative Verharzung muß bei 70° oder höherer Temperatur vorgenommen werden. Bei einem Phenolgehalt von 1,5 g/l wurde nach einer Stunde eine Verminderung desselben um 98% festgestellt, bei 2,3 g/l um 60% und nach zwei Stunden von mehr als 70%. Je höher der Phenolgehalt des Abwassers ist, um so wichtiger ist die Einhaltung hoher Temperaturen. Ebenso soll die Wasserstoffionenkonzentration des Wassers im schwach alkalischen Bereich von pH 8—10 liegen. Durch sonstige Schwebestoffe, wie von Kalziumverbindungen, wird die Geschwindigkeit der Ausflockung der Verharzungstoffe wesentlich befördert. Bei Gasabwasser durchschnittlicher Zusammensetzung kann nach diesem Verfahren im allgemeinen eine 70—80proz. Entphenolung erreicht werden, zudem werden noch sonstige sauerstoffzehrende Verbindungen weitgehend oxydiert.

Ebenso wird ein Teil der Phenole bei Einleiten von Verbrennungsgasen durch deren Schwefeldioxydgehalt zerstört²⁾.

¹⁾ A. Schulze-Forster und L. W. Haase, *Gesundh.-Ing.* 56 (1933), S. 608; 57 (1934), S. 93.

²⁾ I.G. Farbenindustrie A.-G., F.P. 797348.

Nach einem Vorschlag von L. M. Horowitz-Wlassowa¹⁾, wird eine Entfernung der Phenole durch Belüftung in Gegenwart von Erdboden oder von Holzkohle stark beschleunigt. Diese führen zu einer schnelleren Oxydation der Phenole unter Bildung von Stoffen, die mit Chlor keine übelriechenden Verbindungen mehr bilden. Die gleiche Wirkung wird erreicht bei der Filtration verdünnter Phenollösungen durch gut durchlüftbare Boden- oder Holzkohlefilter (Areofilter). Eine biologische Tätigkeit von Mikroorganismen konnte hierbei nicht beobachtet werden.

Schrifttum.

F. Raschig, Zeitschr. f. angew. Chemie **41** (1927), S. 897. — H. Wiegmann, Die Arbeiten der Emschergenossenschaft zur Gewinnung des Phenols aus dem Ammoniakwasser der Ruhrzechen, Glückauf **64** [1928], S. 392, 435, 605. — A. Weindel, Glückauf **63** (1927), S. 401, **64** (1928), S. 498. — P. Hoening, Zeitschr. f. angew. Chemie **42** (1929), S. 325. — H. Wiegmann, Brennstoffchemie **11** (1930), S. 285, Glückauf **68** (1932), S. 33. — W. Weiler, Chem.-Ztg. **61** (1937), S. 836.

¹⁾ Gas- und Wasserfach **73** (1930), S. 275.