

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

A 103

**BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK**

Kolloquium Gasentschwefelung

am 18. Oktober 1957 in Markkleeberg bei Leipzig

SIMON/LANG: Untersuchungen zur Aufklärung des Problems der trockenen Gasentschwefelung (Auszug) — STRANKMÜLLER: Ersatz von Lautmasse — KLEIN/PIRSCHER/WILL: Entfernung von H_2S aus Industriegasen durch Koppers-Feinkoks — STRELLER: Kopperskoks als Entschwefelungsmittel für Winkler-Wassergas — BAUER: Versuche zur Reinigung von Steinkohlenmischgas und Wassergas mit Kopperskoks — SCHMIDT/HANKE: Eignung von Kopperskoks zur Schwefelwasserstoffentfernung aus Steinkohlenmischgas

FFH
A 103_C

1958

3051 A103

AKADEMIE-VERLAG BERLIN



Versuchsstrecke Freiberg

Inventar No.

~~Ungültig~~

3051 A 103



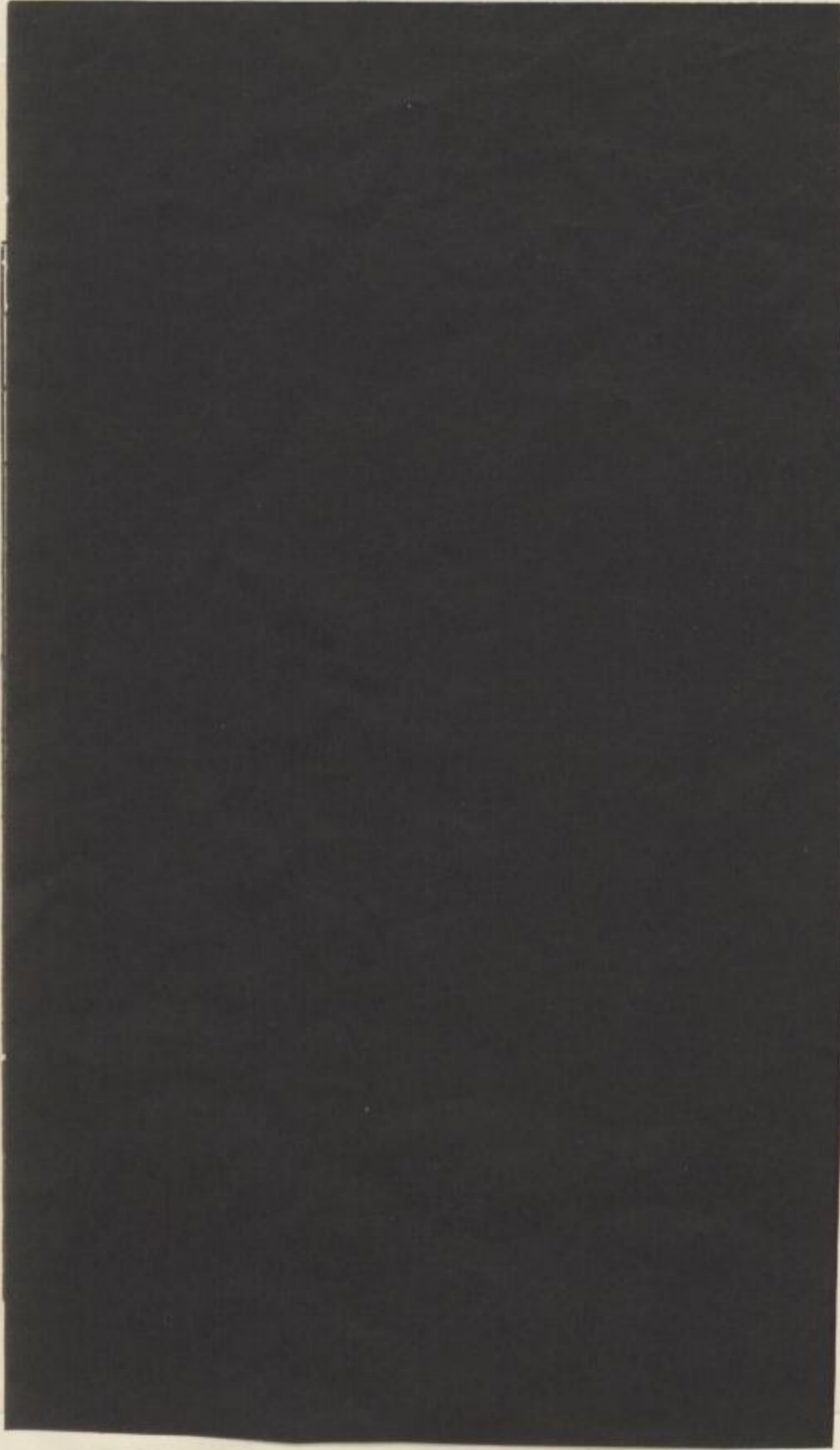
TU BERGAKADEMIE FREIBERG



XU XVI 1142 . A103C

FREIBERGER FORSC

A 103



SCHAFT
REPUBLIK

Leipzig

Verlag

von Leipzig

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940

1940



ERRATENDE VERBODEN

100

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

A 103

BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

Kolloquium

Gasentschwefelung

am 18. Oktober 1957 in Markkleeberg bei Leipzig

SIMON/LANG: Untersuchungen zur Aufklärung des Problems der trockenen Gasentschwefelung (Auszug) — STRANKMÜLLER: Ersatz von Lautmasse — KLEIN/PIRSCHER/WILL: Entfernung von H_2S aus Industriegasen durch Koppers-Feinkoks — STRELLER: Kopperskoks als Entschwefelungsmittel für Winkler-Wassergas — BAUER: Versuche zur Reinigung von Steinkohlenmischgas und Wassergas mit Kopperskoks — SCHMIDT/HANKE: Eignung von Kopperskoks zur Schwefelwasserstoffentfernung aus Steinkohlenmischgas

Versuchsstrecke-Freiberg
Inventar Ungültig
3051 A 103

1958

Akademie-Verlag · Berlin

Freib.-Forsch.-H.	A 103	S. 1—104	42 Bilder	26 Tabellen	Berlin, August 1958
-------------------	-------	----------	-----------	-------------	---------------------

I N H A L T

GEORG GRUSON	
Begrüßung	5
ARTHUR SIMON und MANFRED LANG	
Untersuchungen zur Aufklärung des Problems der trockenen Gasent- schwefelung (Auszug)	7
JOHANN STRANKMÜLLER	
Ersatz von Lautamasse	10
OTTO KLEIN, PETER PIRSCHER und HERBERT WILL	
Entfernung von H_2S aus Industriegasen durch Koppers-Feinkoks . . .	34
GEORG STRELLER	
Kopperskoks als Entschwefelungsmittel für Winkler-Wassergas	51
KARL BAUER	
Versuche zur Reinigung von Steinkohlenmischgas und Wassergas . . .	65
JOACHIM SCHMIDT und EGON HANKE	
Eignung von Kopperskoks zur Schwefelwasserstoffentfernung aus Stein- kohlenmischgas	89



XVI 1142 C
A 103

„Freiberger Forschungshefte“, Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften. Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. H. Härtig. — Chefredakteur: Dipl.-Ing. Rolf Wendler, Freiberg. Klubhaus der Bergakademie, Aug.-Bebel-Str. 5 (Fernruf 2497). — Verlag: Akademie-Verlag, GmbH, Berlin W 8, Mohrenstr. 39 (Fernruf 200386), Postscheckkonto 35021. — Die Freiberger Forschungshefte erscheinen in zwangloser Folge in den Reihen A, B, C und D. Ausführliches Verzeichnis aller lieferbaren Hefte von der Redaktion der Bergakademie oder dem Akademie-Verlag. Preis dieses Heftes: 8,— DM. Bestell- und Verlags-Nr. 2062/196/A 103. Vertrieb: Für das Gebiet der Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel, für das Gebiet der Deutschen Bundesrepublik durch die Buchhandlung Kunst und Wissen, Inhaber Erich Bieber, Stuttgart-N, Hospitalstraße 33a; für das gesamte Ausland über den Buchhandel bei der Deutschen Buch-Export und -Import GmbH, Leipzig C 1, Leninstraße 16. Gesamtherstellung: VEB Druckerei „Thomas Müntzer“ Bad Langensalza. — Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 202 · 100/178/58 des Ministeriums für Kultur, HV Verlagswesen, der Deutschen Demokratischen Republik. — Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten.

Untersuchungen zur Aufklärung des Problems
der trockenen Eisenschwefelung (Auszug)

Begrüßung

Prof. Dr.-Ing. GEORG GRUSON, Freiberg

Ich darf meiner ganz besonderen Freude Ausdruck geben, Sie hier begrüßen zu können.

Wir beschäftigen uns mit der Entschwefelung des Gases auf trockenem Wege. Die Arbeiten, die Ihnen heute vorgetragen werden, sind das Ergebnis der Zusammenarbeit von drei großen Arbeitsgruppen.

Die eine Arbeitsgruppe unter der Leitung von Herrn Professor SIMON von der Technischen Hochschule in Dresden beschäftigt sich mit der Theorie der Funktion der Gasreinigungsmassen und hat uns einiges wesentlich Neues zu sagen.

Die zweite Arbeitsgruppe, die Kommission Gasreinigung, unter Leitung von Herrn Dipl.-Ing. STRANKMÜLLER, IZ Böhlen, hat sich in den letzten Jahren in einer immensen Arbeit mit dem Problem der Versorgung der Gasindustrie der DDR mit Reinigungsmassen beschäftigt. Die zuweilen drohenden Engpässe wurden bezwungen.

Die dritte Arbeitsgruppe „Gasreinigung“ des Arbeitskreises „Thermische Kohleveredlung“ hatte sich neben ihrer Betreuung der Forschungsthemen auf dem Gebiet der Eisenhydroxydmassen vorgenommen, die Anwendbarkeit von Kopperskoks für Gasreinigungszwecke auf breiter Grundlage zu klären und zu lösen.

Alle drei Gebiete, so getrennt und so verschieden sie uns zunächst zu sein scheinen, vereinigen sich zu dem einen großen Ziel: der Sicherung unserer Versorgung mit Reinigungsmassen.

INHALT

INHALT

INHALT

INHALT

INHALT

INHALT

INHALT

INHALT

INHALT

INHALT

INHALT

INHALT

INHALT

INHALT

Untersuchungen zur Aufklärung des Problems der trockenen Gasentschwefelung (Auszug)

VON ARTHUR SIMON UND MANFRED LANG, Dresden

Aus der Praxis der trockenen Gasentschwefelung ist bekannt, daß die verschiedenen Reinigungsmassen unterschiedliche Wirksamkeit gegenüber H_2S -haltigem Leuchtgas zeigen. Insbesondere ist die „künstliche LUX- oder LAUTA-Masse“ in ihrem Reinigungseffekt dem natürlichen Raseneisenerz eindeutig überlegen. Für dieses Verhalten findet man in der Literatur sehr verschiedene, z. T. sich widersprechende Erklärungen. Auf Grund dieser Tatsachen haben wir bei unseren Untersuchungen den Vorgang der trockenen Gasentschwefelung sowohl vom chemischen als auch katalytischen Standpunkt aus betrachtet.

Wir haben auf Grund dieser Anschauung die von RANEY bisher nur für Metalle angewandte Herstellung von oberflächenaktiven Katalysatoren auf oxydische Systeme übertragen. Dabei erschien es für unsere Untersuchungen zweckmäßig, Skelettkontakte aus Natriumferrit-Natriumaluminat-Mischkristallen zu verwenden, da diese Verbindungen auch beim halbtrockenen Bauxitaufschluß eine Rolle spielen. Die durch Absorptionsmessungen an den Skeletten gewonnenen Ergebnisse zeigten dann auch, daß die Verhältnisse bei der Herstellung der LUX-Masse jenen Verfahrenswegen analog sind, die der Gewinnung von RANEY-Kontakten entsprechen. Es besteht also die Möglichkeit, die hohe Aktivität der LUX-Masse als eine Folge der durch die Skelettstruktur bedingten Aktivierung aufzufassen. Daraus würde sich nun eine viel zwanglosere und einfachere Erklärung für die unterschiedliche Wirksamkeit künstlicher und natürlicher Massen ergeben. Lediglich die Absorptionskurven definierter Hydroxyde zeigen hiermit keine Übereinstimmung. Die Sorptionsfähigkeit des reinen γ - $FeOOH$ liegt über der der LUX-Masse, während α - $FeOOH$ und amorphe Produkte eine geringere Aktivität aufweisen [1].

Es konnte auch beobachtet werden, daß sich viele Substanzen bei mehrmaliger Beschwefelung und Regeneration sehr verschieden verhalten. Wir haben alle folgenden Untersuchungen deshalb unter besonderer Berücksichtigung dieser Tatsachen weitergeführt. Dabei ergab sich, daß das sich bildende Eisensulfid bei der Oxydation strukturelle Veränderungen der Massen hervorruft [2]. Bei ungünstigen Wassergehalten der Präparate können diese Umwandlungen sogar einen negativen Einfluß auf die Sorptionsfähigkeit ausüben. Eine abschließende und zusammenfassende Deutung der Regeneration läßt sich jedoch auf Grund des komplexen Charakters des Problems noch nicht geben.

Anders dagegen liegen die Verhältnisse bei der Beschwefelung von Reinigungsmassen. Da die röntgenographischen Untersuchungen der LUX-Masse und der aus

den Mischkristallen gewonnenen Skelette gezeigt hatten, daß es sich um nahezu amorphe, stark gittergestörte Produkte handelt [3], verwendeten wir zu unseren weiteren Arbeiten α - und γ -Hydroxyde als Modellsubstanzen. Geht man außerdem von der Voraussetzung aus, daß der aktive Zustand zumindest vom strukturellen Aufbau mitbestimmt wird, so ist es naheliegend, die Verhältnisse in der kleinsten Struktureinheit, der Elementarzelle, röntgenographisch näher zu charakterisieren. Vergleicht man dabei den Verlauf der gemessenen Gitterkonstanten mit den entsprechenden Absorptionskurven, so erkennt man eine auffallende Übereinstimmung dieser Meßgrößen. Liegen Gitterschrumpfungen vor, so zeigen die Präparate gute Entschwefelungseigenschaften, während bei Gitterdehnungen ein geringeres Reaktionsvermögen gegenüber H_2S zu beobachten ist. Für die ebenfalls von uns gemessenen Gitterstörungen und Teilchengrößen trifft ein solcher Gleichlauf nur sehr bedingt zu.

Bei den neben den Aktivitätsmessungen durchgeführten chemischen Untersuchungen konnten wir feststellen, daß nicht etwa trockener H_2S oder Na_2S -Lösung die beste Wirksamkeit bezüglich der Eisensulfidbildung zeigten, sondern vielmehr die in $NaHS$ -Lösung vorhandenen Hydrogensulfid-Ionen. Die sich aus dieser Tatsache ergebende Schlußfolgerung führt zu folgender Vorstellung der Beschwefelungsreaktion: Es erfolgt kein direkter Sauerstoffersatz durch Schwefel im Gitter, sondern der Sauerstoff reagiert mit HS' -Ionen unter Bildung von Wasser.

Dieser Reaktionsverlauf macht jetzt auch den Einfluß des pH -Wertes der Massen auf ihre Absorptionsfähigkeit verständlich. Ein schwach alkalischer pH -Wert schafft die besten Voraussetzungen für die Entstehung von HS' -Ionen, die unter Wasserbildung den Gitterzerfall einleiten und auf diese Weise eine fortschreitende chemische Umsetzung ermöglichen. Außerdem wirkt Alkali einer Versäuerung der Massen infolge Schwefeloxydation zu Sulfat entgegen. Man hat also hierin eine Erklärung für die Tatsache, daß man in der Praxis in der Lage ist, Reinigungsmassen durch NH_3 -Wasser wiederzubeleben. Spielt aber, wie wir einwandfrei feststellen konnten, das Vorhandensein von HS' -Ionen bei der Beschwefelung eisenhaltiger Massen eine Rolle, so muß sich auch ein Einfluß des Wassergehaltes der Kontakte auf die Absorptionsfähigkeit ergeben. An Hand entsprechender Untersuchungen läßt sich dieser Zusammenhang auch messen. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß das Wasser in günstigen Fällen die Absorptionsfähigkeit beträchtlich erhöhen kann.

Bei der Wirkung, die die Oberfläche auf das Reaktionsvermögen der Präparate ausübt, liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den Gitterstörungen. Eine große Oberfläche wird sich zwar im allgemeinen günstig auf die Reaktionsfähigkeit auswirken, aber ein direkter Zusammenhang zwischen beiden Größen besteht nicht. Faßt man die Ergebnisse zusammen, so kommt man in bezug auf die Verwendbarkeit eisenhaltiger Gasentschwefelungsmassen zu folgender Anschauung: Um die vorhandenen günstigen strukturellen Eigenschaften von Gasreinigungsmassen voll ausnutzen zu können, muß durch genügend Wasser und Alkali dafür gesorgt werden,

daß sich die für die Reaktion nötigen HS' -Ionen bilden können. Eine große Oberfläche unterstützt diese Bestrebungen, da sie auftretende Transportphänomene positiv beeinflussen kann.

Literatur

- [1] SIMON, A., u. MARCHAND, M.: Z. anorg. allg. Chem. **277** (1954) S. 1.
- [2] SIMON, A., u. LANG, M.: Z. anorg. allg. Chem. **286** (1956) S. 20.
- [3] SIMON, A., u. Lang, M.: Z. anorg. allg. Chem. **286** (1956) S. 1.

Diskussion

Prof. Dr.-Ing. GRUSON, Freiberg:

Das Ergebnis dieser Arbeit, diese scharfe Formulierung der Bedingungen, unter denen natürliche Massen arbeiten und künstliche Massen erzeugt werden können, um zu vollem Erfolg zu kommen, ist eine Großtat der Verfasser.

Ersatz von Lautamasse

VON JOHANN STRANKMÜLLER, Böhlen

Ursprünglich war geplant, den Bericht über die Tätigkeit des „Eisenhydroxydschlamm-Ausschusses“ im Rahmen von zwei bis drei Vorträgen zu bieten. Im Interesse einer Konzentrierung der Referate werde ich als Vorsitzender des Eisenhydroxydschlamm-Ausschusses einen Gesamtbericht geben. Der Inhalt meines Vortrages ist daher nicht mein geistiges Eigentum allein, sondern ich trete hier nur als Sprecher für eine große Anzahl von Kollegen, Instituten, Projektierungsbüros und anderen Dienststellen auf. Die einzelnen Teilprobleme werden in einem Umfange behandelt, der für das Verständnis der bisher erzielten Ergebnisse notwendig ist. Zur Beantwortung detaillierter Fragen bei der Diskussion sind die berufensten Fachkollegen des Eisenhydroxydschlamm-Ausschusses anwesend.

Mitte 1954 wurde vom Stellv. Ministerpräsidenten FRITZ SELBMANN ein Fachausschuß berufen. Die von diesem Ausschuß zu lösenden Fragen wurden folgendermaßen formuliert:

- a) Verfahrenstechnische Klärung der Aufbereitung eisenhaltiger Grubenwässer
- b) Beurteilung der bei der Wasseraufbereitung gewonnenen eisenhaltigen Massen für die Gasreinigung
- c) Klärung der Verfahren zur weiteren Behandlung dieser gewonnenen Massen für den Einsatz in der Gasentschwefelung
- d) Klärung der Entschwefelungsverfahren für Neuanlagen

Die Sonderkommission setzte sich aus folgenden Mitgliedern zusammen:

Dr. <i>Bühler</i>	Chemiewerk Greiz-Döhlau
Dr. <i>Eckstein</i>	Inst. für Wasserwirtschaft
Herr <i>Große</i>	HV Gas
Prof. Dr.-Ing. <i>Gruson</i>	Bergakademie Freiberg
Techn. Dir. <i>Hennies</i>	VHZ Schrott
Dr. <i>Lehmann</i>	HV Braunkohle
Dipl.-Ing. <i>Meyer</i>	Inst. für Wasserwirtschaft
Dr. <i>Rademacher</i>	PKB „Kohle“
Dipl.-Ing. <i>Reinhardt</i>	Inst. für Energetik
Dipl.-Ing. <i>Strankmüller</i> (Vorsitzender)	Iz Böhlen

Außer den im Auftrage der Regierung berufenen Kommissionsmitgliedern haben noch eine große Anzahl von Experten mitgearbeitet.

Darunter	Dr. <i>Bankowski</i>	Leunawerke
	Obering. <i>Bauer</i>	Berliner Gaswerke
	Koll. <i>Drees</i>	Kombinat Böhlen
	Dr. <i>Gräfe</i>	Großkokerei Lauchhammer
	Ing. <i>Lösch</i>	Gaswerk Leipzig
	Dr. <i>Mai</i>	Chemiewerk Lauta
	Dr. <i>Nagel</i>	Schwarzheide, jetzt Lauchhammer
	Obering. <i>Neef</i>	PKM Leipzig
	Dipl.-Ing. <i>Riedel</i>	Iz Böhlen
	Herr <i>Röseler</i>	VHZ Schrott
	Ing. <i>Rummel</i>	Inst. für Wasserwirtschaft
	Frau Dr. <i>Scheibitz</i>	ehem. Filmfabrik Wolfen
	Ing. <i>Streller</i>	Kombinat Böhlen
	Dr. <i>Tannenberger</i>	Kombinat Böhlen
	Dr. <i>Wisselinck</i>	Synthesewerk Schwarzheide
	Dipl.-Ing. <i>Wustmann</i>	Hydrierwerk Zeitz

Außerdem wurde an folgenden Instituten und Dienststellen an der Lösung der aufgeworfenen Probleme gearbeitet:

- VEB Maschinenfabrik Halle
- VEB Molekularzerstäubung Meißen
- Fa. Holland, Meißen
- Fa. Krauß-Maffei-Imperial, München
- Projektierungs- und Anlagenbau Chemie, Grimma
(Koll. *Goerz*)
- Wasserwirtschaft Obere Elbe, Dresden und Senftenberg
(Koll. *Börnert* und *Kadner*)
- Iz Böhlen

Viele, die in der Gaserzeugung und Gasentschwefelung Namen und Rang haben, arbeiteten also im Eisenhydroxydschlamm-Ausschuß mit. So ist es auch nicht verwunderlich, daß die bisherige Arbeit des Eisenhydroxydschlamm-Ausschusses erfolgreich gewesen ist, wenn auch, wie bereits im Programm angedeutet, in einzelnen Teilproblemen noch keine vollständig befriedigende Lösung gefunden werden konnte.

Eine Bilanz über den Bedarf und den Bestand an Gasreinigungsmassen, die zu Beginn der Arbeit aufgestellt wurde, zeigte, daß nach den damaligen Kenntnissen in verhältnismäßig kurzer Zeit der größte Teil der gaserzeugenden Betriebe nicht mehr ausreichend mit Trockenreinigungsmasse beliefert werden kann. Zusätzlich zu den von der Regierung gestellten Aufgaben erachtete es der Ausschuß daher als notwendig, sein Hauptaugenmerk auch auf die Lösung der akuten Frage zu richten, nämlich auf die Versorgung der Industrie mit Gasreinigungsmasse in den nächsten Jahren.

Die gaserzeugende Industrie war im wesentlichen aus den Beständen mit Lautamasse und bis zum Jahr 1953 auch im kleinen Umfang mit den vom VEB Eisenerzgrube West, Badeleben, gegrabenen mulmigen Raseneisenerzen versorgt worden. Der

VEB Industrie-Rückstände, Berlin, jetzt VHZ Schrott, der vom Ministerium mit der Erfassung von Eisenhydroxydschlämmen und den Restbeständen an Lautamasse beauftragt worden war, konnte trotz einer allgemeinen negativen Beurteilung der vorhandenen Resthalden im Lautawerk doch noch größere Mengen an brauchbarer Lautamasse nachweisen und für den laufenden Bedarf bergen.

Die Raseneisenerzförderung in Lübben wurde 1953 eingestellt, weil nach Unterlagen der staatl. geologischen Kommission größere abbauwürdige Vorkommen an mulmigen Raseneisenerzen nicht mehr vorhanden sein sollten. Die VHZ Schrott konnte trotzdem laufend noch weitere Vorkommen an Mulmen abbauen.

Mit einem gewissen Stolz kann die VHZ Schrott heute erklären, daß sie den schon 1954 in Kürze zu erwartenden Engpaß bis heute überwand und auch noch für das nächste Jahr einen großen Teil der Gasindustrie mit Gasreinigungsmassen aus der DDR versorgen kann.

Die zu erwartende Erschöpfung der Lautamassebestände und das Fehlen eines neuen Lautamasseanfalles, bedingt durch die Umstellung vom LÖWIG- auf das BEIER-Verfahren in der aluminiumerzeugenden Industrie, machten es notwendig, auf Ausweichstoffe überzugehen. Auf Grund früherer Versuche, die sowohl in Böhlen als auch in Schwarzheide mit guten Ergebnissen durchgeführt wurden, bestand die Aussicht, daß der Eisenhydroxydschlamm der Halden der verschiedenen Wasserwerke und der laufend anfallende Wasserwerksschlamm als Entschwefelungsmasse verwendet werden können. Parallel zu diesen Versuchen hat die VHZ Schrott eine Inventarisierung der Bestände und des Frisanfalles an Eisenhydroxydschlamm bei den Braunkohlen- und den Wasserwerken in der Lausitz zunächst unter dem Gesichtspunkt der Verhüttungsfähigkeit dieses Materials durchgeführt. Der immer größer werdende Engpaß an brauchbarer Gasreinigungsmasse bewirkte in steigendem Ausmaß den Einsatz von Eisenhydroxydschlamm als Entschwefelungsmasse in der gaserzeugenden Industrie. Das Ministerium verfügte deshalb, daß die Verhüttung des Eisenhydroxydschlammes zugunsten der Versorgung der Gasindustrie mit Gasreinigungsmasse zumindest für die nächste Zeit zurückgestellt wird.

Über die Qualität der Eisenhydroxydschlämme verschiedener Herkunft war bei Beginn der Kommissionsarbeit keine einwandfreie Beurteilung vorhanden. Es waren lediglich Analysen, die die VHZ Schrott anfertigen ließ, bekannt, die jedoch zur Beurteilung der Brauchbarkeit dieser Schlämme als Gasreinigungsmasse nicht ausreichten. Die Sonderkommission stand daher vor der Aufgabe, die Mengen der vorhandenen und laufend anfallenden Eisenhydroxydschlämme gutemäßig so zu erfassen, daß eine Gewähr für die Belieferung mit brauchbarer Ersatzreinigungsmasse gegeben war.

Zur Beurteilung der Qualität war es erforderlich, einheitliche Analysenmethoden festzulegen, die eine vergleichende Beurteilung der Ersatzmassen mit der bislang verwendeten Lautamasse zuließen. Da der Zahl der Anfallstellen entsprechend eine große Anzahl derartiger Qualitätsbestimmungen notwendig war, mußte die Kom-

mission veranlassen, daß sich verschiedene Betriebe an der Untersuchung der von der VHZ Schrott gesammelten Proben beteiligten.

Der Einsatz von Eisenhydroxydschlamm anstelle von Lautamasse oder mulmigem Raseneisenerz stellte für die gaserzeugenden Betriebe naturgemäß ein Novum dar. Deshalb wurden vom Ausschuß verschiedene Vorschriften über die Behandlung und die Verwendung von Eisenhydroxydschlamm als Gasreinigungsmasse ausgearbeitet und den Gasbetrieben ausgehändigt.

Im folgenden sollen die Qualitätsfragen und die Qualitätsforderungen speziell behandelt werden. Die Schwankungen in der Qualität der bis 1945 nach dem LÖWIG-Verfahren in der Aluminium-Industrie angefallenen Lautamasse oder Lux-Masse waren im allgemeinen nicht so erheblich, daß eine Untersuchung der laufenden Masselieferungen erforderlich gewesen wäre. Anders liegen die Verhältnisse bei den im Lautawerk noch vorhandenen und mit Natrolith verunreinigten Restbeständen an Lautamasse und beim Raseneisenerz sowie weit mehr noch bei den unter wechselnden Bedingungen anfallenden Eisenhydroxydschlamm. Bei diesen ist eine eingehende Brauchbarkeitsprüfung vor deren Einsatz als Entschwefelungsmasse unbedingte Voraussetzung. Die an eine brauchbare Gasreinigungsmasse gestellten Anforderungen erstrecken sich insbesondere auf:

Wassergehalt:	max. 50%
Summe der Oxyde:	möglichst größer als 55%, bezogen auf trockene Substanz
Gehalt an aktivem Eisen:	60—70% des Gesamteisens
Schwefelaufnahme bei dreimaliger Sättigung mit reinem H_2S :	größer als 45%, bezogen auf trockene Substanz
Gesamtschwefelaufnahme bei vollständiger Sättigung mit reinem H_2S :	größer als 50%, bezogen auf trockene Substanz
Gasdurchlässigkeit bzw. den Gaswiderstand:	im Vergleich zur Lautamasse

Herr Dr. TANNENBERGER vom Kombinat Böhlen hat folgenden Beitrag zu Fragen, die mit der analytischen Bewertung von Gasreinigungsmasse im Zusammenhang stehen, zur Verfügung gestellt:

Die zur Beurteilung von Gasreinigungsmassen meist herangezogene Methode nach HOFSSÄSS beruht auf der Messung der H_2S -Aufnahme nach dem dynamisch-volumetrischen Prinzip und ermöglicht ein sehr rasches Arbeiten allerdings unter Bedingungen, die von den betrieblich angewandten sehr wesentlich abweichen, vor allem hinsichtlich H_2S -Konzentration und Strömungsgeschwindigkeit. Um den betrieblichen Gegebenheiten näherzukommen, wurde von DREES — Böhlen — (noch nicht veröffentlicht) eine Methode entwickelt, die zwar langwieriger ist, jedoch die Durch-

bruchzeiten mit Betriebsgasen und entsprechenden Strömungsgeschwindigkeiten zu erfassen gestattet.

Eine Modifikation der Hofsässmethode bewertet die Beladbarkeit der Reinigungsmasse in einem dreistufigen Verfahren mit zwischengeschalteter Regeneration durch Luftüberleiten. Diese Modifikation ermöglicht die Bestimmung des Kapazitätsfaktors, d. h. die Abschätzung der Beladungshöhe einer Masse mit Schwefel, während bei der Methode nach DREES der Intensitätsfaktor, d. h. die Aktivität einer Masse im Hinblick auf die Feinreinigung des Gases, zum Ausdruck kommt. Die Kombination beider Methoden ermöglicht also bereits weitgehend, über die Brauchbarkeit von Gasreinigungsmassen im praktischen Betrieb etwas auszusagen. Welche Methode brauchbarer ist, hängt letztlich von den betrieblichen Erfordernissen ab.

Da eine absolute Bewertungsskala nicht zu erstellen ist, wurde eine empirische Vergleichsskala mit Lautamasse aufgestellt, die insgesamt neun Güteklassen je nach Durchbruchzeit bzw. Schwefelbeladung umfaßt.

Güteklasse	I	II	III	IV	
Durchbruch in Std.	260—300	220—260	190—220	160—190	
% Schwefel nach Hofsäss	52— 60	44— 52	38— 44	32— 38	
Güteklasse	V	VI	VII	VIII	IX
Durchbruch in Std.	130—160	100—130	70—100	40—70	0—40
% Schwefel nach Hofsäss	26— 32	20— 26	14— 20	8—14	0— 8

In den Hamburger Gaswerken hat Dr. SCHMIDT die Bewertung von Gasreinigungsmassen auf eine ganz ähnliche Basis gestellt. Auch er wendet zwei Methoden an, die auf die Erfassung des Intensitäts- und des Kapazitätsfaktors hinauslaufen. An Hand von Vergleichen mit der Gehaltsbestimmung an aktivem Eisen nach BUNTE und Mitarbeitern wurde festgestellt, daß Intensität und Kapazität einer Masse nicht immer gleichsinnig verlaufen müssen, d. h., daß hohe Beladbarkeit nicht immer mit guten Feinreinigungseigenschaften, ausgedrückt in langen Durchbruchzeiten, verbunden ist, eine Erscheinung, die durch die Böhlener Untersuchungen voll bestätigt werden kann.

ULRICH von der HV Gas, Abt. Technik, hat ein interessantes Verfahren für die Messung des Intensitätsfaktors mit Hilfe der Reaktionszeitspanne entwickelt, das sich ebenfalls sehr eng an die Betriebsbedingungen anzupassen versucht. Ausgehend von der Definition der maximal zulässigen Reaktionszeitspanne als jenem Zeitbedarf, der sich bis zum H_2S -Durchbruch, d. h. bis zum ersten qualitativen Nachweis mit Bleiazetatpapier ergibt, wird eine Methode zur Messung dieser Größe über die Gas-

geschwindigkeit angestrebt. Von Nachteil ist, daß die Indikation rein qualitativ erfolgt, der Durchbruch im ersten Stadium etwas unregelmäßig ist und dadurch die Reproduzierbarkeit zu wünschen übrig läßt. Aus dieser Erkenntnis heraus wurde z. B. bei der Methode DREES festgelegt, daß als Durchbruch nicht das erste Auftreten von H_2S im gereinigten Gas, sondern die Mengen von 1 g H_2S -Schwefel pro m^3 bei Rohgasgehalten von ca. 6 bis 10 g/m^3 angesehen wird. Die Bestimmung des H_2S im Reingas erfolgt in der üblichen Weise mit Cadmiumazetatlösung, die Auswertung des 1-g-Durchbruchs am besten durch graphische Interpolation.

Daß für die Bewertung von Wasserwerksmassen, Raseneisenerzen und ähnlichen eisenhaltigen Gasreinigungsmassen auch die Zusammensetzung wichtig ist und untersucht wurde, sei nur kurz erwähnt. Bestimmt wurden Wassergehalt, Eisenoxyd, Tonerde, Kalk und das Salzsäureunlösliche als Sand + säureunlöslicher Ton.

Zusammenhängen zwischen Aktivität der Massen und ihrem Porenvolumen ist nicht nachgespürt worden, obwohl sie für den praktischen Einsatz der Gasreinigungsmassen von großer Bedeutung sind. Andererseits lassen sich die mit der Porosität zusammenhängenden Eigenschaften durch entsprechende Trocknung und Aufbereitung ziemlich stark beeinflussen; wie weit solche Maßnahmen aber praktisch durchgeführt werden können, läßt sich nur schwer voraussehen. Auf die sogenannte Gefriertrocknung zur Erzielung einer lockeren Struktur und Beschleunigung der Entwässerung besonders nasser Schlämme als vorbereitende Operation für die Masseverwertung sei hier hingewiesen. HOFSSÄSS hat für die Messung des Hohlraum- und Porenvolumens sowie der Oberflächenentwicklung und Raumerfüllung ebenfalls ein Verfahren bekanntgegeben, das auch auf Gasreinigungsmassen angewandt werden kann. Die Erfahrungen, die früher damit gesammelt wurden, befriedigten jedoch nicht, so daß von solchen Messungen zur Bewertung von Wasserwerks- und Raseneisenerzmassen Abstand genommen wurde.

Im Rahmen einer Ringuntersuchung, an der die Laboratorien des VEB Gasversorgung Berlin, des Energie-Instituts Markkleeberg und des Kombines „Otto Grotewohl“, Böhlen, beteiligt waren, konnten einige noch schwache Punkte in der bisherigen Bewertungsanalytik entdeckt werden, die auf die Reproduzierbarkeit erheblichen Einfluß nehmen. Es erscheint als sehr notwendig, die Methode der Bewertung von Gasreinigungsmassen so zu standardisieren, daß der Streubereich bei den einzelnen Untersuchungsstellen auf ein erträgliches Maß reduziert werden kann. Hierzu erscheinen folgende Festlegungen als erforderlich:

- a) Probevorbereitung: Trocknungsart und Einstellung bestimmter Wassergehalte
- b) Beladungsweise: Gasart und H_2S -Konzentration, Strömungsgeschwindigkeit
- c) Regenerationsweise: N_2 -Zwischenspülung, Oxydationsgeschwindigkeit
- d) Auswertung der Messung: Analytik des aufgenommenen Schwefels. Bilanzierung

Diese Punkte sind sinngemäß für die Methode nach HOFSSÄSS bzw. DREES abzuwandeln.

Der Ausschuß hat auf Grund der Prüfungen nach HOFSSÄSS und DREES die Massen in vier Bewertungsklassen eingeteilt, und zwar:

- Qualität 1: Eine Masse mit der Qualität normaler Lautamasse
- Qualität 2: Massen mit mindestens 80%iger Lautamasse-Qualität
- Qualität 3: Massen mit mindestens 60%iger Lautamasse-Qualität
- Qualität 4: Massen unter 60%iger Lautamasse-Qualität

Letztere ist für die Gasentschwefelung unbrauchbar und blieb daher bei den Massebilanzen unberücksichtigt.

Der Ausschuß mußte auf Grund der Tatsache, daß nicht in allen Wasserwerken der anfallende Eisenhydroxydschlamm so gewonnen wird, daß man ihn später wieder bergen kann, um ihn als Wertstoff der Gasindustrie zuzuführen, veranlassen, daß die einzelnen Betriebe beauftragt werden, den Prozeß der Enteisung so zu führen, daß der Eisenhydroxydschlamm wiedergewinnbar für den Bergungsbetrieb bereitsteht. Leider ist das Verständnis hierfür noch nicht bei allen Betrieben vorhanden; denn es ist selbstverständlich billiger, wenn man den Eisenhydroxydschlamm in irgendeine Grube ableiten kann, möglichst in eine so große Grube, daß man mehrere Jahre keine Sorgen mit dem Anfall des Eisenhydroxydschlammes hat. Dieser Standpunkt ist jedoch falsch, da entweder die Gasindustrie früher oder später gezwungen wäre, ihre Leistung mit Rücksicht auf die fehlende Gasreinigungsmasse zu drosseln oder Gasreinigungsmasse aus anderen Ländern zu importieren oder teure Investitionen durchzuführen, um die bisherigen Gasreinigungsmethoden durch andere, möglicherweise Naßreinigungsmethoden, zu ersetzen.

Wir hoffen, daß durch das heutige Kolloquium das Interesse für die Wichtigkeit der Wiedergewinnung der Gasreinigungsmasse, soweit nicht schon vorhanden, geweckt wird.

Zusammenfassend kann also hinsichtlich der Frage der laufenden Versorgung der Gasindustrie mit Gasreinigungsmasse festgestellt werden:

Das Zusammenwirken aller Fachkollegen im Ausschuß, insbesondere die VHZ Schrott, hat es ermöglicht, daß die akute Gefahr des Gasreinigungsmassemangels für beinahe vier Jahre beseitigt wurde. Auch im kommenden Jahr ist der größte Teil der Versorgung durch inländische Massen sichergestellt.

Die ständig steigende Gaserzeugung und die laufend sinkende Beschaffungsmöglichkeit von guter Lautamasse und mulmigen Raseneisenerzen aus der DDR selbst, also zwei sich addierende Momente, zwingen dazu, neben der Organisation der Erfassung des laufenden Eisenschlammanfalls aus den vorhandenen Enteisungsanlagen der Wasserwerke auch bei den geplanten Tagebauaufschlüssen in der Lausitz von vornherein derartigen Eisenhydroxydschlamm als Gasreinigungsmasse zu gewinnen. Die Grubenabwässer der Lausitzer Braunkohlen-Tagebaue besitzen Eisengehalte zwischen 80 und 160 mg/l und mehr. Der weitere Umstand, daß der Vorfluter des zukünftigen Großkombinates „Schwarze Pumpe“, die Spree, nach verhältnismäßig kurzem Lauf die Großstadt Berlin erreicht, zwingt, unabhängig von dem Verwen-

dungszweck des Eisenhydroxydschlammes, das Wasser vor Einleitung in den Fluß zu enteisen.

Da die Wasserwerksmassen hinsichtlich ihres Entschwefelungseffektes bei den verschiedenen Anfallstellen, begründet durch die verschiedenen angewandten Technologien beim Enteisungsprozeß, sehr unterschiedliche Qualitäten aufweisen, wurde vom Institut für Wasserwirtschaft eine Forschungsarbeit durchgeführt mit dem Ziel, ein Verfahren zu entwickeln, das eine wirtschaftliche Enteisung zuläßt und gleichzeitig einen guten Eisenhydroxydschlamm zur Verwendung als eine der Lautamasse äquivalente Gasreinigungsmasse garantiert. Dem Institut für Wasserwirtschaft ist es gelungen, diese Forschungs- und Entwicklungsarbeit mit positivem Ergebnis abzuschließen. Im Heft 5/1957 der „Wasserwirtschaft/Wassertechnik“ wird hierüber von Herrn Ing. RUMMEL berichtet. Da angenommen werden kann, daß der Inhalt dieses Artikels bekannt ist, sei nur kurz zusammengefaßt:

Es gelingt in einem zweistufigen Kalkungs- und Belüftungsverfahren, das kristallin ausgefällte zweiwertige Eisenhydroxyd unter Beibehaltung der kristallinen Struktur in ein für die Gasreinigungszwecke geeignetes dreiwertiges Eisenhydroxyd umzuwandeln. Dieses zweistufige Verfahren erfolgt in einem Becken. Dem schließt sich ein Absetzbecken an, aus dem der teilentwässerte Schlamm mit etwa 99,8% Wasser abgepumpt werden kann.

Damit wäre die Aufgabe, die von der Wasserwirtschaft gelöst werden sollte, eigentlich erledigt.

Bis zum geschilderten Erfolg war man der Ansicht, daß damit die größten Schwierigkeiten beseitigt sind und daß die nachfolgende Trocknung des Schlammes auf 50% Restwassergehalt (entsprechend den Forderungen als Gasreinigungsmasse) nach einer der vielseitigen Entwässerungs- und Trocknungsmethoden kein schwieriges Problem mehr darstellt. Leider ist dem nicht so. Die Schwierigkeiten dauern bis zum heutigen Tage noch an, wenn man sich nicht als wirtschaftlich denkender Ingenieur mit einer unwirtschaftlichen Lösung zufrieden gibt.

Der Entzug des Wassers bis auf 50% Restwassergehalt aus dem Schlamm ist nach allen gegebenen Möglichkeiten versucht worden.

Zuerst einige Verfahren mit negativem Ergebnis.

a) Eindampfung des pumpfähigen Schlammes

Dieses Verfahren scheidet aus wegen der bekannten hohen Investkosten für Verdampfungsanlagen und der noch höheren Betriebskosten für den Energiebedarf.

b) Ausfriermethode

Für einen ganzjährigen Dauerbetrieb, bei dem die Kälte künstlich erzeugt werden muß, trifft das gleiche zu wie für die Verdampfungs-methode, nur daß bekanntlich eine Kältekalorie noch teurer ist als eine Wärmekalorie. Es muß jedoch betont wer-

2

den, daß dieses einstufige Verfahren eine ausgezeichnete Massequalität hinsichtlich des Wassergehaltes ergibt. Billig kann dieses Verfahren im Winter durchgeführt werden, wo uns die Natur die Kälte gibt. Besonders den Masseverbrauchern sei bekanntgegeben, daß eine so behandelte Gasreinigungsmasse nach dem Auftauen das Wasser abgibt und auch keine neue Wassermenge mehr aufnimmt. Es besteht also die Möglichkeit, bei evtl. Anlieferung eines vielleicht zu nassen Eisenhydroxydschlammes auf diese Weise billig den Massevorrat auf die erforderliche Restwassermenge zu entwässern.

c) Sämtliche Methoden, die als Grundlage das Prinzip der Zentrifugalkraft verwenden

Das Versagen dieser Verfahren ist in der Hauptsache wohl darin zu suchen, daß der Unterschied der spezifischen Gewichte Eisenhydroxydschlamm : Wasser nur 1,003 beträgt.

Nun zu Methoden, die mit einem gewissen Erfolg bzw. mit einem gewissen Erfolgversprechen durchgeführt worden sind.

Das Institut für Wasserwirtschaft hat sich über seine eigentliche Aufgabe hinaus des Problems der weiteren Entwässerung des Schlammes angenommen. Es wurden vielseitige Versuche in der in Buchwalde erstellten Versuchsanlage durchgeführt. Nähere Einzelheiten sind aus der im Heft 9/1957 der „Wasserwirtschaft/Wassertechnik“ erschienenen Veröffentlichung des Herrn Ing. RUMMEL zu entnehmen.

Es kristallisierten sich dabei folgende Erkenntnisse heraus:

a) Es ist grundsätzlich möglich, eine Vorentwässerung mit Drehzellenfiltern durchzuführen.

b) Mit Drehzellenfiltern ist eine spezifische Leistung erzielt worden von 160 l/m²h Filterfläche. Diese Leistung konnte durch exakte wissenschaftliche Untersuchungen auf einen optimalen Wert von etwa 210 l/m²h gesteigert werden.

c) Mit Drehzellenfiltern ist eine Entwässerung bis auf etwa 75—80% möglich, das bedeutet, daß noch ein weiterer Trocknungsprozeß bis auf 50% nachgeschaltet werden muß. (80% auf 50% bedeutet Entfernung von 5% Wasser, bezogen auf den Anfangswassergehalt von 99,8%.)

d) Die Filtrierbarkeit des Eisenhydroxydschlammes bzw. die Leistung der Filter wird erhöht, wenn der gefällte Schlamm zuerst einer ein- bis zweitägigen Alterung unterzogen wird. Hierbei sinkt der Wassergehalt im Eisenhydroxydschlamm von 99,8% auf etwa 99,5%.

Was diese gering scheinende Entwässerung besagt, zeigt Bild 1. Setzt man das Ausgangsmaterial mit 99,8% Wassergehalt = 100 Volumen-% an, so ist bei einem Wassergehalt von 99,5% das Volumen bereits auf 40% abgesunken.

Für die Entwässerung von 80 auf 50% H₂O erwies sich der Vorschlag von Herrn HOLLAND mit Drehrohren als geeignet. Es kann garantiert werden, daß eine solche

Behandlung keinerlei negativen Einfluß auf die Qualität der Gasreinigungsmasse ausübt. Außerdem ist beim Betrieb mit einem Drehrohrofen kein Spezialist nötig.

Ein Versuch, den auf 70–80% vorentwässerten Schlamm auf dampf-beheizten Rillenwalzen nachzutrocknen, verlief negativ. Es zeigte sich, daß der Eisenhydroxydschlamm auf den Auflageflächen der dampf-beheizten Rillenwalzen übertrocknet wird und man nicht erwarten kann, daß der im Inneren der Masseform noch bestehende Wassergehalt sich mit dem übertrockneten Produkt auf der Oberfläche ausgleicht.

Aus dem bisher Geschilderten ergibt sich für die Entwässerung des Schlammes folgender Verfahrensgang:

Altern, Drehzellenfilter, Drehrohrofen (Bild 2, links).

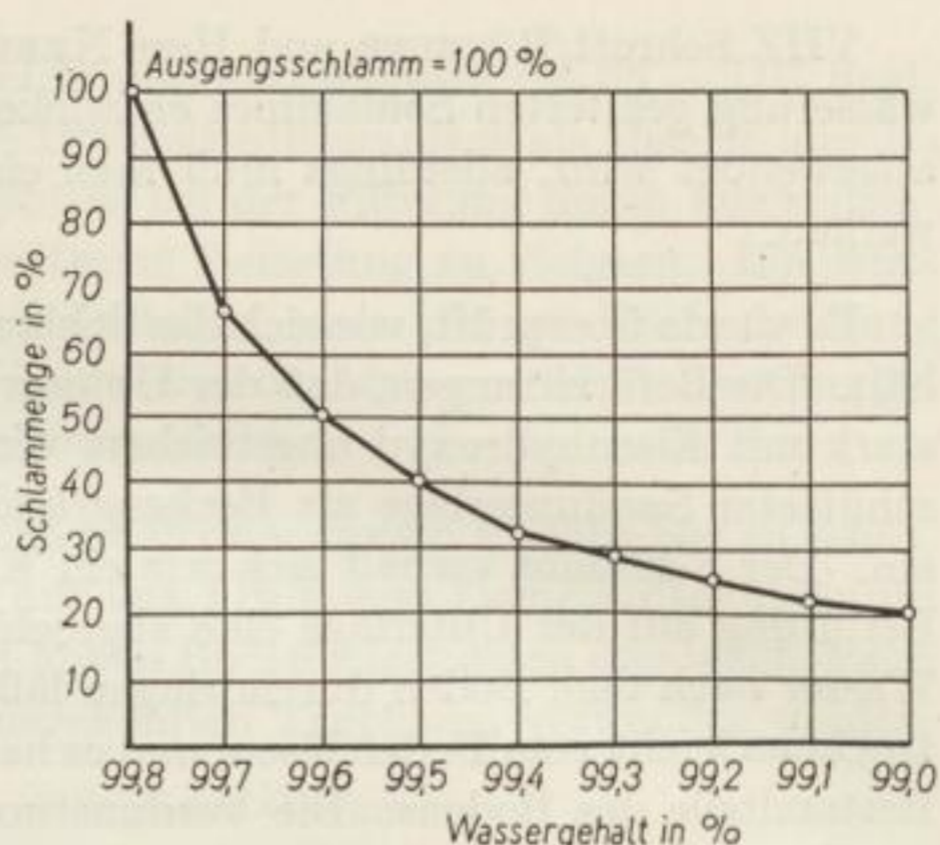


Bild 1. Masseminderung

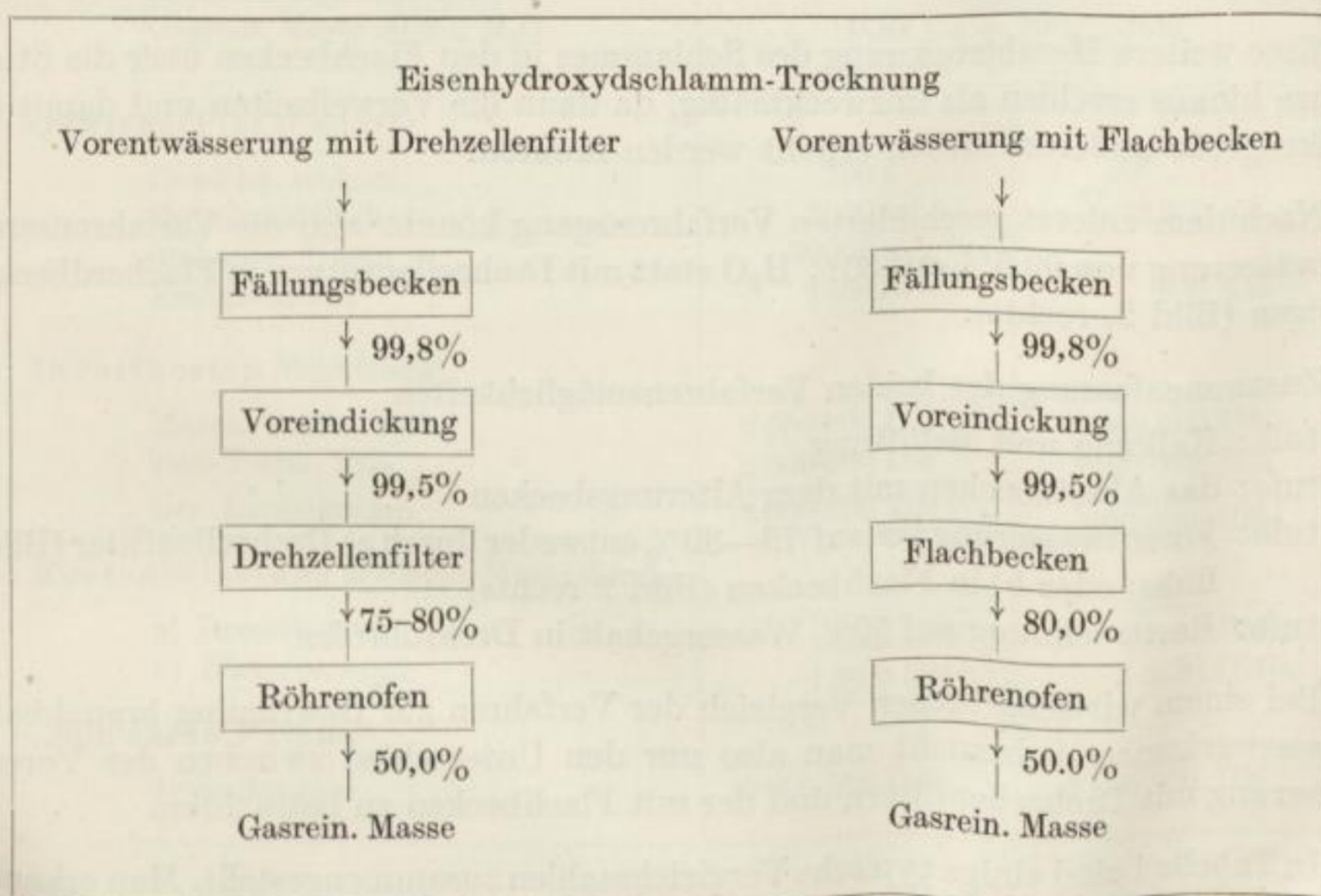


Bild 2

Wegen der geringen spezifischen Leistung der Drehzellenfilter sind große Anlagen erforderlich. Hierauf und auf die Betriebskosten wird später noch eingegangen.

VHZ Schrott/RÖSELER und Herr NEEF haben eine andere Methode zur Vorentwässerung gealterten Schlammes entwickelt, die bereits an vielen Stellen praktisch angewendet wird, allerdings muß man einschränkend sagen, bei kleineren Wasserwerken.

Es wurde überprüft, wie sich der Schlamm bei flacher Beflutung von Becken verhält. Die Befürchtungen, daß der Untergrund der Becken durch die Beflutung sehr stark mit Eisenhydroxyd angereichert wird, trafen nicht zu. Selbst bei locker geschütteter Sandunterlage als Beckengrund dringt der Schlamm nicht in den Sand ein. Der Schlamm verhält sich wie ein Kolloid und bildet offenbar kurz nach der Beflutung auf der Unterlage eine abgeschlossene Haut, die nur noch sehr langsam Wasser nach dem Boden durchdringen läßt. Der Schlamm läßt sich nach dem Antrocknen leicht vom Boden lösen, und es haften lediglich an der Schlammhaut geringe Bestandteile des Bodens. Die Verdunstung einschließlich des Wasserentzuges über der Bodenschicht ist jedoch so groß, daß bei flacher und einmaliger Beflutung der Schlamm in verhältnismäßig kurzer Zeit stichfest wird. Die Herabtrocknung des Schlammes auf einen Wassergehalt von 80% ergab Zeiten, die auch für größere Wasserwerke noch erträgliche Flächengrößen für die Flacherdbecken ermöglichen.

Der wirtschaftliche Vorteil der Verwendung von flachen Erdbecken wurde vor allem darin gesehen, daß der Schlamm mit normalem Arbeitsaufwand aus den Becken ausgetragen werden kann.

Eine weitere Herabtrocknung des Schlammes in den Flachbecken über die Stichgrenze hinaus erschien als unzweckmäßig, da dann die Verweilzeiten und damit die Beckengröße außerordentlich erhöht werden müßten.

Nach dem zuletzt geschilderten Verfahrensgang könnte also die Verfahrensstufe Entwässerung von 99,5% auf 80% H₂O statt mit Drehzellenfiltern in Flacherdbecken erfolgen (Bild 2, rechts).

Zusammenfassung der beiden Verfahrensmöglichkeiten

1. Stufe: Kalkung und Belüftung
2. Stufe: das Absetzbecken mit dem Alterungsbecken
3. Stufe: Vorentwässerung bis auf 75—80% entweder durch a) Drehzellenfilter (Bild 2 links) oder b) in Flachbecken (Bild 2 rechts)
4. Stufe: Resttrocknung auf 50% Wassergehalt in Drehrohröfen

Bei einem wirtschaftlichen Vergleich der Verfahren zur Gewinnung brauchbarer Wasserwerksmassen braucht man also nur den Unterschied zwischen der Vorentwässerung mit Drehzellenfiltern und der mit Flachbecken zu betrachten.

In Tabelle 1 sind einige typische Vergleichszahlen zusammengestellt. Man erkennt, daß die Investitionsmittel für die Drehzellenfilteranlage etwa sechs- bis siebenmal so hoch sind als die der Flachbeckenanlage. Die Betriebskostenbelastung je t Masse durch Abschreibung und Energie allein betragen bei Drehzellenfiltern $\approx 76,-$ DM/t, bei Flachbecken $\approx 8,30$ DM/t. An dieser Stelle sei erwähnt, daß der Verkaufspreis

von 1 t Lautamasse bei 50,— DM und bei Wasserwerksmassen bei 35,— DM liegt. Von diesem Standpunkt aus muß also eine Drehzellenfilteranlage als absolut unwirtschaftlich abgelehnt werden. Vielleicht gibt es bei der Filterung durch Drehzellenfilter noch andere Möglichkeiten, die spezifische Belastung zu steigern. Ein wirtschaftlicher Erfolg wird sich aber nur dann einstellen, wenn die spezifische Leistung der Filteranlage/m²h Filterfläche auf ein Vielfaches der bisher erzielten Leistung gebracht werden kann, was jedoch unmöglich sein dürfte.

Der einzige Nachteil bei den Flachbecken ist in dem großen Platzbedarf zu sehen. Da diese Flachbecken jedoch im Prinzip nur aus 1 m hohen Dammaufschüttungen bestehen, also eigentlich kein Bauwerk mit hohen Bodenbelastungen darstellen, kann z. B. neuaufgeschüttetes Gelände eines ausgekohlten Tagebaues verwendet werden.

Tabelle 1. Eisenhydroxyd-Schlamm-Gewinnung

	Vorentwässerung mit Drehzellen- Filter	Vorentwässerung mit Flachbecken
Kapazität: Wasserdurchsatz Fe-Gehalt Schlammmenge 99,5% H ₂ O Gasrein. Masse 50,0% H ₂ O	2400 m ³ /h 85—100 mg/l 83 m ³ /h 0,84 t/h = 7000 t/Jahr	
Gewicht/Platzbedarf: Gewicht, technol. Erf. Grundfläche umbauter Raum Energiebedarf	750 t 3000 m ² 30000 m ³ 1350 KW	25 000 m ² 100 KW
Investkosten (Schätzung): Masch. Techn. Teil Bau-Techn. Teil Ges. Investkosten	2 000 000 DM 2 000 000 DM 4 000 000 DM	200 000 DM 400 000 DM 600 000 DM
Kostenbelastung je t Rein. Masse durch: a) Investkosten b) Elektroenergie	40,0 DM/t 36,0 DM/t	6,0 DM/t 2,30 DM/t
„Schwarze Pumpe“ Investkosten:	33 000 000 DM	5 000 000 DM

Es ist auch denkbar, anstelle von Flachbecken große Wannen übereinander aufzustellen, wobei gleichzeitig eine voll mechanisierte Beräumung möglich ist.

Die genannten Werte, die selbstverständlich nur die Größenordnung angeben, zeigen, daß dieses Problem noch nicht ingenieurtechnisch befriedigend gelöst ist. Der

VEB PKB „Kohle“ hat deshalb den Vorschlag unterbreitet, den mit 99,5% anfallenden Schlamm mit der trockenen, ebenfalls eisenhaltigen Kesselasche zu vermischen. Dieses Gemisch läßt sich brikettieren und kann dann der Eisenverhüttung zugeführt werden. Wenn mit diesem Vorschlag auch das Entwässerungsproblem des Eisenhydroxydschlammes auf billigste und einfachste Weise gelöst ist, so müssen an dieser Stelle trotzdem die Interessen der Gasbetriebe vertreten werden, wie dies auch der Akademie der Wissenschaften gegenüber bereits getan wurde. Die Massemenge, die unbedingt für die Entschwefelung in den Gasbetrieben notwendig ist, muß als Gasreinigungsmasse gewonnen werden. Wenn man sich nur auf einen kleineren Teil des anfallenden Eisenhydroxydschlammes im Kombinat „Schwarze Pumpe“ stützen muß, dann gewinnt auch die bisher wirtschaftlichere Methode der Flachbecken trotz des spezifisch größeren Areals mehr Interesse.

Ob für den Export noch weitere Wasserwerksmassen als Gasreinigungsmassen gewonnen oder besser in der Eisenverhüttungsindustrie der DDR verwendet werden sollen, werden nun die Außenhandelsorgane auf Grund der Wirtschaftlichkeit entscheiden können. Bemerkt muß werden, daß gute Gasreinigungsmassen in der gesamten Welt einen großen Engpaß darstellen.

Ein weiterer Weg zur Gewinnung von Gasreinigungsmassen ist die Wiederverwendung von abgerösteten Massen. Nach Versuchen sind die bei milden Temperaturen abgerösteten Massen brauchbar. Da die schwefelbeladenen Massen jedoch z. Z. gemeinsam mit Schwefelkies verarbeitet werden, bedarf es organisatorischer Maßnahmen und evtl. kleinerer Investitionen, um diese wirtschaftliche Möglichkeit ausnutzen zu können.

Mit dem Vortrag sollte ein allgemeines Bild über die Situation in der Versorgung der Industrien mit Gasreinigungsmasse gegeben werden. Auf die Methode mit Aktivkohle ist mit Rücksicht auf die folgenden Vorträge nicht eingegangen worden.

Als Gesamtergebnis kann festgestellt werden, daß durch die Zusammenfassung aller Beteiligten in einem Sonderausschuß dringende Probleme gelöst worden sind und der Industrie Ergebnisse der Arbeiten zur Verfügung stehen, bzw. die Aufgabenstellung für die Verbesserung eines noch nicht befriedigend gelösten Teilproblems erarbeitet worden ist.

Diskussion

Prof. Dr.-Ing. GRUSON, Freiberg:

Es ist eine Fülle von Arbeit in dem Ausschuß „Eisenhydroxydschlamm“ geleistet worden, die — wie ich glaube — nur zu einem Teil in den Ausführungen von Herrn STRANKMÜLLER zum Ausdruck gekommen ist.

Es liegen so viele gemeinsame Entwicklungsrichtungen vor, und es gibt so viel Stoff zur Diskussion, daß ich jetzt um Wortmeldungen bitte. Allein von der Methode her gesehen, ist sehr viel zu sagen.

Dr. KLEIN, Schwarzheide:

Die Schwarze Elster enthält große Mengen an Eisen, die bei der Wasseraufbereitung in Schwarzheide anfallen. Wir haben uns mit dem Problem befaßt, diesen Eisenschlamm zu entwässern und für die Schwefelgrobreinigung einzusetzen. Dabei sind wir bei Filtrationsversuchen mit Zellenfiltern auf große Schwierigkeiten gestoßen, die wir nicht überwinden konnten.

Weiter haben wir in Schwarzheide Versuche durchgeführt, verschiedene Eisenschlämme, die uns zur Verfügung gestellt worden sind, schonend zu trocknen. Dabei wurde gefunden, daß diejenigen Schlämme, die unter Verwendung von Kalk aus dem Wasser ausgefällt worden waren, nach der Trocknung silicagelartige Struktur angenommen hatten, so daß sie spröde und hart waren. Ihre Porosität entsprach ebenfalls nicht jenen Eisenoxyd-Massen, die früher verwandt wurden, wie Lautamasse und dergleichen. Bei Schwefelbeladungsversuchen, deren Ergebnisse jedoch etwas widerspruchsvoll waren, wurde gefunden, daß die unter Verwendung von Kalk ausgefallenen Eisenschlämme geringere Wirksamkeit hatten als die ohne Kalk gewonnenen.

Ferner möchte ich noch mitteilen, daß Schwarzheide bei Verwendung von Eisenschlamm zur Herstellung von Feinreinigermasse, die dazu gebraucht wird, um den organischen Schwefel katalytisch bei Temperaturen von 170—200°C aus dem Synthesegas zu entfernen, gute Erfahrungen gemacht hat. Bei der Herstellung wird Eisenoxyd mit 30% Soda gemischt, getrocknet und gekörnt. Seit Jahren wird auf diese Weise von uns ebenfalls ein Beitrag geleistet, um die Lautamasse durch Eisenschlämme großtechnisch zu ersetzen.

Obering. NEEF, Leipzig:

Das Gas, das wir zeitweilig liefern, ist nicht nur, wie Herr Prof. GRUSON sagte, etwas anrühlich, sondern es stinkt, und es stinkt zuweilen ganz gewaltig. Es ist nicht angenehm, zuzusehen, wie sich unsere Verbrauchsgeräte ziemlich schnell in irgendwelche Metallschwefelverbindungen auflösen. Ich habe dies gesagt, um Ihnen zu zeigen, daß wir vor einem Problem stehen, das unbedingt gelöst werden muß, und daß wir in absehbarer Zeit unseren Gaswerken genügend Reinigermasse zur Verfügung stellen müssen, um diese Schäden endgültig zu verhindern.

Die Möglichkeit, Eisenhydroxydschlamm für diese Zwecke zu verwenden, hat Herr STRANKMÜLLER ausführlich dargelegt. Der Anfall reicht aber zumindest in den nächsten Jahren noch nicht aus, um den Bedarf voll zu decken.

Nach einer Besprechung mit der VHZ Schrott müssen wahrscheinlich für das Jahr 1958 rund 15000 t Masse importiert werden. Die Kosten sind bei dem Massepreis im Ausland mit 60,— bis 70,— DM/t immerhin relativ hoch.

Ein Weg zur Abhilfe ist darin zu erblicken, daß ein Teil oder, wenn möglich, die gesamte Menge der aufgebrauchten Reinigermasse wieder nutzbar gemacht wird, also von den Röstereien zurückkommt und im Kreislauf wieder eingesetzt wird. Das hätte vor allem für die Verwendung von Eisenhydroxydschlamm Vorteile. Abgesehen davon, daß mengenmäßig mehr Masse zur Verfügung stünde, wird der an sich dicht lagernde Eisenhydroxydschlamm aufgelockert, da die abgeröstete Masse meist körnig ist. Bei der Trocknung des Schlammes ließe sich die Nach Trocknung, also die Herabminderung des Wassergehaltes von 80% auf 50%, vermeiden.

Das Eisenoxyd in der abgerösteten Masse wird beinahe mit 0% Wasser angeliefert. Es könnte also allein durch Mischen ein Produkt hergestellt werden, das den Anforderungen an Masse in bezug auf Wassergehalt entspräche. Es wäre nur erforderlich, den stichfest gewordenen Schlamm mit der gelieferten abgerösteten Masse zu mischen.

Die Schwierigkeiten, die trotzdem bestehen, wurden auch bereits angeführt. Ich möchte nun alle, die die Möglichkeit haben, darum bitten, diese bestehenden Schwierigkeiten beseitigen zu helfen.

Wir müssen die Röstereien veranlassen, bei niederen Temperaturen abzurösten. Das ist technisch möglich auch ohne allzustarke Verminderung des SO₂-Gehaltes, indem von dem erzeugten Gas ein Teil gekühlt und im Rückstrom dem Ofen wieder zugeführt und damit die Verbrennungs-

temperatur dem Ofen entsprechend reduziert wird. Dies erfordert aber zusätzliche Mittel für die chemischen Betriebe. Außerdem ist dabei kaum zu vermeiden, daß die Leistung der Öfen etwas zurückgeht. Es müßten, soweit Reserven vorhanden sind, diese mit in Betrieb genommen werden oder ein zusätzlicher Bau von Öfen erfolgen. Kostenmäßig dürfte dies gegenüber den Kosten, die durch Importe entstehen, überhaupt nicht ins Gewicht fallen. Allerdings müßten noch die Transportwege in den Fabriken geändert werden, um die beiden Materialien, Pyrite und Reinigermasse, vollkommen getrennt verarbeiten zu können. Besser wäre es, und das ist auch vorgesehen, die Idee weiter zu verfolgen, daß einige Werke nur die Verarbeitung beladener Massen übernehmen. Die Weiterverarbeitung in der Eisenindustrie erfährt bei diesem ganzen Vorgang keinen Nachteil. Es steht ihr genau so viel Material wie vorher zur Verhüttung zur Verfügung. Es wird lediglich durch den einmaligen oder zweimaligen Ringlauf des Materials für kurze Zeit ein scheinbarer Ausfall verursacht. Auf die Dauer werden aber durch den Mehrein-
satz an Eisenhydroxydschlamm größere Mengen zur Verfügung gestellt.

Dr. TANNENBERGER, Böhlen:

Die Beschäftigung mit der Gasreinigung von der analytischen Seite her hat uns dazu geführt, daß wir auch auf die etwas eigenartige Reaktionsweise dieser Entschwefelungsmassen eingegangen sind. In dieser Beziehung ist es doch immerhin interessant, Vergleiche zwischen den anorganischen und organischen Gasreinigungsmassen zu ziehen.

Herr Dr. LANG hat ja in seinem Vortrag die anorganische Seite sehr eingehend beleuchtet, allerdings nur bis zu dem Punkt der Schwefelbindung. Es ist aber von einer guten Gasreinigungsmasse noch etwas mehr zu verlangen. Die Bindung des Schwefelwasserstoffs mag allerdings in diesen niedrigen Konzentrationen, wie sie normalerweise in den Gasen vorkommen, vielleicht noch etwas schwierig sein, aber der zweite Schritt erscheint mir noch viel interessanter, nämlich die Überführung des chemisch oder vielleicht auch nur adsorptiv gebundenen Schwefelwasserstoffs in Schwefel. Erst diese Reaktion ermöglicht die Ausnutzung der Massen in einem sehr umfassenden und intensiven Einsatz.

In diesem Zusammenhange hätte ich die Frage zu stellen, wie man sich eigentlich diese Reaktion der Umwandlung von H_2S in Schwefel vorstellt? Hält man noch an der einfachen Bindung Schwefelwasserstoff-Eisenoxyd in irgendwelcher Form und Überführung des Eisensulfides Fe_2S_3 in Schwefel fest? Wir haben uns als Arbeitshypothese immerhin einige Vorstellungen in dieser Richtung gemacht und sind zu der Überzeugung gekommen, daß es nicht nur eine rein chemische Angelegenheit ist, sondern wir glauben, daß sicher Elektronenaustauschvorgänge unter Mithilfe der Adsorptionsmasse bei der Aktivierung durch Sauerstoff eine Rolle spielen. Es wäre in dem Zusammenhang ganz interessant, das Eisenhydroxyd $FeOOH$ bei der stufenweisen Aufschwefelung vielleicht durch Röntgenaufnahmen im Hinblick darauf zu verfolgen, ob ein systematischer Austausch zwischen Sauerstoff und Schwefel in diesem Hydroxyd möglich ist — etwa unter Bildung von $FeSOH$ oder $FeOSH$ — und so gegebenenfalls eine Erklärung für die besondere Aktivität dieses Materials gegeben werden könnte.

Prof. Dr. SIMON, Dresden:

Wir haben uns natürlich auch mit der Frage der Regeneration beschäftigt, sind aber noch nicht imstande, darüber etwas Endgültiges sagen zu können. Aber wir sind der Meinung, daß es eine chemische Umsetzung ist und daß ein Eisensulfid dabei gebildet wird. Es besteht nur die Schwierigkeit, diese Verbindung röntgenographisch nachzuweisen, da das Eisensulfid amorph ist. Der ganze Regenerationsprozeß ist eine Angelegenheit, die mit sehr viel Delikatesse behandelt werden muß. Sie brauchen nur die Temperatur bei der Regeneration unvorsichtig zu lenken, z. B. bei Massen, die wenig Wasser enthalten, so kann bei der Oxydation des Eisensulfids die Temperatur örtlich sehr stark ansteigen. Die Aktivität der Massen geht dann außerordentlich zurück, d. h., sie haben dann eine Aktivität, die nur noch Bruchteile der ursprünglichen betragen kann.

Es war deswegen sehr interessant, hier zu hören, daß man für die Hydroxydschlämme Trocknungsverfahren einsetzt, die im Drehrohfen bei hohen Temperaturen arbeiten. Ich könnte mir auch denken, daß man z. B. abgeröstete Eisenoxyde, die unserer Ansicht nach wahrscheinlich gegenüber Schwefelwasserstoff tot sein werden, durch einfaches Mischen mit den wasserreichen Schlämmen in wieder aktive Produkte überführen kann. Wir glauben, daß die Wasserbindung eine gewisse Rolle spielt, zum mindesten die Wasserinfiltrierung. Dabei dürfte das absorptiv an der Massenoberfläche gebundene Wasser nicht allein maßgeblich für die Absorption sein, da der Transport doch wahrscheinlich über den gelösten Zustand erfolgt. Wenn man ein Eisenoxyd völlig abröstet und mit einem zweiten sehr wasserhaltigen mischt, so muß nicht unbedingt sofort eine Aktivierung meßbar sein, denn es wird einer sehr langen Zeit bedürfen, bis außer der Absorption des Wassers an der Oberfläche auch eine Infiltrierung oder z. T. auch eine chemische Rückbildung stattgefunden hat. Ich möchte deshalb in diesem Zusammenhang fragen: Hat man solche Massen, die aus Mischungen von Abröstmaterial mit Eisenoxydschlämmen bestehen, schon einmal auf ihre Aktivität hin untersucht?

Ich möchte noch auf eins hinweisen. Was nun die bei Ring- oder Walzentrocknen vorgetragene Erscheinung der Oberflächenverkrustung anbetrifft, so glaube ich, daß man ganz allgemein sagen kann, daß überhaupt die trockene Trocknung falsch ist. Denn bei der trockenen Trocknung, das ist von keramischen Betrieben her bekannt, schließen sich die äußeren Poren und das Wasser kann nicht mehr heraus und andererseits kann hinterher auch weder Gas noch ein anderer Stoff wieder hinein. Dabei ist nicht nur der Trockeneffekt außerordentlich schlecht, sondern auch die Beschwefelung wird hinterher sehr gering sein.

Zweitens interessiert mich, welche Kapazität diese Stoffe besitzen. Wir haben selbstverständlich auch die Kapazität gemessen, wenn das im heutigen Vortrag auch nicht zum Ausdruck kam. Es ist sehr häufig so, daß gar nicht so sehr aktive Stoffe, die — sagen wir — von vornherein nur 80% aufnehmen, eine sehr flache Absorptionskurve besitzen. Wenn Sie jedoch die integrale Fläche, die von der Kurve umschrieben wird, betrachten, so sieht man, daß solche verhältnismäßig inaktive Massen eine erhebliche Kapazität aufweisen. Das dürfte mit dem Verhalten übereinstimmen, das Sie wohl auch beobachtet haben.

Dipl.-Ing. STRANKMÜLLER, Böhlen:

Ich möchte gleich Herrn Prof. Dr. SIMON auf seine Fragen antworten:

1. Die mit mäßigen Temperaturen (450—500°) abgerösteten Massen zeigten die gleiche Aktivität, z. T. sogar noch eine bessere Aktivität als beim vorhergehenden Einsatz. Sie müssen allerdings längere Zeit gelagert werden, bevor sie wieder verwendet werden.

2. Zu der zweiten Frage der Resttrocknung von 80% auf 50% in Drehrohröfen meinten Sie, Herr Prof. SIMON, daß durch die hohe Temperaturbeanspruchung evtl. eine Porenschließung usw., d. h., eine Masseschädigung, eintritt. Der Drehrohfen besitzt eine besondere patentierte Aufgabevorrichtung zur gleichmäßigen Verteilung des Gutes, das Gas wird z. T. im Kreislauf gefahren, Masse und Gas gehen im Gleichstrom durch den Ofen. Dadurch ist die Atmosphäre wasserdampfgesättigt, so daß auch bei einem Restwassergehalt von 50% keine höhere Behandlungstemperatur als 100° vorkommen kann.

Obering. NEEF, Leipzig:

Zur Vervollständigung der Ausführungen von Herrn Prof. SIMON möchte ich darauf hinweisen, daß die Erkenntnis, Röstmassen wieder zu verwenden, einem Zufall zu verdanken ist. Im Gaswerk Engelsdorf wurden Massen verwechselt und abgeröstete Masse in die Kästen gepackt. Man war höchst erstaunt, daß der Kasten normal mitarbeitete. Die Masse hatte annähernd sechs Wochen im Freien gelagert.

Daß hier in Leipzig beim zweiten und dritten Durchgang abgerösteter Masse höhere Aufnahmefähigkeit erzielt wurde, führe ich darauf zurück, daß die Masse zu kurz gelagert wurde und daß ein Teil während der Arbeitszeit noch zusätzlich aktiv geworden ist.

Zu dem Trocknen im Feuergas möchte ich bemerken, daß dies im Gleichstrom erfolgt. Das feuchteste Material — also Material mit 80% Wassergehalt und mehr — wird mit der Flamme unmittelbar beaufschlagt, so daß der ganze übrige Trockenvorgang in einer Wasserdampf-atmosphäre erfolgt. Selbstverständlich kann ein Teil dabei übertrocknet werden, aber dieser dürfte so gering sein, daß er nicht ins Gewicht fällt.

Ing. BAUER, Berlin:

Von den Berliner Gaswerken wurden die anfallenden Gasmassen in den 20er Jahren in der auf dem Gaswerk Tegel befindlichen Schwefelsäurefabrik abgeröstet, wobei dann versucht wurde, diese Massen wieder zu verwenden.

Die Abröstung dürfte unter den damaligen Verhältnissen bei wesentlich höheren Temperaturen erfolgt sein. Wir haben versucht, diese Röstmassen nach längerer Lagerzeit im Gaswerk Tegel in den Berliner Werken wieder mit einzusetzen. Ich habe diese Versuche längere Zeit im Gaswerk Lichtenberg durchgeführt. Selbst bei einer Zumischung von nur 20% abgerösteter Masse zur Lautamasse ging der Wirkungsgrad der Mischung so zurück, daß die Zumischung dieser Röstmasse eingestellt werden mußte. Ich kann damit aus unseren damaligen Erfahrungen nur bestätigen, daß man bei höheren Temperaturen abgeröstete Massen nicht mit Erfolg verwenden kann.

Mir ist eine Patentschrift bekannt, die aus dem Westen gekommen ist, in welcher der Vorschlag gemacht wurde, die Massen in einem Wirbelstromverfahren nicht über 400°C abzurösten, wobei die so abgerösteten Massen wieder verwendbar sein sollten. Ergebnisse, die mit solcher Masse beim Wiedereinsatz erzielt wurden, sind mir allerdings nicht bekannt geworden. Die Patentschrift müßte beim Patentamt vorliegen.

Ich habe damals auf Grund der Schwierigkeiten, die gesättigten Massen einmal den Abröstungsbetrieben zuzuführen und sie dann an die einzelnen Gaswerke zurückzuführen, und der hohen Transportkosten wegen abgelehnt.

Ich kann mir aber vorstellen, daß, wenn man die Masse bei niedrigeren Temperaturen abröstet und die Erfolge, die hier im Gaswerk Leipzig mit solcher Masse erzielt worden sind, berücksichtigt, wesentlich dazu beitragen könnte, die Bedarfsdeckung in weit besserem Maße zu befriedigen, als das jetzt der Fall ist. Aber es müßte dann eben so sein, daß diese abgerösteten Massen den Stellen, die den frischen Schlamm gewinnen, zur Zumischung zugeführt werden, um ein möglichst gleichbleibendes Material für Gasreinigungszwecke herstellen zu können. Die so gewonnene Masse müßte natürlich auch wieder einer strengen Beobachtung unterzogen werden, wobei diese insbesondere auch auf die zugeführte Röstmenge ausgedehnt werden muß, wenn nicht von vornherein die Garantie gegeben ist, daß diese unter den erforderlichen Bedingungen für sich behandelt wurde und in gleicher Beschaffenheit zurückgeliefert wird.

Dipl.-Ing. REINHARDT, Leipzig:

Mit dem Hinweis von Herrn Prof. Dr. SIMON, daß bei der Regenerierung der Probe sehr vorsichtig verfahren werden muß, ist ein Kernpunkt der Untersuchung der Massen berührt worden. Bei einer Ringanalyse (unter Anwendung der Methode HOFSSÄSS) zwischen dem VEB Kombinat „Otto Grotewohl“, dem VEB Gasversorgung Berlin und dem Institut für Energetik wurden abweichende Ergebnisse erzielt. Als Ursache hierfür wurde die Geschwindigkeit erkannt, mit der der Regeneriervorgang ablief. Konnte die Luft ungehindert an die Masse herantreten, wurde diese heiß und kam teilweise zum Brennen. Eine solche geschädigte Masse zeigte bei weiteren Sättigungen geringere Werte als Massen, die durch Drosselung des Luftzutrittes langsam regeneriert wurden. Die gleichen Erscheinungen sind in der Praxis zu beobachten. Werden die Massen beim Regenerieren nicht genügend feucht gehalten, werden sie heiß und arbeiten beim Wiedereinsatz schlecht.

Aus dieser Erfahrung ergibt sich die Forderung, die Untersuchungsmethoden so exakt festzulegen, daß solche Fehler nicht eintreten und daß die Laboratoriumsergebnisse der Masseuntersuchungen zuverlässig sind.

Alle Methoden der Masseuntersuchung hatten bisher mehr oder minder große Mängel. Die Untersuchung muß sich auf die Aktivität und Kapazität der Massen gegenüber der Aufnahme von Schwefelwasserstoff erstrecken. Der Wunsch, eine einfache, gute Untersuchungsmethode zu finden, die mit einem Kennwert die Beurteilung der Massen zuläßt, ist noch nicht erfüllt. Die Methode nach Hofsäss bedient sich zwar einfachster Apparaturen und erfordert verhältnismäßig wenig Zeit, sie kann jedoch in der Form der einmaligen Sättigung der Masse unter Verwendung von reinem Schwefelwasserstoff auch nicht als vollkommen angesehen werden. Die Firma Giulini, Ludwigshafen, hatte bei der Prüfung der als Ersatz für die Lux-Masse entwickelten neuen Masse diese Methode angewendet, wobei sich eine gute Beurteilung der Masse ergab. Als die neue Masse zum Einsatz gelangte, zeigte sich bei den ersten Lieferungen, daß die Schwefelwasserstoffaufnahme hinter den Werten des Laboratoriums wesentlich zurückblieb. Die Konzentration des Schwefelwasserstoffes im Versuchsgas beeinflußt somit das Ergebnis der Prüfung der Massen. Die Anwendung eines Mischgases mit einem geringeren H_2S -Gehalt ist deshalb zu begrüßen. Zur Verdünnung des Schwefelwasserstoffes wird z. B. Stickstoff verwendet. Es darf dabei nicht übersehen werden, daß im Entgasungsgas noch ein Bestandteil enthalten ist, der sich bei den Vorgängen in der Reinigung ebenfalls auswirken kann, insbesondere wenn wir Alkalien in der Masse haben, nämlich das Kohlendioxyd. Ich erinnere insbesondere an das Braunkohlenbrikett-Hochtemperaturgas, das bis 20% Kohlendioxyd enthält. Dieser Gehalt an Kohlendioxyd kann zu einem veränderten Verhalten der Masse gegenüber den Feststellungen des Laboratoriums führen.

Zur Frage der Qualität der Massen ist zu sagen, daß weitere Verbesserungen angestrebt werden müssen. Die Kapazität der Reinigeranlagen der Gaswerke ist vielfach gleich geblieben, dagegen sind Erzeugungsleistung der Werke und Schwefelgehalte der durchgesetzten Kohlen gestiegen. Da einzelne Masselieferungen eine sehr schlechte Schwefelwasserstoffaufnahme zeigten, haben sich in einzelnen Fällen nicht unerhebliche Überschreitungen des im Reingas zugelassenen Grenzwertes für Schwefelwasserstoff gezeigt. An eine neue Masse, die im Zusammenhang mit der Wasserenteisung für das Objekt „Schwarze Pumpe“ entwickelt werden sollte, muß in erster Linie die Forderung nach einer gleichmäßigen Güte gestellt werden.

Prof. Dr.-Ing. GRUSON, Freiberg:

Gerade die methodische Seite ist in dem Vortrag von Herrn Dr. LANG etwas zu kurz gekommen. Er hat die im Dresdner Institut entwickelte Apparatur gezeigt. Sie sieht zunächst etwas komplex aus. Aber wenn man sich die Apparatur in die einzelnen Elemente gliedert, dann ist der Kernpunkt der ganzen Bestimmung erstens die Temperaturgleichhaltung während des Sulfidierens und, entsprechend parallel zu denken, in einem Regenerationsprozeß, zweitens die genaue Abmessung der Gasmengen, so daß also mit ein paar Strömungsmessern, die für billiges Geld zu haben sind, die Mengen von Stickstoff, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff ohne weiteres leicht eingestellt werden können. Ich sehe in der Methodik, die in Dresden entwickelt worden ist, einen wesentlichen Fortschritt für die ganze Entwicklung der Beurteilung unserer Massen.

Dipl.-Ing. STRANKMÜLLER, Böhlen:

Bei den Meßmethoden zur Beurteilung einer Masse bringt der Zeitfaktor Schwierigkeiten. Untersucht man die Massen mit konzentriertem Schwefelwasserstoff (Hofsäss-Methode), so stimmen die Ergebnisse nicht überein mit den Untersuchungsergebnissen bei Verwendung eines Gases, das hinsichtlich des H_2S -Gehaltes dem Betriebsgas entspricht. Wenn man z. B. die Hofsäss-Kurven vergleicht mit denen aus den sehr lange Zeit dauernden Untersuchungen mit Betriebsgas, — sie dauern bei normalem Stadtgas mit ungefähr 1% Schwefel, also etwa 15 Gramm pro m^3 , Wochen, bei einem Synthesegas mit einer Zehnerpotenz niedrigeren H_2S -Menge Monate — so lassen sich zweifelsohne gewisse Zusammenhänge erkennen. Diese Zusammenhänge betreffen einmal die Differentialquotienten der Kurven, also ein Maß für die Intensität, und was die Kapazität betrifft, das Flächenintegral. Es wäre eine sehr dankenswerte Aufgabe für die naturwissenschaftliche Fakultät der Technischen Hochschule in Dresden, und zwar gemeinsam für das Institut für Chemie und das Institut für Mathematik, zu versuchen, durch den Vergleich der nach der

Hofsäss-Methode gewonnenen Kurven mit den Kurven, die mit Betriebsgas gefunden werden, solche Zusammenhänge zu finden und in eine Formel einzukleiden, so daß mit deren Hilfe eine einwandfreie Beurteilung durch diese Schnellmethode möglich wäre.

Prof. Dr. SIMON, Dresden:

Wir haben im Anfang mit sehr verdünntem Schwefelwasserstoff gemessen und dabei sehr viele Schwierigkeiten gehabt. Haben aber dann ungefähr $1/2$ bis 1 Volumenprozent Schwefelwasserstoff dem Stickstoff bzw. auch dem vorher entschwefelten Leuchtgas zugemischt. Unterschiede konnten wir jedoch keine finden, gleichgültig ob wir Leuchtgas oder ob wir Stickstoff nahmen. Das wäre bezüglich des Carbonatgehaltes zu sagen. Bei unseren Versuchen mit kleiner Einwaage von einem halben Gramm ist in ungefähr drei bis vier Stunden die Beschwefelung beendet. Die Dosierung erfolgt bei uns ebenso wie die Konstanthaltung der Temperatur durch eine ganze Reihe von Apparaturen automatisch, so daß also unsere Werte vollkommen reproduzierbar sind.

Ich möchte aber noch etwas anderes sagen. Je höher man mit dem Schwefelwasserstoffgehalt geht, um so leichter oder um so mehr erscheint die Masse aktiv. Und das kann man verstehen. Die Diffusionsvorgänge usw., die Potentiale werden höher, infolgedessen die Umsetzung auch bei schwachen Massen größer. Ich halte es also nicht für richtig, mit hoch schwefelwasserstoffhaltigen Gasen zu prüfen, sondern man muß etwa in der Größenordnung bleiben, die in der Praxis vorhanden ist, zumindest aber nicht über 1% hinausgehen.

Schließlich möchte ich noch auf etwas bezüglich der analytischen Praxis hinweisen. Bei unseren früheren Arbeiten hat Frau Dr. SCHEIBITZ (Dissertation) meist trockene Massen verwendet, d. h. also, nach der Regeneration haben wir die Massen getrocknet und dann wieder zur Entschwefelung gegeben. Da beobachteten wir eine ganz merkwürdige Erscheinung. Anfangs arbeiteten die Massen manchmal nur mit einer Absorption von 20%, die dann im Laufe der Beschwefelung nach etwa einer Viertelstunde bis auf 100% anstieg. Es trat also vollständige Absorption ein, die dann über ein weites Gebiet konstant blieb, um dann schließlich wieder abzufallen. Dieses Verhalten konnten wir uns zunächst nicht erklären. Neuerdings sind wir der Auffassung, daß der Wassergehalt dafür mit ausschlaggebend ist. Solange die Masse trocken ist, nimmt sie wenig Schwefelwasserstoff auf, schon weil die Diffusionsvorgänge über die flüssige Phase nicht erfolgen können. In dem Maße, wie nun der nasse Schwefelwasserstoff über die Masse geht, wird sie jetzt allmählich bewässert (wir haben das leider damals nicht erkannt und auch nicht untersucht), und dann steigt entsprechend die Absorption an.

Dr. BANKOWSKI, Leuna:

Noch etwas zu den Anregungen von Herrn Prof. SIMON:

Soweit ich orientiert bin, hat Dresden noch normales Leuchtgas auf Steinkohlenbasis. Die Entschwefelungsschwierigkeiten fangen erst bei etwa 20 Vol.% CO_2 an. Sie werden deshalb bei Ihren Versuchen zwischen Leuchtgas und Inertgas keine Unterschiede bekommen haben. Daß in den Massen manchmal unerklärliche Vorgänge stattfinden, geht aus den Erfahrungen des Gaswerkes Wien hervor. Dort werden die Massen schon seit längerer Zeit mit basischen Eisenschlacken gestreckt. Nach entsprechend langer Lagerung und der üblichen Besprühung mit Ammoniakwasser haben diese gestreckten Massen eine Aufnahmefähigkeit, die dem Gesamtgehalt entspricht. Es wird also auch irgendwie das Eisen der Schlacke in Aktion gesetzt, obwohl die ganze Aufbereitung bei Normaltemperatur geschieht.

Prof. Dr. -Ing. GRUSON:

Die Aktivierung wird durch das Calcium der basischen Schlacke verursacht.

Dr. BANKOWSKI:

Selbstverständlich wirkt sich die basische Schlackenkomponente günstig aus. Worauf es mir ankam, war die Tatsache, daß die durch Schlacke verdünnte Masse in ihrer Wirksamkeit sich wie unverdünnte Masse verhält.

Prof. Dr. Ing. GRUSON, Freiberg:

Ich kann diese Beobachtung des Herrn Dr. BANKOWSKI nur bestätigen. Wir haben vor einigen Jahren diese Versuche in Magdeburg wiederholt und hatten mit dem Zusatz von Schwimmschlacke, allerdings in bestimmten Körnungen, um nicht die Feinporigkeit der Masse zu beeinflussen, die besten Erfolge. Wir haben ein Korn zwischen 0,5 und 1—2 mm genommen, den Feinstaub abgesiebt und konnten so in unseren Versuchen den Druckverlust beherrschen bzw. senken. Wir haben auch eine Erhöhung der absoluten Schwefelaufnahmefähigkeit festgestellt.

Dipl.-Ing. REINHARDT, Leipzig:

Ich möchte nochmals auf den Hinweis von Herrn Prof. Dr. SIMON eingehen, daß der Schwefelwasserstoff von den Versuchsmassen über den Versuchszeitraum nicht gleichmäßig aufgenommen wird. Herr Prof. Dr. SIMON führt diese Erscheinung auf den Wassergehalt der geprüften Massen zurück, wobei ohne Zweifel dem vom Schwefelwasserstoff in die Masse eingetragenen Wasser Bedeutung zukommt. Es tritt jedoch die Frage auf, ob nicht auch die Reaktionswärme eine wesentliche Rolle spielen kann. Aus der Führung der Reinigeranlagen ist bekannt, daß man wie allgemein bei chemischen Reaktionen mit höherer Temperatur einen schnelleren Umsatz erreichen kann. Dieser Einfluß könnte die ungleichmäßige Schwefelwasserstoffaufnahme verursachen.

Im Laboratorium des Instituts für Energetik konnte festgestellt werden, daß einzelne ganz trockene Massen eine wesentlich höhere Schwefelwasserstoffaufnahme zeigten als feuchte Massen. Somit ist die aus den im Vortrag gezeigten Diagrammen hervorgehende Eigenschaft der Versuchsmassen, mit steigendem Wassergehalt auch steigende Mengen von Schwefelwasserstoff aufzunehmen, nicht für alle Massen gültig. Insbesondere die Wasserwerksmassen scheinen sich teilweise anders zu verhalten; sie weisen die maximale Schwefelwasserstoffaufnahme bei 15 oder 35% Wasser oder aber in vollkommen trockenem Zustand auf. Einzelne dieser Massen können 50% Wasser nicht binden, weil sie dann schon schlammartig sind. Zur völligen Klärung dieser Verhältnisse sind wahrscheinlich weitere Arbeiten erforderlich.

Herr Prof. Dr. GRUSON hat mich eben darauf hingewiesen, daß wir die Frage der Verbesserung unseres Masseaufkommens durch Extraktion gesättigter Massen mit Lösungsmitteln behandeln sollten. Diese Frage hat uns im Ausschuß „Eisenhydroxydschlamm“ lebhaft beschäftigt. Im Auftrag dieses Ausschusses hat eine Kommission eine solche Anlage der Ruhrgas AG angesehen. Leider erfordert das Verfahren einen erheblichen Kapitalaufwand. Wichtig ist, daß die ausgebrauchten Massen frachtgünstig an die Extraktionsanlage herangebracht werden können. Nach den Erfahrungen der Ruhrgas ist die extrahierte Masse kaum billiger als neue Massen. Die Ruhrgas AG hat bisher zwei solcher Anlagen betrieben, von denen eine inzwischen stillgelegt worden ist, da sie wegen des Rückganges der Masseverwendung nicht mehr ausgelastet werden konnte. Bei dem Massemangel in der Deutschen Demokratischen Republik sollte daran gedacht werden, zumindest in Gebieten, in denen größere Massemengen anfallen, an die Extraktion der ausgebrauchten Massen heranzugehen, denn die extrahierten Massen sind nach Alkalisierung erneut einsatzfähig.

Dr. BANKOWSKI, Leuna:

Dazu sind zwei Einschränkungen zu machen: Eine solche Extraktionsanlage ist erst bei einem Durchsatz von mindestens 1000 t Masse/Monat wirtschaftlich; die extrahierte Masse besitzt nur noch etwa 70% ihrer ursprünglichen Wirksamkeit und muß daher mit neuer Masse verschnitten werden. Der Aufbereitungsvorgang erfordert viel Platz und Zeit.

Dr. BÄR, Oberhausen (Rheinland):

Seit 21 Jahren befaße ich mich mit diesem hier so viel erörterten Problem, und ich glaube, auf all den Tagungen des Deutschen Gas- und Wasserfachvereins hat dieses Thema auch nie eine befriedigende Lösung gefunden. In früheren Jahren behauptete ein Techniker, der überhaupt

nicht für die Trockenreinigung zu gewinnen war, die Reaktionen sind derart kompliziert und vielseitig, wir werden sie nie beherrschen lernen, und schlug für Kokereigas ausschließlich die nasse Reinigung vor. Aber der springende Punkt war, daß die nassen Reinigungsverfahren die Entfernung des Schwefelwasserstoffs nur bis zu ca. 80% schafften. Es blieb also noch ein Rest, der andersartig entfernt werden mußte, um der Forderung von 0,2 g H_2S pro 100 m³ Gas zu entsprechen. Dies geschah dann auf verhältnismäßig einfache Art und Weise, und zwar auf trockenem Wege. Daß dabei jetzt immer mehr das Verfahren mit geformten Massen eingesetzt wird, möchte ich noch erwähnen.

Zu den Untersuchungen von Herrn Prof. SIMON und seinen Schülern möchte ich bemerken, daß vieles bereits durchexerziert wurde. Bei unserer Muttergesellschaft, der Concordia Bergbau AG, wird eine ähnliche Bestimmungsmethode durchgeführt, bei der man mit reinem Schwefelwasserstoff arbeitet und die Gasmenge mißt, die absorbiert wird. Die verwendete Apparatur ist kompliziert. Vielleicht kennen Sie die Arbeit von Dr. HAARMANN.

Bei den geformten Massen haben wir uns nicht nach den losen Gasreinigungsmassen richten können, weil wir es vielmehr mit physikalisch-chemischen Problemen bei diesen Arten Massen zu tun haben. Wir bestimmen eine Durchgangszeit für Schwefelwasserstoff, da der Begriff Aktivität von jedem anders ausgelegt wird. Wir nehmen einen Glaszylinder mit einem Durchmesser von ca. 100 mm, packen in einer bestimmten Höhe eine ganz bestimmte Massemenge hinein und schicken ein genau analysiertes Gas mit einer genau festgelegten Strömungsgeschwindigkeit hindurch und messen die Zeit, in der der Durchschlag des Schwefelwasserstoffs erfolgt. Man kann dabei auch soweit gehen, wie erwähnt wurde, daß nicht die Schwarzfärbung beim Bleiacetatpapier maßgebend ist, sondern daß der Meßpunkt bei einem genau bestimmten Wert von 1 g H_2S/m^3 festgelegt wird. Diese Zeit haben wir zunächst durch einen Blindversuch festgelegt und andere Massen damit verglichen.

Zur Zeit sind wir nur auf die Lux-Masse angewiesen, die sich inzwischen verändert hat. Aber diese Veränderung hat bei den geformten Massen keine Bedeutung. Dabei komme ich auf den ausschlaggebenden Punkt der Trockenreinigung mit geformten Massen zu sprechen. Diese Massen haben nur einen Feuchtigkeitsgehalt von ca. 10%. Ich bin der Meinung, daß 10 bis 15% H_2O ungefähr die Grenze sind, die für eine maximale Schwefelwasserstoffaufnahme bei solchen Körnern das Richtige ist. Geht man auf 25% Wasser, sind bereits die Poren und die kleinen Kanäle in diesen Massen derartig verstopft, daß man kein H_2S mehr hineinbringt. Die Lösungstheorie, daß sich H_2S erst im Wasser löse und dann in das Eisenhydroxyd überginge, halte ich nicht für ganz richtig. Denn auch trockene geformte Massen absorbieren Schwefelwasserstoff. Allerdings haben auch wir bei sehr stark ausgetrockneten Massen das Rohgas erst durch eine Waschflasche mit Wasser geschickt, um etwas Feuchtigkeit hineinzubringen. Aber es ist auch schon vorgekommen, daß die Massen durch wasserdampfengesättigtes Gas bis auf 2 bis 3% ausgetrocknet waren, daß dann aber immer noch H_2S absorbiert wurde. Die 10% Feuchtigkeit der Massen waren bei der Veränderung der Luxmassen insofern von Bedeutung, als sich die Absorptionsfähigkeit für H_2S nicht änderte, nicht geringer wurde; hingegen sank sie bei losen Massen mit 40% Feuchtigkeit und mehr stark ab.

Um nicht allein auf die Luxmasse angewiesen zu sein, haben wir nach anderen Massen Ausschau gehalten. Wir haben z. B. in ganz Frankreich keine natürliche Masse gefunden, die H_2S angenommen hat. Auch in Holland, wo mehrere Anlagen mit geformter Masse arbeiten, sind nur wenige brauchbare Massen vorhanden. England bezieht teilweise — soviel bekannt ist — Massen aus Dänemark. Ich habe ein kolloidales Material gefunden, eine dunkelbraune Masse, die aus einer früheren Kupfergrube stammt und die Jahrzehnte dort gelagert hatte. Wir setzten hiervon unserer Mischung zu, um damit die Luxmasse zu strecken. Jetzt ist festzustellen, daß die H_2S -Aufnahme unserer geformten Massen angestiegen ist.

So viel ich weiß, extrahiert die Ruhrgas AG in Horst-Emscher nach wie vor. Ich bin nicht über die Arbeit der Ruhrgas unterrichtet, wenigstens nicht in den Einzelheiten, aber das Werk Horst-Emscher extrahiert und — soviel ich weiß — werden zwei Drittel der von den Zechen an-

gelieferten Massen mit einem Drittel frischer Luxmasse gemischt und wieder zurückgegeben. Natürlich wurde auch alkalisiert. Sowohl die Ruhrgas als auch die Thyssensche Gas- und Wasserwerke GmbH Duisburg-Hamborn extrahieren mit Schwefelkohlenstoff. Eine solche Extraktion der losen Massen ist also möglich.

In Hettstedt sollte eine Extraktion mit Schwefelkohlenstoff für den Metallbetrieb nicht in Frage kommen. Da kam der Gedanke an das Perchloräthylen (Per), C_2Cl_4 , das ein spezifisches Gewicht von 1,64, also wesentlich schwerer ist als Wasser, und eine spezifische Wärme von 0,21 hat. Es ist demnach in jeder Beziehung verhältnismäßig leicht zu bearbeiten. Dies und vor allem der Vorteil, daß es weder brennbar noch explosiv ist, leuchtete der Betriebsdirektion von Hettstedt schließlich ein. Der Bauauftrag für eine Extraktionsanlage mit Per wurde gegeben. Es sei noch gesagt, daß Hettstedt in den Jahren 1936—1938 ein Generatorgas aus Rohbraunkohle mit einem H_2S -Gehalt von ca. 8 g/m^3 reinigte. Wir extrahierten diese Massen und konnten den Schwefel entfernen bis auf ca. 1%, bezogen auf die eingefüllte schwefelhaltige Masse. Eine Extraktion geht auch damit und ging auch einigermaßen wirtschaftlich im Hinblick darauf, daß das Per sehr hoch im Preis liegt. Als dieses Verfahren bei den Massen, die für Kokereigas benutzt worden waren, in der Ruhrgas AG angewendet werden sollte, gab es einige Schwierigkeiten. Kurz nach dem Kriege waren die Koksöfen nicht mehr so dicht, dadurch enthielten die Gase viel Stickoxyd. Dieses Stickoxyd wurde von den sulfidischen Massen aufgenommen, d. h., es bildeten sich die bekannten Roussinschen Salze. Und bei der Extraktion mit Per, das einen Siedepunkt von 119°C besitzt, während der von Schwefelkohlenstoff niedriger liegt, trat dieses Stickstoffmonoxyd wieder als Gas aus. Es bildete sich auch Salpetersäure, die apparativ und korrosiv im Anfang Schwierigkeiten bereitete. Diese Schwierigkeiten sind jetzt überwunden. Man kann also sowohl mit Schwefelkohlenstoff als auch mit Perchloräthylen extrahieren. Man spart damit an Masse, weil die extrahierten Massen in ihrer alten Form für die Gasentschwefelung wieder einsatzfähig sind.

Prof. Dr. SIMON, Dresden:

Ich möchte zunächst bemerken, daß früher eine Firma in Heidenau viele Jahre lang mit einer Perchloräthylen-Anlage Schwefel extrahiert hat. Dieses Verfahren bewährte sich sehr gut. Aus dem einfachen Grunde, weil der Schwefel, der bei der Extraktion gewonnen wird, gelb ist, während Sie sonst den Extraktionsschwefel meist schwarz bekommen oder doch mindest sehr stark verfärbt.

Nun zur Frage des H_2S -Transportes in den Massen. Natürlich sind die Transportprobleme von großer Bedeutung. Aber die Situation ist folgende: Wenn Sie einen mittleren aktiven Kontakt nehmen, den Sie sehr schwach getrocknet haben — er ist ja nie völlig trocken, auch nicht beim Abrösten-, und Sie lassen Schwefelwasserstoff darauf einwirken, so haben Sie vielleicht 20 Minuten lang überhaupt keinen Umsatz. In dem Augenblick aber, wo Sie einen hochaktiven Kontakt nehmen, wirkt der Schwefelwasserstoff sofort. Wir stellen uns vor, daß dieser Schwefelwasserstoff über die in den Poren verbleibenden Häute vorwärts wandert, und vielleicht auch an solchen Stellen direkt anzugreifen vermag, wo der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff umsetzen kann und die notwendige Energie für die Wasserbildung vorhanden ist. Sie sagten ja selbst, daß, als Sie zu Ihren Massen feuchtes Eisenhydroxyd zugegeben haben, also damit viel Wasser in das Absorptionssystem brachten, Sie eine Steigerung der Aktivität verzeichnen konnten. Ich glaube doch, daß die Vorstellung, die wir uns über das Transportproblem gemacht haben, richtig ist, d. h., daß der Transport hauptsächlich über die flüssige Phase, also über das Wasser geht. Sonst wäre es nicht verständlich, warum solche Massen, die wenig wirken, im Augenblick, wo Sie sie feucht alkalisieren, wo sie also sehr viel HS-Ionen schaffen, so kolossal anspringen. Wir haben den Effekt an einigen Kontakten beobachtet, die trockenen Schwefelwasserstoff zuerst überhaupt nicht absorbierten. Geben Sie aber ein wenig Alkali hinzu, so springt der Kontakt sofort hoch an. Also müssen doch erst genügend HS-Ionen gebildet werden. Mit Na_2S dagegen erfolgt ebenso wenig eine Umsetzung wie mit H_2S . Ich glaube doch, daß dies ein Beweis für unsere Anschauung ist. Natürlich sind diese ganzen Verhältnisse weiterhin noch näher zu untersuchen. Eine große

Bedeutung dürfte z. B. dem Zusammenbrechen des Gitters beizumessen sein. In dem Augenblick, wo etwas Schwefelwasserstoff eingewirkt hat, haben wir doch gewissermaßen Löcher im Gitter. Die Stabilität ist natürlich eine ganz andere, die Temperatur steigt durch die Wasserbildung an. Und dann treten durch diese Umordnung natürlich Effekte auf, die wir noch nicht kontrollieren konnten. Mit diesen Problemen beschäftigen wir uns jedoch zur Zeit noch.

Dipl.-Ing. REINHARDT, Leipzig:

Man kann das Gebiet des Schwefelwasserstoffes im Gas nicht verlassen, ohne an den organischen Schwefel zu denken. Alle Bemühungen, den Schwefelwasserstoff vollkommen aus dem Gas zu entfernen, die bisher für das Reingas zulässige obere Grenze des Schwefelwasserstoffgehaltes von 2 g/100 Nm³ Gas also weiter herunterzusetzen, erscheinen ziemlich sinnlos, wenn auf der anderen Seite unter dem Einfluß des Einsatzes von Steinkohlen mit hohen Schwefelgehalten (Sachsen, UdSSR) inzwischen eine wesentliche Steigerung des Gehaltes an organischen Schwefelverbindungen im Gas zu verzeichnen ist, Während die Werte für den organischen Schwefel bei Verwendung von schwefelarmen Kohlen 30 g/100 Nm³ Gas nur selten überschreiten, sind, wie einzelne Analysen ergeben haben, bei Einsatz von sowjetischen Kohlen Gehalte an organischem Schwefel von 50 bis nahezu 100 g/100 Nm³ Gas festzustellen. Wenn die Frage des organischen Schwefels im Braunkohlenbrikett-Hochtemperaturgas (Lauchhammergas) wegen des hohen Gehaltes dieses Gases an Merkaptanen so brennend geworden ist, kann ihre Bedeutung beim Steinkohlengas auch bei der andersgearteten Zusammensetzung des organischen Schwefels nicht übersehen werden, denn die bereits geschilderten Schwierigkeiten an den Gasgeräten sind nicht allein auf den anorganischen Schwefel, sondern heute vielleicht in wachsendem Maße auf den organischen Schwefel, im Gas zurückzuführen.

Ing. Chem. HANKE, Leipzig:

Die Beurteilung der in der Niederlausitz gewonnenen Eisenhydroxydschlämme erfolgte durch Laboratoriumsuntersuchungen, wobei nicht erwiesen ist, ob aus dem Ergebnis der Laboratoriumsuntersuchungen eine Eignung für den techn. Betrieb zu folgern ist. Deshalb sollte in der halbtechnischen Reinigeranlage des Versuchsgaswerkes Leipzig im Institut für Energetik eine größere Menge Eisenhydroxydschlamm auf seine Brauchbarkeit zur Schwefelwasserstoffentfernung aus Steinkohlenmischgas geprüft werden.

Die Masse wurde in Buchwalde gewonnen und stellt ein Gemisch aus verschiedenen enteisneten Wässern dar. Für die Versuchsdurchführung wählten wir die gleiche Anordnung wie sie im Vortrag von Herrn Dr. SCHMIDT beschrieben ist.

Den ursprünglichen Feuchtigkeitsgehalt von 70 bis 75% im Anlieferungszustand senkten wir durch Trocknen auf unserer Ofenanlage auf 50%.

Die mit der Masse erzielten Ergebnisse waren zunächst unbefriedigend.

Bei einer Versuchsdauer von 33 Tagen und einer Beaufschlagung mit 42 000 Nm³ Steinkohlenmischgas wurde eine Schwefelanreicherung von 25 bis 33%, bezogen auf wasserfreie Substanz, erzielt. Darauf erfolgte die Austragung der Masse und ihre Regeneration an der Luft. Die durch die Regeneration ausgetrocknete Masse wurde vor dem erneuten Einsatz durch Zugabe von Ammoniakwasser auf 30—35% Feuchtigkeit eingestellt.

Während einer Betriebsdauer von 55 Tagen beaufschlagten wir die Masse mit 65 000 Nm³ Steinkohlenmischgas unter Zusatz von 2,3% Luft. Die Schwefelwasserstoffabsorption war wesentlich günstiger als beim ersten Versuch. Die Schwefelanreicherung betrug 41—48%, bezogen auf wasserfreie Substanz. Die Schwefelaufnahme in den einzelnen Schichten war unterschiedlich und zeigte ein analoges Verhalten zu den Ergebnissen der Hofsäss-Untersuchungen.

Die unterschiedlichen Schwefelanreicherungen dürften darauf zurückzuführen sein, da es sich bei der Masse um kein einheitliches Produkt handelte. Aus den Ergebnissen kann geschlossen

werden, daß Eisenhydroxydschlamm grundsätzlich für die Schwefelwasserstoffentfernung geeignet ist, wenn der Wassergehalt der Masse zwischen 30 und 40% liegt.

Die Schwefelanreicherung ist als günstig zu bezeichnen und entspricht der von handelsüblichen Qualitätsmassen. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die erzielten Ergebnisse unter unseren Versuchsbedingungen erzielt wurden, die annähernd den praktischen Verhältnissen entsprechen.

Prof.-Dr.-Ing. GRUSON, Freiberg:

Der zweite Teil unseres Programms ist der trocknen Gasreinigung mit Kopperskoks gewidmet. Auf die Geschichte wird im Laufe der einzelnen Referate noch eingegangen werden. Nach den ersten überraschenden Versuchen, die die Möglichkeit einer Gasentschwefelung mit diesem unaufbereiteten Produkt ergaben, haben sich nun inzwischen eine Reihe von halbtechnischen und technischen Anwendungsmöglichkeiten ergeben, über die im einzelnen berichtet werden soll.

Entfernung von H₂S aus Industriegasen durch Koppers-Feinkoks

Von OTTO KLEIN, PETER PIRSCHER und HERBERT WILL, Schwarzheide

ANFORDERUNGEN AN DEN SCHWEFELGEHALT DES SYNTHESGASES DER FISCHER-TROPSCH-NORMALDRUCKSYNTHESE

Bekanntlich stellen die Kobaltkontakte der FISCHER-TROPSCH-Normaldruck-Synthese große Anforderungen an die Schwefelreinheit des Synthesegases. Das Kobaltmetall im Kontakt liegt in sehr feiner Verteilung vor. Messungen haben gezeigt, daß die Teilchengröße etwa 50 Å beträgt. Diese aktiven Kobaltzentren können leicht durch Sulfidbildung blockiert werden und damit für die Synthesereaktion ausfallen. Bei einem Anfangsgehalt von 90 bis 120 g H₂S-Schwefel/100 m³ Synthesegas und einem organischen Schwefelgehalt von 3 bis 5 g/100 m³, der zu ca. 90% aus COS besteht, darf das Synthesegas vor Eintritt in die Kontaktöfen bei H₂S-Freiheit maximal nur 0,2 g organischen Schwefel/100 m³ enthalten.

Die Giftwirkung der verschiedenen Schwefelverbindungen ist unterschiedlich. Thermodynamische Rechnungen ergaben für die Schwarzheider Verhältnisse für H₂S über Kobaltkontakt einen Partialdruck von $3,5 \cdot 10^{-7}$ ata, d. h., im Synthesegas verbleiben über Co-Kontakt $5,3 \cdot 10^{-2}$ g H₂S/100 Nm³. Bei höheren Konzentrationen des Schwefelwasserstoffs im Gas wird dieser bis zu diesem Gleichgewichtsdruck aufgenommen.

Für COS ergibt sich ein Partialdruck von 10^{-8} ata, d. h., in 100 Nm³ Synthesegas verbleiben nur $2,7 \cdot 10^{-3}$ g S. COS wird also am Kobaltkontakt weitgehender noch als H₂S gebunden, stellt also noch ein größeres Kontaktgift dar.

BESCHREIBUNG DES KLASSISCHEN VERFAHRENS ZUR ENTSCHWEFELUNG VON SYNTHESGAS IN SCHWARZHEIDE

Bisher wurde in Schwarzheide der geforderte Reinheitsgrad dadurch erreicht, daß zunächst der Schwefelwasserstoff aus dem Synthesegas in jeweils drei hintereinandergeschalteten zylindrischen mit Lautamasse gefüllten Türmen von je 11 m Höhe und 100 m² Grundfläche (System Klönne) herausgenommen wurde (Bild 1).

In den Reinigern liegt die Lautamasse auf Holzhorsten in 16 Lagen in 400—450 mm hoher Schicht. Jeder Reiniger faßt ca. 650 m³ Masse. Durch Eintrittsschächte, die mit Schlitzfenstern versehen sind, wird das Gas so in den Reinigertürmen verteilt, daß es jeweils eine Schicht durchströmt, und zwar von oben nach unten oder umgekehrt.

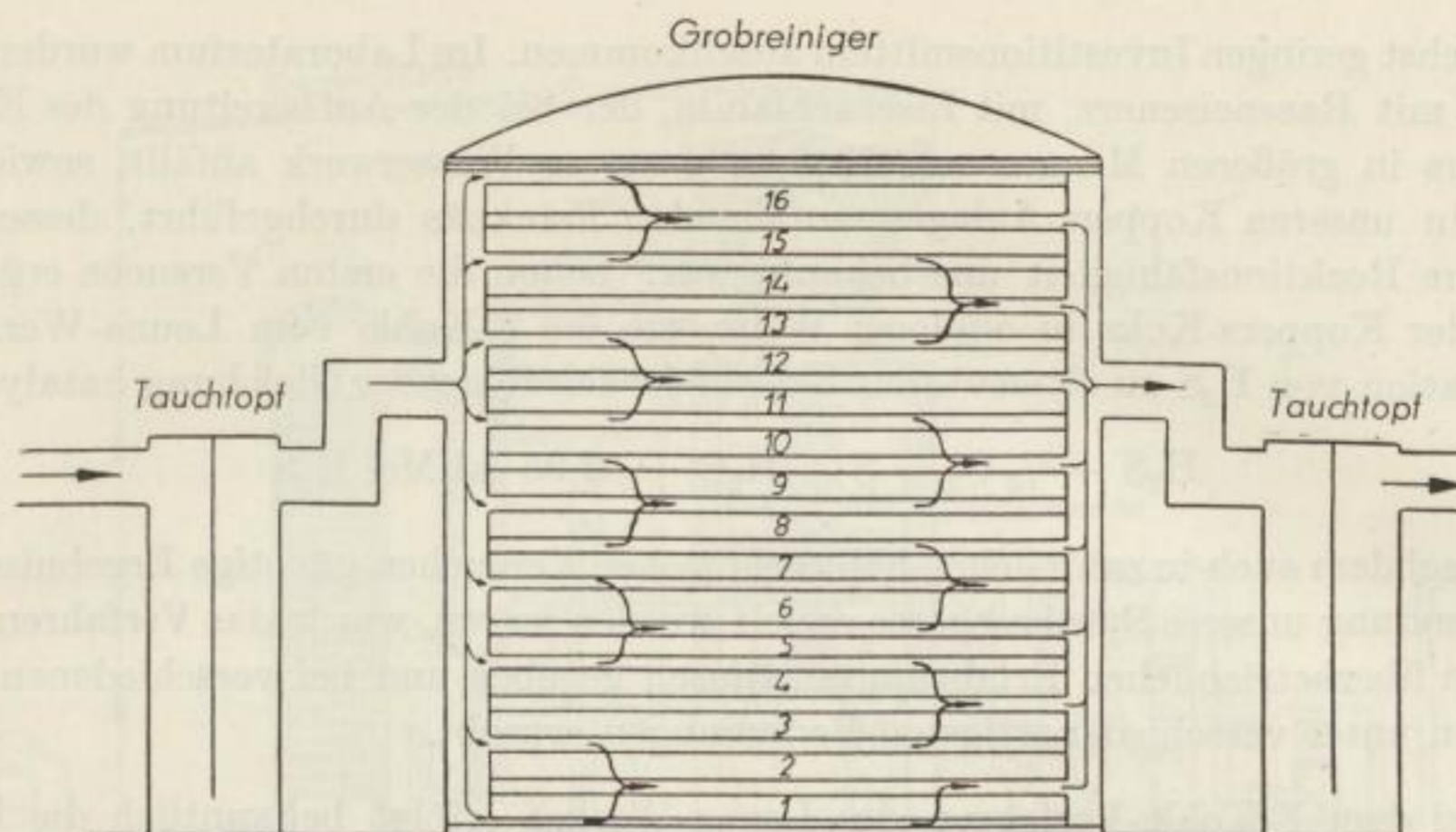


Bild 1

Bei drei hintereinandergeschalteten Türmen muß das Synthesegas drei Schichten von je etwa 450 mm Höhe durchströmen, insgesamt also eine Masseschicht von 1350 mm Höhe. Bei einer Gasmenge von $50\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$ je Turm beträgt die Gasgeschwindigkeit etwa 0,9 bis 1 cm/sec, woraus sich eine Verweilzeit in den drei Grobreinigern von etwa 130 bis 160 sec ergibt.

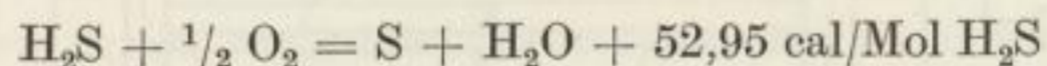
Der erste Reiniger enthält die Masse mit der höchsten Schwefelanreicherung, der letztgeschaltete die Masse mit dem niedrigsten Schwefelgehalt. Nach vollständiger Beladung des ersten Turmes, die man aus der Differenz der Schwefelgehalte des Eintritts- und Austrittsgases unter Berücksichtigung der durchgeleiteten Gasmenge ermitteln kann, wird der zweite Turm als erster geschaltet, der dritte rückt an die Stelle des zweiten, während ein vierter mit neuer Masse gefüllter Turm an die letzte Stelle tritt.

In dieser Anlage wird der H_2S -Schwefel von 90 bis $120\text{ g}/100\text{ m}^3$ Synthesegas auf etwa $0,2\text{--}0,3\text{ g}/100\text{ m}^3$ herabgesetzt. Dieser restliche Schwefelwasserstoffgehalt wird dann weiter in den Feinreinigern bis auf $0,01\text{ g}/100\text{ m}^3$ vermindert. Dabei wird in den Feinreinigern gleichzeitig der Gehalt an organischem Schwefel von etwa 2,5 bis $3,5\text{ g}/100\text{ m}^3$ Synthesegas auf maximal $0,2\text{ g}/100\text{ m}^3$ gesenkt.

MÖGLICHKEITEN DES ERSATZES VON LAUTAMASSE IN DEN SCHWARZHEIDER BETRIEBSANLAGEN

Wir haben uns in Schwarzheide schon vor Jahren Gedanken darüber gemacht, bei der zunehmenden Verknappung der Lautamasse für die Schwefelgrobreinigeranlage unseres Synthesegases einen Ersatzstoff zu finden. Dabei ließen wir uns von dem Gedanken leiten, durch weitgehende Benutzung der vorhandenen Reinigungsanlagen mit

möglichst geringen Investitionsmitteln auszukommen. Im Laboratorium wurden Versuche mit Raseneisenerz, mit Eisenschlamm, der bei der Aufbereitung des Elsterwassers in größeren Mengen seit 1945 in unserem Wasserwerk anfällt, sowie mit dem in unseren Koppers-Anlagen anfallenden Feinkoks durchgeführt, dessen besondere Reaktionsfähigkeit uns bekannt war. Schon die ersten Versuche ergaben, daß der Koppers-Koks in analoger Weise wie die F-Kohle vom Leuna-Werk die Oxydation von H_2S zu elementarem Schwefel nach folgender Gleichung katalysiert:



Nachdem auch in zahlreichen halbtechnischen Versuchen günstige Ergebnisse bei Verwendung unseres Synthesegases erzielt worden waren, wurde das Verfahren 1954 in den überbetrieblichen Erfahrungsaustausch gegeben und bei verschiedenen Gaswerken unter verschiedenartigsten Bedingungen erprobt.

Bei dem F-Kohle-Verfahren des Leuna-Werkes erfolgt bekanntlich die Regeneration der Kohle mit Ammonsulfidlösung. Die Verwendung von F-Kohle hat also den Bau besonderer Anlagen für die Zersetzung der beim Regenerationsverfahren entstehenden Polysulfidlösung sowie zur Abtrennung des angefallenen Schwefels zur Bedingung.

Bei Verwendung von Koppers-Feinkoks ist wegen des niedrigen Preises und der großen zur Verfügung stehenden Menge eine Regeneration nicht unbedingt erforderlich.

HERSTELLUNG VON KOPPERS-FEINKOKS

Bevor auf die Entschwefelungsversuche näher eingegangen wird, sollen kurz die Methode der Gewinnung des Koppers-Feinkokses in Schwarzheide und seine Eigenschaften geschildert werden (Bild 2).

Bei dem Koppers-Wälzgasverfahren zur Erzeugung von Synthesegas werden Semmelbriketts von Sonderformat in die aus vier Kammern bestehenden Vergaser eingeschleust. Im oberen Teil findet die Trocknung der Briketts statt, in der darunterliegenden Zone ihre Verschwelung. Der dabei gebildete Koks gelangt in die Vergasungszone, wo er teilweise vergast wird und dann über eine Austragevorrichtung in Kübel gelangt. Die erforderliche Wärme wird dem Vergaser durch Wälzgas zugeführt. Hierbei handelt es sich um ein im oberen Teil des Vergasers abgezogenes Gasgemisch, das nach Abscheidung des Schweltees auf ca. 1450—1500° in Cowpern aufgeheizt wird und mit einer Temperatur von ca. 1180° in das Koksbett im unteren Teil des Vergasers eintritt. In der Vergasungszone bewirkt nun das CO_2 - und H_2O -dampfhaltige Wälzgas eine Aktivierung des Kokses. Damit erfährt der Koks im Koppersofen eine Nachbehandlung, wie sie auch von R. SCHMIDT in seinem Beitrag zur Oxydation von H_2S zu Schwefel mit Hilfe von Braunkohlenkoks als Katalysator gefordert wird. (Vgl. Das Braunkohlenarchiv, Heft 26, von 1930.)

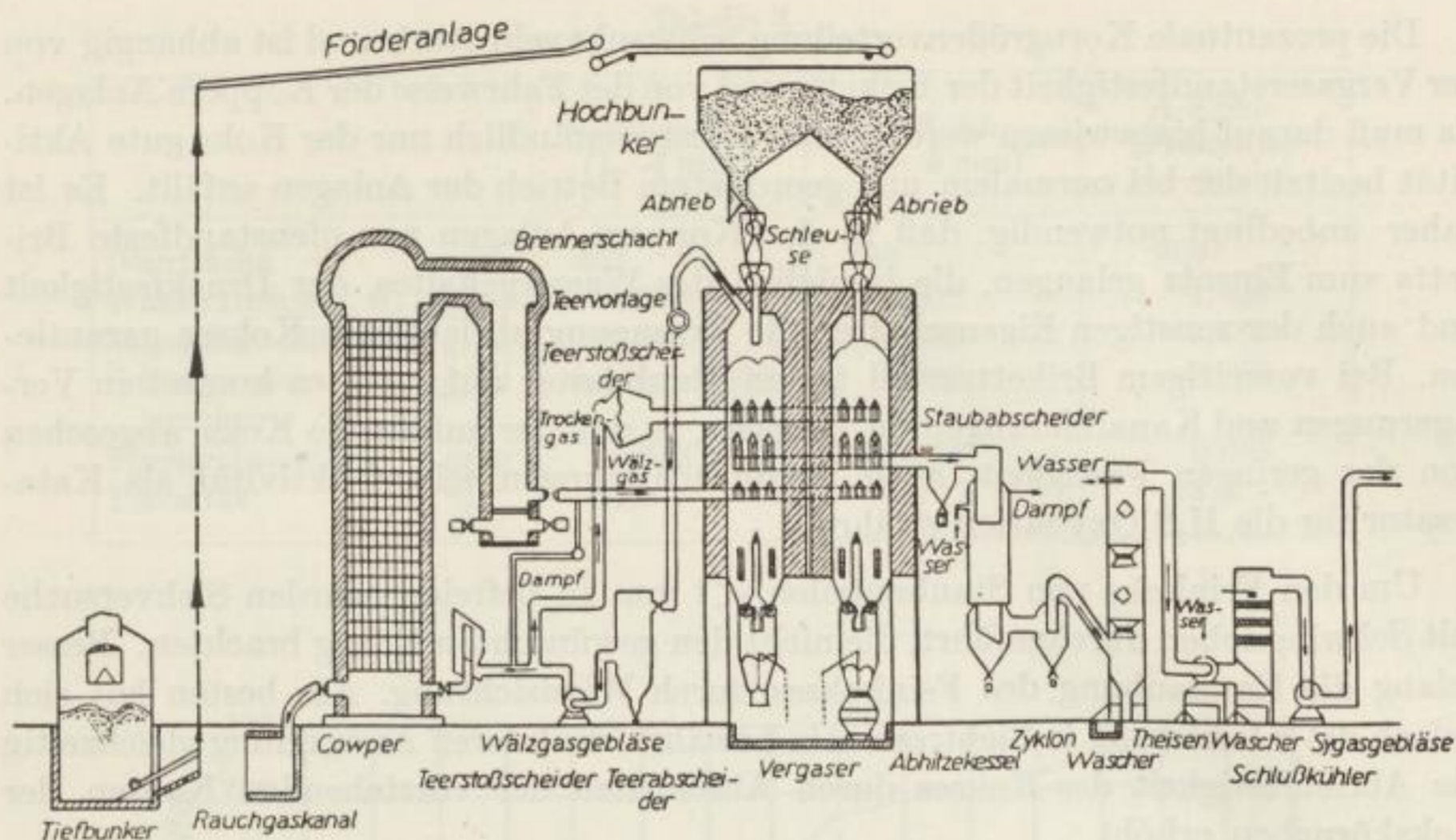


Bild 2. Koppers-Synthesegasanlage

Der in den Koppers-Anlagen erhaltene Koks gelangt nach der Absiebung des Feinkokses unter 8 mm bzw. 6 mm zur Vergasung in die Schwachgasgeneratoren, während der Feinkoks heute im Kraftwerk Heizzwecken dient.

Jährlich fallen etwa 35—40000 t an, die nach Absiebung des Staubes unter 0,5 oder 1 mm ohne weitere Aktivierung oder Vorbehandlung direkt zur Gasentschwefelung eingesetzt werden können. Der dadurch dem Kraftwerk entzogene Brennstoff müßte mit Brikettspänen ausgeglichen werden.

EIGENSCHAFTEN DES KOPPERS-FEINKOKSES

Folgende Korngrößenverteilungen wurden bei dem Feinkoks ermittelt:

Tabelle 1

0—6 mm Korn	0—8 mm Korn
0—1 mm = 44%	0—1 mm = 38%
1—2 mm = 19%	1—2 mm = 23%
2—3 mm = 18%	2—4 mm = 17%
3—4 mm = 11%	4—8 mm = 17%
4—5 mm = 6%	> 8 mm = 5%
5—6 mm = 2%	

Die prozentuale Korngrößenverteilung schwankt sehr stark und ist abhängig von der Vergaserstandfestigkeit der Briketts und von der Fahrweise der Koppers-Anlagen. Es muß darauf hingewiesen werden, daß selbstverständlich nur der Koks gute Aktivität besitzt, der bei normalem und geordnetem Betrieb der Anlagen anfällt. Es ist daher unbedingt notwendig, daß in den Koppers-Anlagen nur ofenstandfeste Briketts zum Einsatz gelangen, die bezüglich des Wassergehaltes, der Druckfestigkeit und auch der sonstigen Eigenschaften die Erzeugung abriebfesten Kokses garantieren. Bei vorzeitigem Brikettzerfall treten Staubnester auf, und es kommt zu Verlagerungen und Kanalbildungen im Vergaser, so daß der anfallende Koks, abgesehen von der geringen Festigkeit, auch Beeinträchtigungen seiner Aktivität als Katalysator für die H_2S -Oxydation erfährt.

Um den Feinkoks von Staubanteilen < 1 mm zu befreien, wurden Siebversuche mit Schwingsieben durchgeführt, die nicht den gewünschten Erfolg brachten. Besser gelang die Entstaubung des Feinkokses durch Windsichtung. Am besten hat sich jedoch die Klassierung in Siebtrommeln bewährt, weil deren Anwendung gleichzeitig die Abriebfestigkeit des Kokses durch Abschleifen der vorstehenden Kanten der Kokskörnchen erhöht.

Bei fortlaufendem Einsatz von Koppers-Koks zur Entfernung von H_2S aus Industriegasen muß in Schwarzheide eine neue Sieberei- und Verladeanlage erstellt werden.

Der Aschegehalt des Kokses in den verschiedenen Kornfraktionen wies bei der Probe des Feinkokses von 0—8 mm folgende Werte auf:

Tabelle 2

Körnung	<1 mm	54,4 Gew.-%	Asche
	1—2 mm	27,3 Gew.-%	Asche
	2—4 mm	25,3 Gew.-%	Asche
	4—6 mm	24,0 Gew.-%	Asche
	>6 mm	22,0 Gew.-%	Asche

Mit zunehmender Korngröße nimmt der Aschegehalt ab.

Durchschnittsanalysen der Aschen von F-Kohle aus Leuna und des Koppers-Feinkokses ergeben folgendes Bild:

Tabelle 3

%	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Al_2O_3
Koppers-Feinkoks	22,4	28,7	21,3	5,1
F-Kohle	29,8	3,2	37,8	7,2

Die Analyse der Asche des Koppers-Kokses unterscheidet sich von der der F-Kohle aus Leuna durch wesentlich höheren Fe_2O_3 -Gehalt. Dagegen beträgt sein CaO-Gehalt nur ca. 55% des von F-Kohle.

Tabelle 4

		Koppers-Koks (1—4 mm)	F-Kohle (1—4 mm)	A-Kohle (Premnitz) (1—4 mm)
Oberfläche	m ²	467	482	965
Wahre Dichte	d _o g/ml	1,785	1,902	1,635
Scheinbare Dichte	d _k g/ml	0,831	0,685	0,781
Schüttgewicht (trocken)	g/ml	0,360—0,390	0,383	0,380
Porenvolumen	V _Z ml/g	0,643	0,934	0,668
Porosität	%	52,9	63,7	74,8

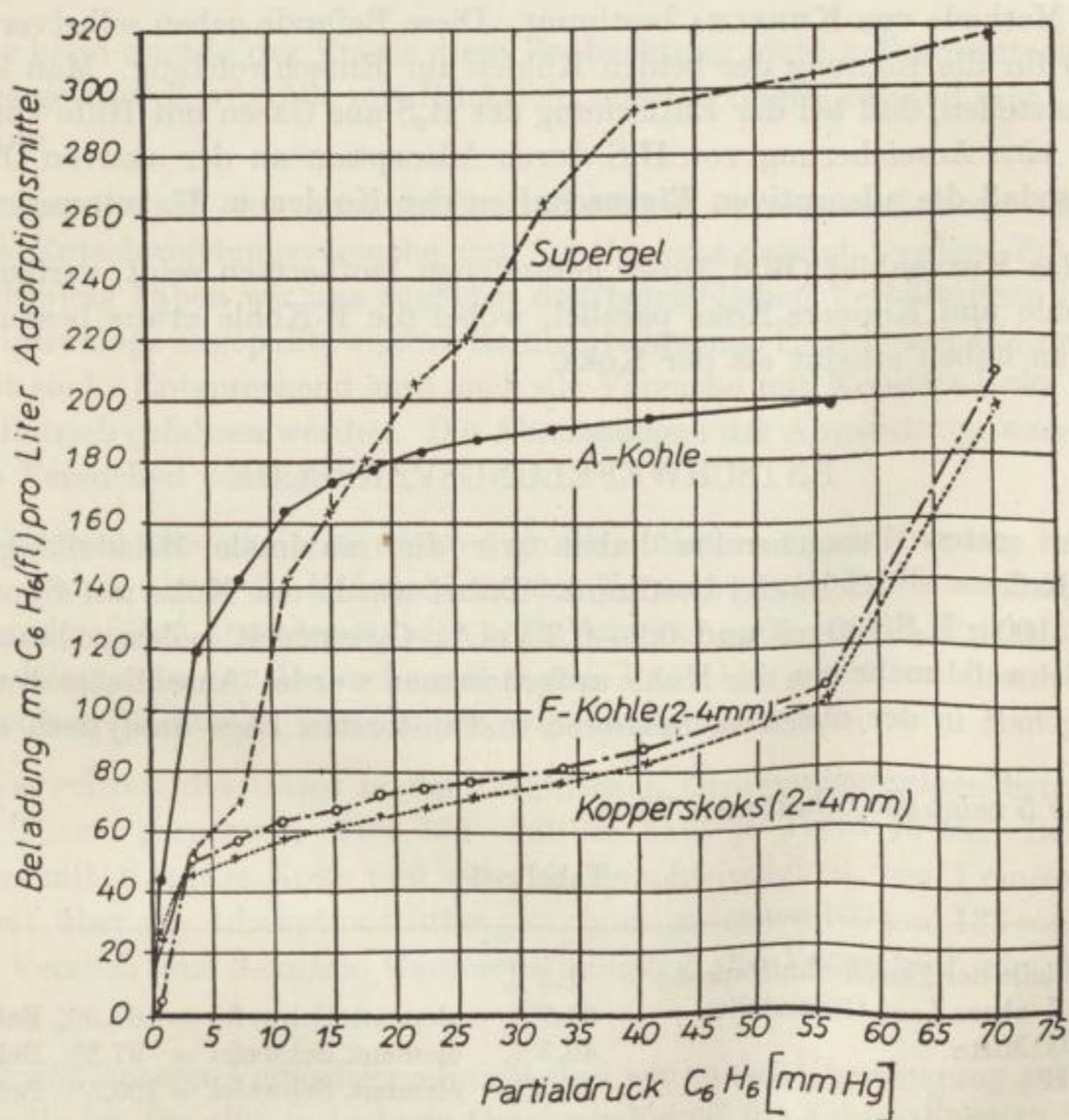


Bild 3. Benzoldampf-Isotherme (20°) (nach KUBELKA)
 F-Kohle (Leuna) 2—4 mm
 Kopperskoks (Schwarzheide) 2—4 mm
 A-Kohle (Premnitz)
 Supergel (Wolfen)

Im Rahmen unserer weiteren Untersuchungen haben wir nach der BET-Methode die Oberflächen der F-Kohle aus Leuna, des Koppers-Feinkokses und einer Adsorptions-Aktivkohle aus Premnitz miteinander verglichen (Tabelle 4).

Ferner wurden die wahren und scheinbaren Dichten ermittelt, woraus sich rechnerisch die Porenvolumina und die Porositäten ergeben. Bei größenordnungsmäßig etwa gleicher Oberfläche der Entschwefelungskohlen differieren die üblichen Werte so stark, daß man daraus keine Schlüsse auf die von uns vermutete Gleichwertigkeit der beiden Kohlen bezüglich der Katalysierung der H_2S -Oxydation ziehen kann. Hierüber können nur Parallelversuche, die unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden, Aufschluß geben.

Weiterhin wurden in einer Reihe von Versuchen zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Koppers-Koks die Adsorptionsisothermen für Benzoldampf an F-Kohle, Koppers-Koks, Premnitzer Aktivkohle und Silicagel nach der Methode von KUBELKA bestimmt. Diese Befunde geben selbstverständlich kein Maß für die Eignung der beiden Kohlen zur Entschwefelung. Man kann sich jedoch vorstellen, daß bei der Entfernung des H_2S aus Gasen mit Hilfe von Kohlen zunächst eine Anreicherung von H_2S durch Adsorption an der aktiven Oberfläche auftritt, sodaß die adsorptiven Eigenschaften der Kohlen u. U. interessieren.

Wie das Kurvenbild (Bild 3) der gefundenen Isothermen zeigt, verlaufen diese bei F-Kohle und Koppers-Koks parallel, wobei die F-Kohle etwas bessere Eigenschaften zu haben scheint als der Koks.

ENTSCHWEFELUNGSVERSUCHE

In der ersten Versuchsreihe haben wir die maximale Beladefähigkeit des Koppers-Kokses mit Schwefel bestimmt. Dabei wurde der Koks mit Synthesegas, das etwa $100 \text{ g } H_2S/100 \text{ m}^3$ und $0,2\text{--}0,3 \text{ Vol.}\%$ O_2 enthielt, solange beaufschlagt, bis kein Schwefel mehr von der Kohle aufgenommen wurde. Anschließend wurde der Schwefelgehalt in der obersten, mittleren und untersten Lage analytisch ermittelt.

Tabelle 5 zeigt die erhaltenen Werte.

Tabelle 5

H_2O -Gehalt der Durchschnittsprobe	1,2%	
Lage I obere Lage Gaseintritt	51,9%	element. Schwefel = 107,9% Beladung
Lage II Mitte	49,3%	element. Schwefel = 97,3% Beladung
Lage III Gasaustritt	51,3%	element. Schwefel = 105,5% Beladung

Eine weitere Versuchsreihe zeigte, daß die Entschwefelungswirkung um so günstiger, je kleiner die Körnung gewählt wird.

Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Tabelle 6

Korngröße	0,5—1 mm	121,04%	S-Beladung
	1—2 mm	81,09%	S-Beladung
	2—4 mm	64,25%	S-Beladung
	4—6 mm	63,53%	S-Beladung
	6—8 mm	62,81%	S-Beladung

Leider sind bei diesem Versuch nicht die Aschegehalte der einzelnen Korngrößen ermittelt worden. Wie aber bereits Tabelle 2 zeigte, nimmt der Aschegehalt des Feinkokes mit steigender Korngröße ab. Danach ist die Schwefelbeladung direkt proportional dem Aschegehalt. Man kann also aus dem Versuch die Schlußfolgerung ziehen, daß der Aschegehalt des Kokes die Oxydation des Schwefelwasserstoffs begünstigt.

Leider kann man in der Praxis diese Beobachtung nicht voll ausnutzen, da man unter eine gewisse Korngröße mit Rücksicht auf den Gaswiderstand nicht heruntergehen kann.

Im Folgenden soll eine Auswahl der zahlreichen in unseren Laboratorien durchgeführten Entschwefelungsversuche mit Synthesegas gezeigt werden. Bei der Versuchsanordnung haben wir uns zunächst den betrieblichen Verhältnissen in unserer Grobreinigeranlage angepaßt, wo drei Reinigertürme mit Lautamasse hintereinandergeschaltet sind. Entsprechend sind auch die Versuche mit Koppers-Koks im mehrstufigen Betrieb gefahren worden. Die Abmessungen der Apparaturen waren bei den einzelnen Versuchen verschieden.

Die Gasgeschwindigkeit in unserer großtechnischen Grobreinigung beträgt ca. 1 cm/sec. Daher wurde die Mehrzahl unserer Versuche auch bei dieser Gasgeschwindigkeit durchgeführt. Daneben wurden auch Versuche gefahren mit 3 cm und 6 cm/sec. Über die letztgenannten Versuche mit 6 cm/s kann hier nicht berichtet werden, da die Ergebnisse für unsere Verhältnisse unbefriedigend waren.

Die Verweilzeit des Gases in der technischen Grobreinigeranlage beträgt, über alle drei Türme gerechnet, etwa 130—160 sec bzw. je Turm 45 sec. Bei unseren Versuchen mit Koppers-Koks und einer Gasgeschwindigkeit von 1 cm/sec lag die Verweilzeit, über alle Adsorptionstürme gerechnet, zwischen 100 und 135 sec, während bei dem Versuch mit 3 cm/sec Gasgeschwindigkeit die Verweilzeit nur 45 sec betrug.

Auf Grund unserer Versuchsergebnisse sind wir zu der Überzeugung gelangt, daß es notwendig ist, für eine festgelegte Geschwindigkeit die Schichthöhe zu variieren, um zum maximalen Wirkungsgrad zu kommen. Derartige Versuche sind in Schwarzeheide jetzt angelaufen.

Die Bilder 4 und 5 zeigen das Prinzip der Apparaturen, wie sie für unsere Versuche im wesentlichen verwandt worden sind.

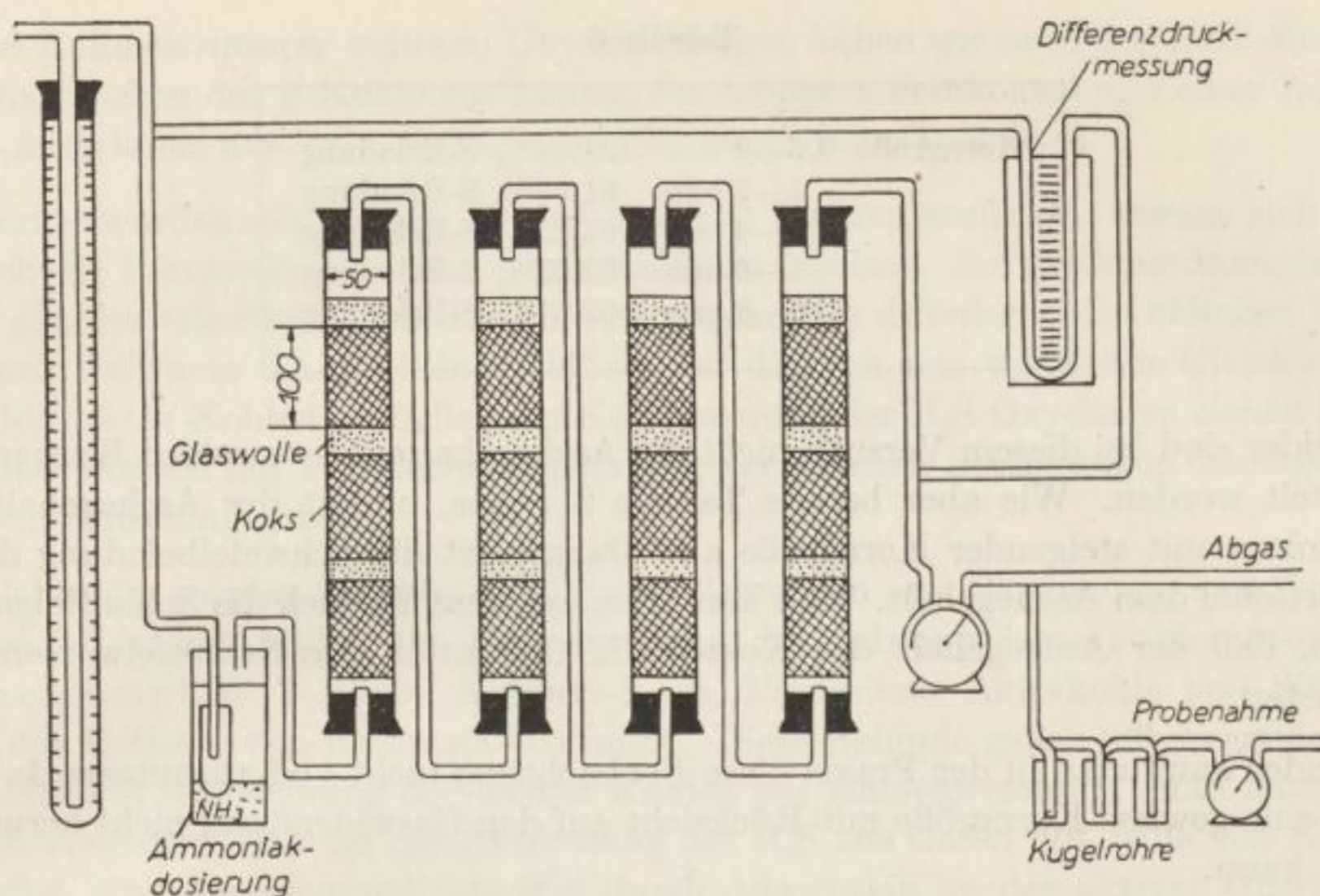


Bild 4. Laborapparatur zur Entschwefelung von Synthesegas

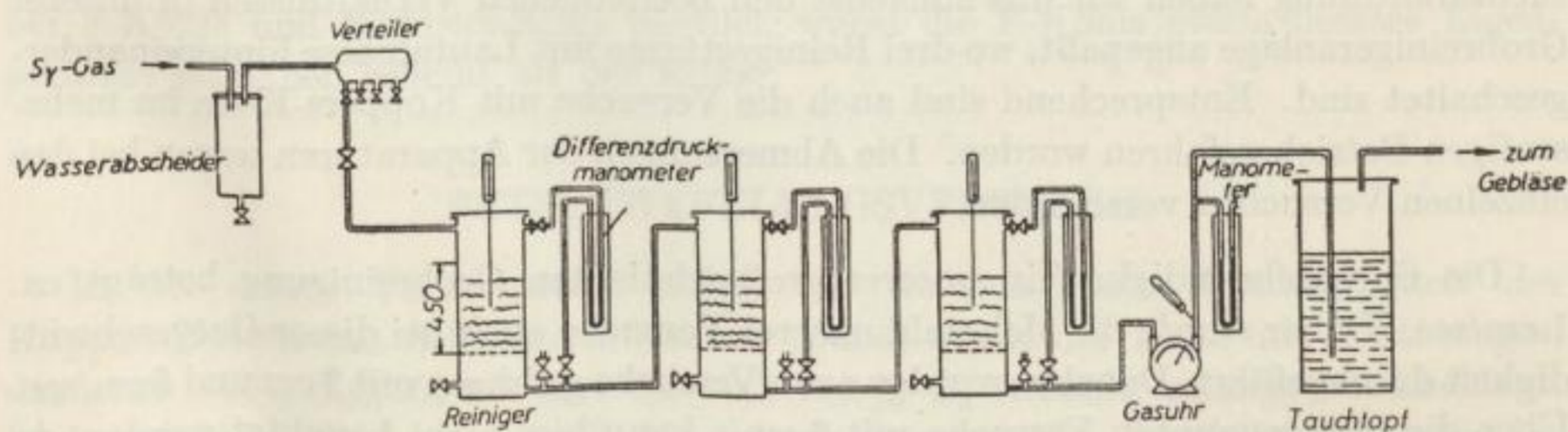


Bild 5. Apparatur zur Synthesegasentschwefelung

Nach Passieren eines Druckreglers durchströmt das Synthesegas nacheinander drei bzw. vier Adsorptionsgefäße. Seine Menge wird beim Austritt aus der Apparatur mit Gasuhren gemessen. Jeder Adsorptionsturm ist mit einem Differenzdruckmesser versehen, mit dem die durch Schwefelaufnahme bedingte Widerstandserhöhung während des Versuches gemessen werden kann. Außerdem waren die größeren Reiniger mit Thermometern versehen, um die durch die Reaktionswärme hervorgerufene Temperaturerhöhung feststellen zu können. Die Versuchsbedingungen sind jeweils in den Bildern 6—9, in denen die Versuchsergebnisse zusammengefaßt sind, angegeben.

Täglich wurde in Dauerproben vom Einsatzgas und Endgas hinter jedem Adsorber der Gehalt an anorganischem Schwefel ermittelt. Die Schwefelaufnahme eines jeden Reinigers wurde aus der Differenz der Schwefelwerte vor und hinter

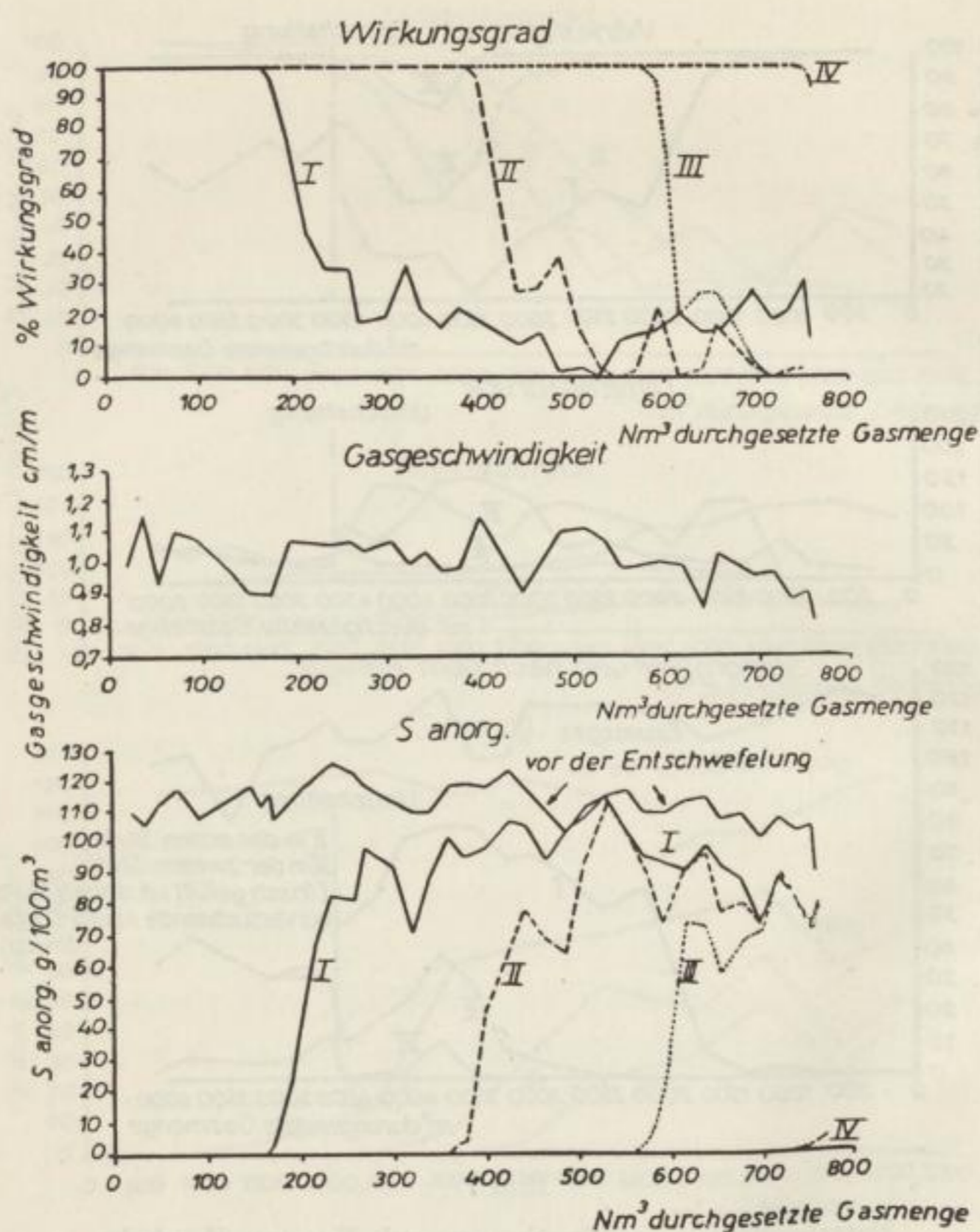


Bild 6

Entschwefelung von Synthesegas mit Koppers-Feinkoks
 Laboratoriumsversuch 2 vom 1. 4. 1955 bis 12. 5. 1956
 4 Reiniger hintereinander mit folgenden Maßen:

Durchmesser: 5,5 cm

Querschnitt: 24 cm^2

Schichthöhe: 30 cm

Füllung: Koks mit 4% H_2O Gasbelastung: $0,085 \text{ m}^3$
 $4 \times 310 \text{ g} = 1240 \text{ g}$ Gasgeschwindigkeit ca. 1 cm/s

Verweilzeit: $4 \times 30 = 120 \text{ s}$

Körnung: 1—4 mm Kontaktbelastung $32 \text{ l Gas/h Kontakt/h}$

Versuchsdauer: 373 Tage

jedem Turm unter Berücksichtigung der täglich durchgegangenen Synthesegasmengen errechnet.

Bei den grafischen Darstellungen der Versuchsergebnisse (siehe Bilder 6, 7 und 8) geben die unteren Kurven diese Schwefelwerte in Abhängigkeit von der Gasmenge

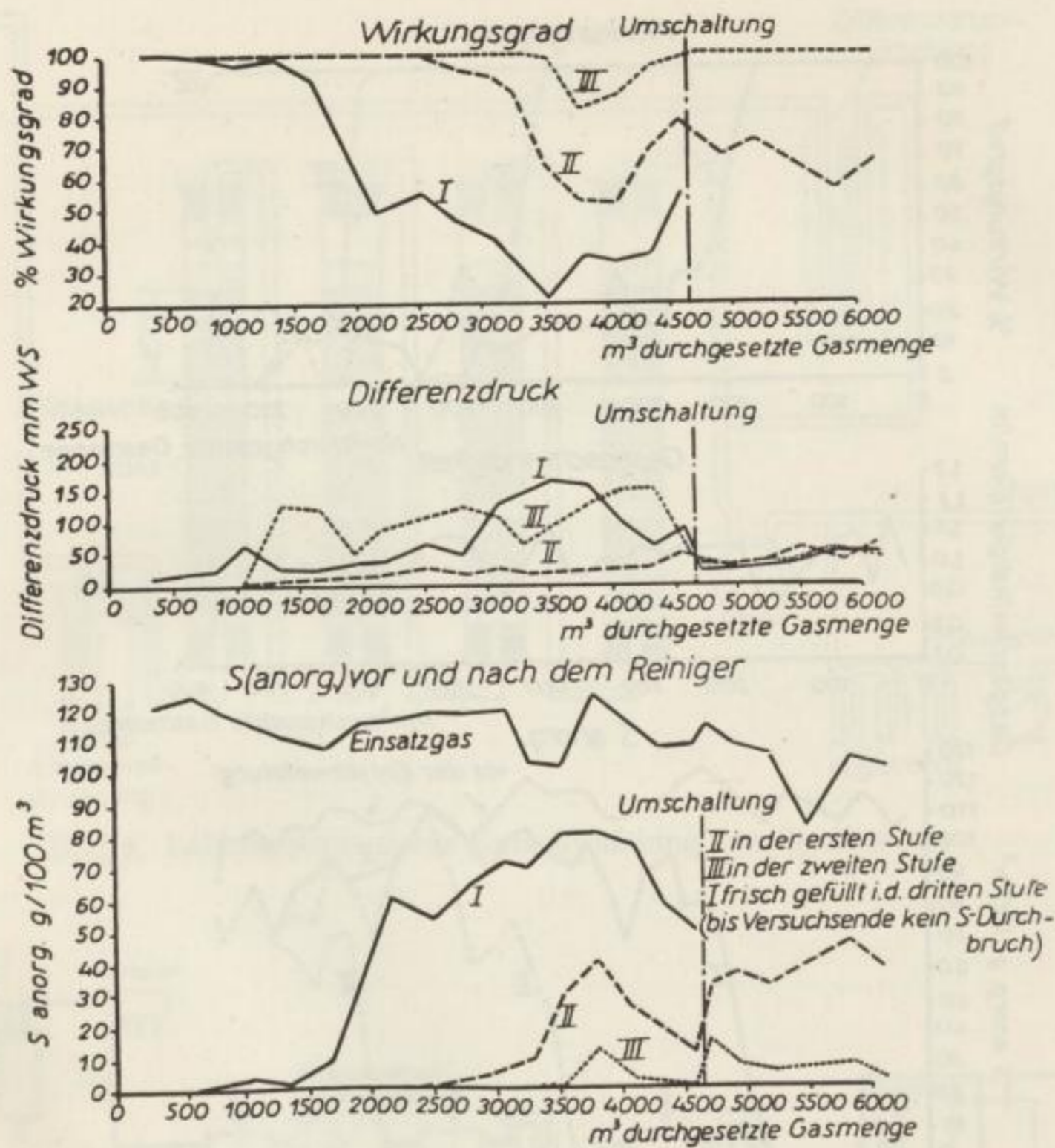


Bild 7

Entschwefelung von Synthesegas mit Koppers-Feinkoks Versuch A

3 Reiniger hintereinander mit folgenden Maßen:

Durchmesser: 21 cm

Querschnitt: 345 cm²

Schichthöhe: 25+36+37 = 98 cm

Füllung: Koks mit ca. 20% H₂O Gasbelastung: ca. 1,24 m³/h
 I 4850 g, II 6910 g, III 6587 g, Gasgeschwindigkeit: ca. 1 cm/s
 Gesamt 18347 g Verweilzeit: ca. 98 s

Körnung: I 1—2 mm, 2—4 mm

Kontaktbelastung: 36,5 l Gas/l Kontakt/h

II 1—2 mm, 2—4 mm

III 4—10 mm, 1—2 mm

Versuchsdauer: 230 Tage

wieder. In der mittleren Kurve sind die Gaswiderstände aufgetragen, soweit sie exakt gemessen worden sind. Die oberste Darstellung zeigt den Wirkungsgrad der Entschwefelung des betreffenden Reiniger.

Zwecks Auswertung sind in der Tabelle 7 die charakteristischsten Kenndaten und Ergebnisse einiger Versuche zusammengestellt, die mit Synthesegas, das 100—110 g

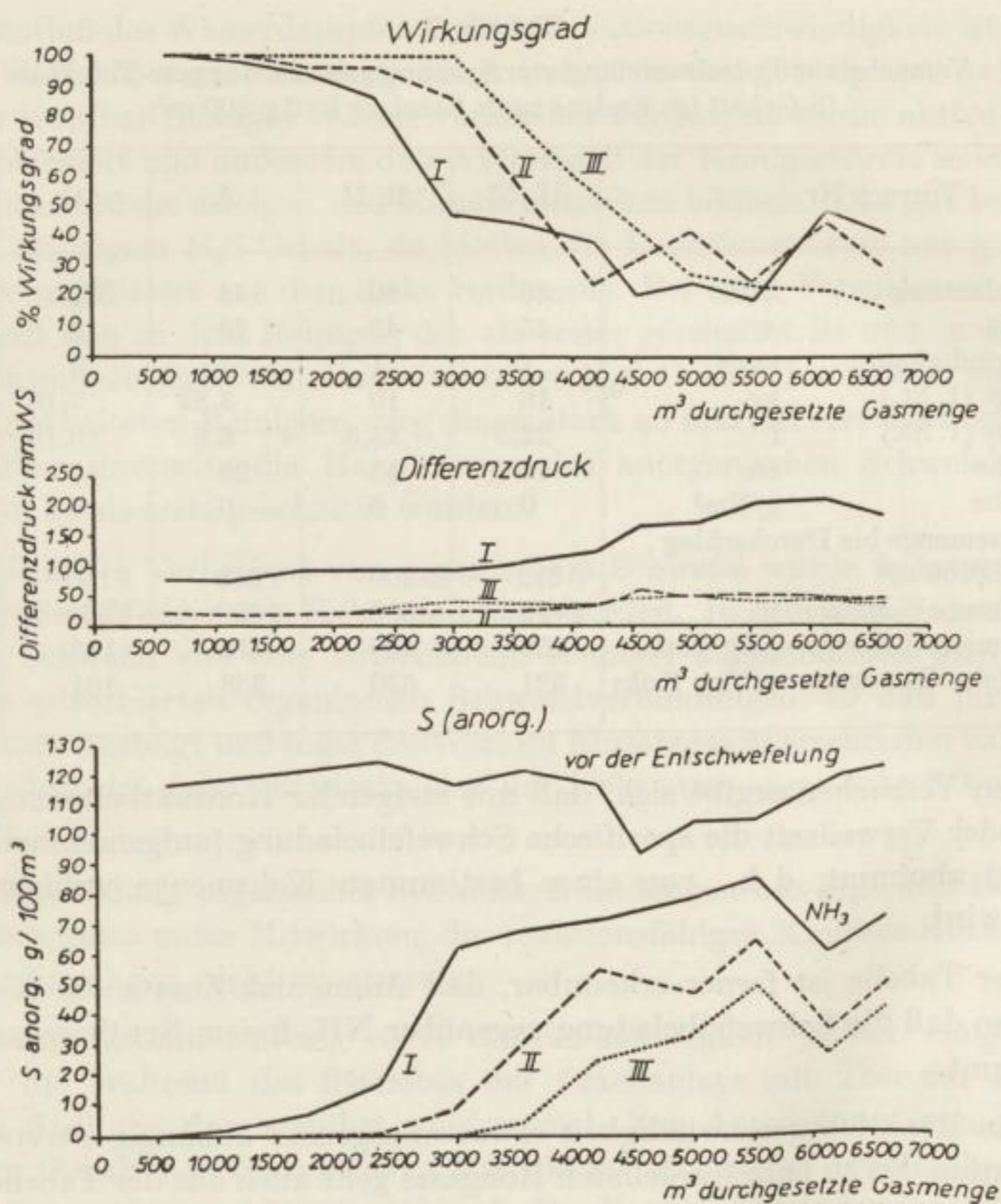


Bild 8

Entschwefelung von Synthesegas mit Koppers-Feinkoks
Versuch C

3 Reiniger hintereinander mit folgenden Maßen:

Durchmesser: 25 cm

Querschnitt: 490 cm²

Schichthöhe: 45 cm

Füllung: Koks mit 27% H₂O

Gasbelastung: ca. 5,3 m³/h

I 9,8 kg II 10,8 kg III 11,4 kg

Gasgeschwindigkeit: 3 cm/s

Körnung: I 0,5—10 mm

Verweilzeit: 3 × 15 s = 45 s

II 1 —10 mm

Kontaktbelastung: 80 l Gas/l Kontakt/h

III 2 —10 mm

Versuchsdauer: 60 Tage

H₂S-Schwefel/100 m³ enthielt, gefahren wurden. Die Auswertung wurde vorgenommen für die in die erste Stufe geschalteten Versuchereinigertürme, wobei die Versuchsdauer bis zu dem Zeitpunkt bewertet wurde, an dem der Schwefelgehalt im Endgas hinter dem Reiniger auf 2 g/100 m³ Synthesegas angestiegen war.

Tabelle 7

Versuche zur Entschwefelung von Synthesegas mit Kupfers-Feinkoks
(S-Gehalt im Endgas nach Reiniger I 2 g/100 m³)

Versuch Nr.		II./57	B. II	A	C	II 55/56
Kontaktbelastung	l/l/h	80	80	144	332	120
Verweilzeit	s	45	45	26	15	30
Gasgeschwindigkeit	cm/s	1	1	1	3	1
Koksmenge (1. St.)	kg	10	10	3,82	7,16	0,31
Koksmenge (1. St.)	l	22,5	22,5	8,6	16,10	0,71
Schichthöhe	cm	45	45	26	45	30
NH ₃ -Zugabe	g/Nm ³	0	0	0	0	0,15—0,2
Synthesegasmenge bis Durchschlag von 2 g S/100 m ³		5212	5300	1369	1150	173
Aufgenommene S-Menge	g	4496	4300	1590	1330	213
Aufgenommene S-Menge	g/kg Koks	450	430	416	186	683
Entschwefelte Gasmenge	m ³ /kg Koks	521	530	358	161	557

Aus den Versuchen ergibt sich, daß mit steigender Kontaktbelastung bzw. mit abnehmender Verweilzeit die spezifische Schwefelbeladung (aufgenommene S-Menge g/kg Koks) abnimmt, d. h., von einer bestimmten Koksmenge weniger Gas entschwefelt wird.

Aus der Tabelle ist ferner erkennbar, daß Ammoniak-Zusatz die Reaktion begünstigt, so daß die Schwefelbeladung gegenüber NH₃-freiem Synthesegas beträchtlich zunimmt.

Daß die Reaktionsgeschwindigkeit erwartungsgemäß abhängig ist von der H₂S-Konzentration des zu entschwefelnden Rohgases geht auch aus der Tabelle 8 hervor.

Tabelle 8

Abhängigkeit der S-Beladung von der Konzentration
des H₂S im Rohgas (S-Gehalt im Endgas 2 g/100 m³)

Anorg. S-Gehalt im Synthesegas g/100 m ³	Durchgesetzte Gasmenge m ³	Spezif. S-Beladung %
110	174	62,2
79	206	52,2
73	190	44,7
62	190	38,0

Auch bei diesen Versuchen wurde die Versuchsdauer nur bis zu dem Zeitpunkt gerechnet, an dem der Schwefelgehalt im Endgas hinter dem betreffenden Turm 2 g/100 m³ betrug.

Der Einfluß des Wasserdampfes auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist noch nicht geklärt. Vielleicht wirkt sich ein gewisser Gehalt im Gas günstig aus. Auf jeden Fall muß aber tropfbar flüssiges Wasser vermieden werden, da es die aktive Oberfläche zu stark blockiert und außerdem den Widerstand der Reinigertürme so stark erhöht, daß Gasdurchbrüche erfolgen und Kanäle entstehen können. Das gilt besonders für Gase mit niedrigem H_2S -Gehalt, da hierbei die Reaktionswärme nur gering ist, so daß nur wenig Wasser aus dem Koks verdampft. Bei einer Versuchsreihe wurde gefunden, daß sich in dem Reiniger, der als erster geschaltet ist und in dem sich die Hauptreaktion abspielt, ein relativ niedriger H_2O -Gehalt des Kokes einstellte. In den nachgeschalteten Reinigern stieg dieser stark an und fiel erst dann wieder ab, als die Adsorber ihrerseits die Hauptmenge des anorganischen Schwefels umsetzen mußten, d. h. als erste geschaltet wurden.

Bezüglich des Verhaltens von organischem Schwefel wurde festgestellt, daß im Anfang größere Mengen von Koks adsorbiert werden. In dem Maße jedoch, wie anorganischer Schwefel von dem betreffenden Reiniger aufgenommen wird, verdrängt dieser die adsorbierten organischen Schwefelverbindungen, so daß ihr Gehalt im Endgas stark ansteigt und sogar den Wert im Einsatzgas überschreiten kann. Grundsätzlich jedoch ist damit bewiesen, daß der Koks auch organische S-Verbindungen adsorbiert.

Eine Neubildung organischer Schwefelverbindungen aus H_2S und Bestandteilen des Synthesegases unter Mitwirkung des reaktionsfähigen Koppers-Kokes ist unter diesen Bedingungen nicht zu erwarten.

In diesem Zusammenhang seien der Vollständigkeit halber einige Versuche erwähnt, die während des Betriebes der Crackanlage mit Teer zur Entschwefelung von Spaltgas durchgeführt worden sind. Zur Anwendung kamen Spaltgase mit einem Gehalt von über 10000 g H_2S /100 m³ und einem organischen Schwefelgehalt zwischen 3000 und 15000 g/100 m³. Der Versuch wurde durchgeführt in einem Rohr mit 720 g Koksfüllung. Die 120 cm hohe Koksschicht war sechsfach unterteilt. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 1 cm/sec, der Luftzusatz etwa 20 Vol. % bei etwa 1 Vol. % NH_3 -Zugabe. Es gelang, das Gas praktisch vollkommen zu entschwefeln. Nach dem Durchbruch von H_2S wurden die einzelnen Koksschichten auf ihre Schwefelbeladung untersucht, wobei sich folgendes ergab:

1. Schicht 71,8% S-Beladung
2. Schicht 68,2% S-Beladung
3. Schicht 79,6% S-Beladung
4. Schicht 61,3% S-Beladung
5. Schicht 47,5% S-Beladung
6. Schicht 24,8% S-Beladung

Die Schwefelbeladungen der 1. und 2. Schicht wurden beeinträchtigt durch die Anwesenheit von Teerdämpfen und von Gasol- und Benzinkohlenwasserstoffen. Spätere Versuche mit anderen Kokschargen zeigten Schwefelbeladungen von 40—50%. Dabei war es möglich, den Ammoniakzusatz wesentlich zu vermindern; teilweise konnte sogar ohne NH_3 gefahren werden.

Die organischen Schwefelverbindungen wurden von dem Koks nicht zurückgehalten. Der Entschwefelungsversuch mit Spaltgas wurde abgebrochen, da bei so hohen Schwefelgehalten große Wärmetönungen und Verstopfungen durch elementaren Schwefel auftraten. Es ist besser, in derartigen Fällen die zu entschwefelnden Gase mit schwefelfreiem Gas zu verdünnen bzw. Kreislauffahrweise anzuwenden.

Bild 9 zeigt einen Großversuch, der vorzeitig abgebrochen werden mußte wegen zu hohen Widerstandes durch starke Verbackungen an der Oberfläche bzw. in der

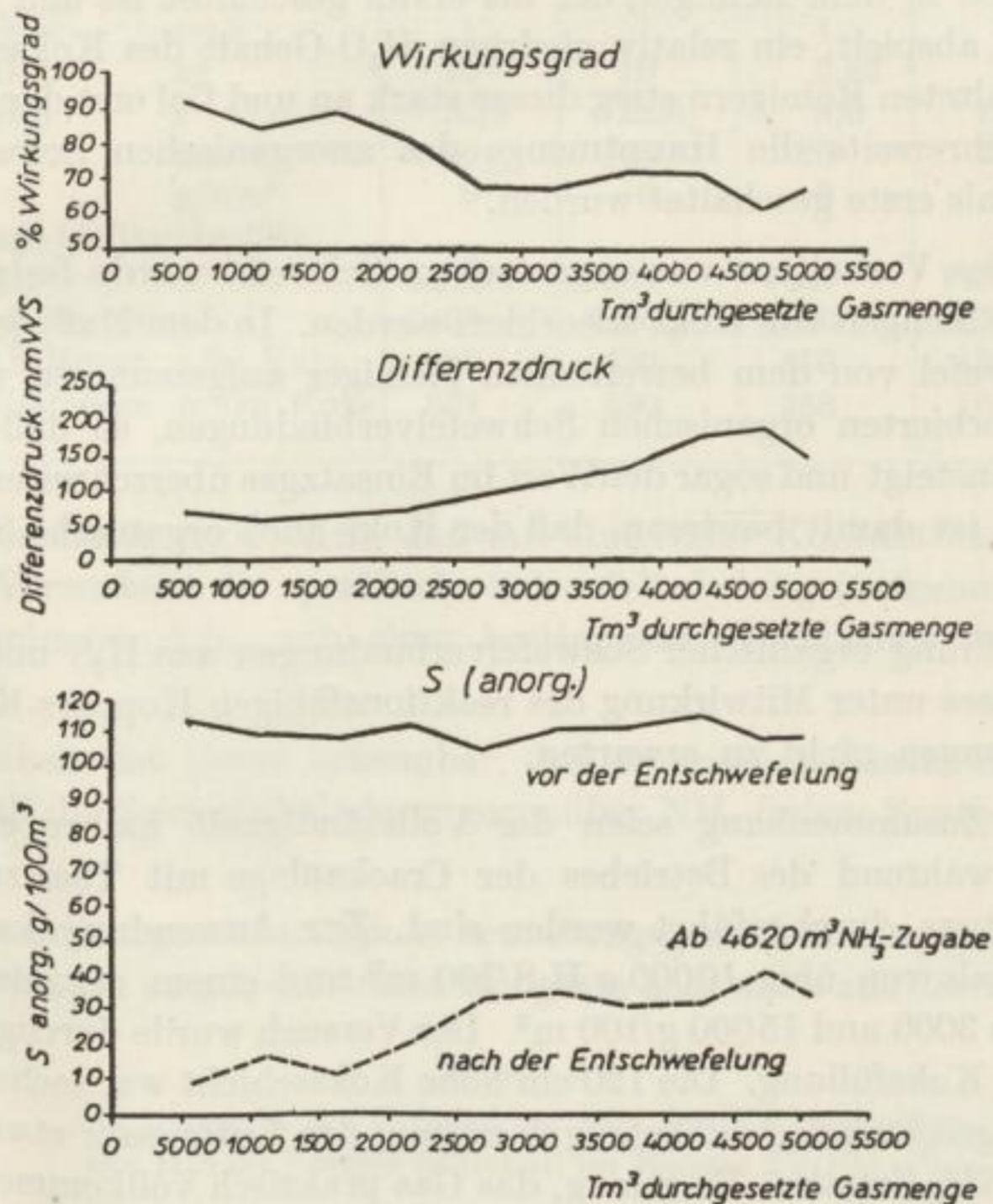


Bild 9

Entschwefelung von Synthesegas mit Koppers-Feinkoks
Techn. Versuch I

Versuchereiniger wurde während Gesamtversuchsdauer
in der ersten Stufe geschaltet

Reiniger: System „Klönne“

vier Kübeleinsätze mit je zwei Lagen

Koks, maschinell abgesiebt (2—4 mm)

Schichthöhe je Lage ca. 85 cm (acht Lagen)

Einsatz: 70 m³ $\hat{=}$ 32 t Koks

Gasgeschwindigkeit: ca. 0,8 cm/s

Verweilzeit: 106 s

Spezif. Kontaktbelastung: 31 m³ Gas/m³ Kontakt/h

Gasbelastung: 2170 m³/h (Durchschnitt)

Versuchsdauer: 97 Tage

dem Gaseintritt zugekehrten Schicht. Tatsächlich wurde in der obersten Schicht eine Schwefelbeladung von 143% festgestellt. Der Versuch konnte daher nicht ausgewertet werden. Es muß noch erwähnt werden, daß der eingesetzte Koks wegen der Unzulänglichkeit der Siebanlage nicht genügend sorgfältig ausgesiebt war, so daß unter 0,5 mm noch 25,5% Anteile vorhanden waren, während der Anteil unter 1 mm insgesamt sogar 36,8% betrug. Da das Gas sehr naß war, trat starke Verklebung des Staubes ein, die zu den hohen Widerständen führte. Bei einem zweiten Großversuch wurde der Turm in der 3. Stufe gefahren und zeigte eine bessere Entschwefelungswirkung als die Lautamasse.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde ein neuer großtechnischer Versuch angefahren, der unter folgenden Bedingungen läuft:

dreistufige Anordnung des Kokes

Korngröße: 1—8 mm, Staubanteil unter 1 mm = ca. 2%
Füllung je Stufe: 3,15 t = ca. 9 m³ (bezogen auf wasserfreien Koks)
Schichthöhe: 1 m
Gasgeschwindigkeit: 2 cm/s
Verweilzeit: 50 s je Stufe
Kontaktbelastung: 70 Nm³/m³ Koks/h

Der Versuch läuft bereits im 4. Monat. Dabei ist nach einem Durchgang von ungefähr 800 000 Nm³ Synthesegas ein S-Durchbruch in der ersten Stufe erfolgt. Nach Durchgang von insgesamt 1 300 000 Nm³ werden trotzdem heute in der ersten Stufe immer noch 98,5% des H_2S -Schwefels aus dem Gas entfernt. Gesamtdruckverlust über alle drei Stufen zur Zeit nur ca. 14—20 mm WS. Daraus geht hervor, daß der Koks einwandfrei gesiebt sein muß. Die S-Beladung beträgt in der ersten Stufe bis jetzt 30%.

Auf Grund dieser Ergebnisse wird jetzt eine Sieberei für die Verwendung des Kokes als Gasreinigungsmasse projektiert, bei der zur Verbesserung der Abriebfestigkeit eine Siebtrommel verwendet werden soll.

Außer der bekannten Extraktion mit Ammonsulfidlösung wurden auch Versuche durchgeführt, den Schwefel aus dem beladenen Koks bei etwas über 300°C herauszuschmelzen, wobei als Trägergas Stickstoff und Wasserdampf verwandt wurden. Während beim Herausschmelzen mit Wasserdampf der Schwefel im Kondensat zum Teil in kolloidaler Form vorlag, war die Methode mit heißem Stickstoff grundsätzlich brauchbar. Es erhebt sich nur die Frage, ob das Verfahren großtechnisch anwendbar ist, besonders im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit im Vergleich zum Leuna-Verfahren mit Ammonsulfidlösung.

Der vom Koks aufgenommene Schwefel muß aus volkswirtschaftlichen Gründen zurückgewonnen werden. Am günstigsten hat sich seine Verwendung nach Durchführung entsprechender Versuche in der Schwefelsäurefabrik Heinrichshall bei der Herstellung von Schwefelsäure aus Magnesium- oder Calciumsulfat erwiesen.

SCHLUSSFOLGERUNG

Für die Möglichkeiten der technischen Anwendung des Kopperskokes zur Entfernung von anorganischem Schwefel aus Industriegasen ergibt sich aus den Schwarzheider Versuchen folgendes:

1. Bei den Grobreinigersystemen des Werkes Schwarzheide werden je Betriebsperiode von 650 t Lautamasse im Anlieferungszustand, d. h. mit ca. 50% Wasser, etwa 200 t anorganischer Schwefel aufgenommen. Das entspricht einer Schwefelbeladung von 31%, auf die feuchte Masse bzw. ca. 62% auf trockene Masse bezogen. Bei den Kleinversuchen mit Koppers-Koks wurde bis Erreichung des gleichen Schwefelgehaltes im Endgas nach dem ersten Reiniger von ca. 50 g S/100 m³, analog dem Großbetrieb, eine S-Beladung von etwas über 66% festgestellt. Füllte man einen Schwarzheider Grobreiniger, was technisch noch geprüft werden müßte, in der gleichen Weise wie mit Lautamasse mit 650 m³ = 300 t Koks mit 20% H₂O, so könnten bei gleichem Reinigungseffekt und einer Schwefelbeladung, wie sie im Kleinversuch erreicht worden ist, von dem Koks ebenfalls 200 t Schwefel aufgenommen werden.

2. Für jeden Fall ist durch Versuche die günstigste Verweilzeit zu ermitteln, entsprechend dem H₂S-Gehalt des Rohgases und den Anforderungen, die der betreffende Betrieb an die Reinheit des Gases stellt.

3. Ebenso muß die günstigste Schichthöhe unter Berücksichtigung der Korngröße des zur Verfügung stehenden Kokes festgestellt werden.

Die Verwertung des beladenen Kokes erfolgt zweckmäßigerweise in Schwefelsäurewerken, die Sulfate verarbeiten. Eine Regenerierung, wie sie bei der F-Kohle mit Ammonsulfid durchgeführt wird, erscheint bei dem wesentlich niedrigeren Preis des Kopperskokes nicht erforderlich, da hier die Lebensdauer des Kokes nicht die große Rolle spielt wie bei der F-Kohle.

Diese Ausführungen sollen einen kurzen Überblick geben, welcher Weg in Schwarzheide beschritten worden ist, um einen Ersatz für die sich ständig verknappenden Gasreinigungsmassen auf der Basis von Eisenoxydhydrat zu finden. Wenn auch unsere Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, in der Hauptsache den speziellen Betriebsergebnissen von Schwarzheide angepaßt worden sind, so ist damit doch ein kleiner Beitrag zu den Problemen der Gasentschwefelung geleistet worden. Inzwischen wird der Koks in mehreren Gaswerken seit Monaten mit Erfolg zur Entfernung von H₂S aus Gasen angewandt.

Kopperskoks als Entschwefelungsmittel für Winkler-Wassergas

Von GEORG STRELLER, Böhlen

Zur Überwindung des nach dem 2. Weltkrieg eingetretenen Engpasses an hochwertiger Gasreinigungsmasse wurden in den vergangenen Jahren von den verschiedensten Forschungsstellen und Betrieben Versuche durchgeführt, die das Ziel verfolgten, geeignete Entschwefelungsmittel zu finden und anzuwenden. Die Versuche, besonders die der betrieblichen Forschungsstellen, waren dabei vor allem darauf gerichtet, die bestehenden Betriebsanlagen ohne wesentliche Veränderung der Technologie weiter zu verwenden. Dieser Grundsatz, gepaart mit der Forderung, daß ein neues Entschwefelungsmittel mindestens die gleiche Reaktionsfähigkeit wie Lautamasse der ersten Qualität haben muß, war die Richtschnur, nach der auch vom Referenten seit 1953 laufend Versuche durchgeführt wurden.

BESCHREIBUNG DER BETRIEBSAPPARATUR

Nach ersten Versuchen, die sowohl bezüglich der Einsatzstoffe (es wurden im Werk anfallende Neben- bzw. Abfallprodukte, wie Schwelkoks, Generatorasche, Kessel- und Multiklonenstaub, verwendet) als auch hinsichtlich der verwendeten Versuchsapparatur unbefriedigend verliefen, wurde die im Bild 1 gezeigte halbtechnische Versuchsapparatur entwickelt.

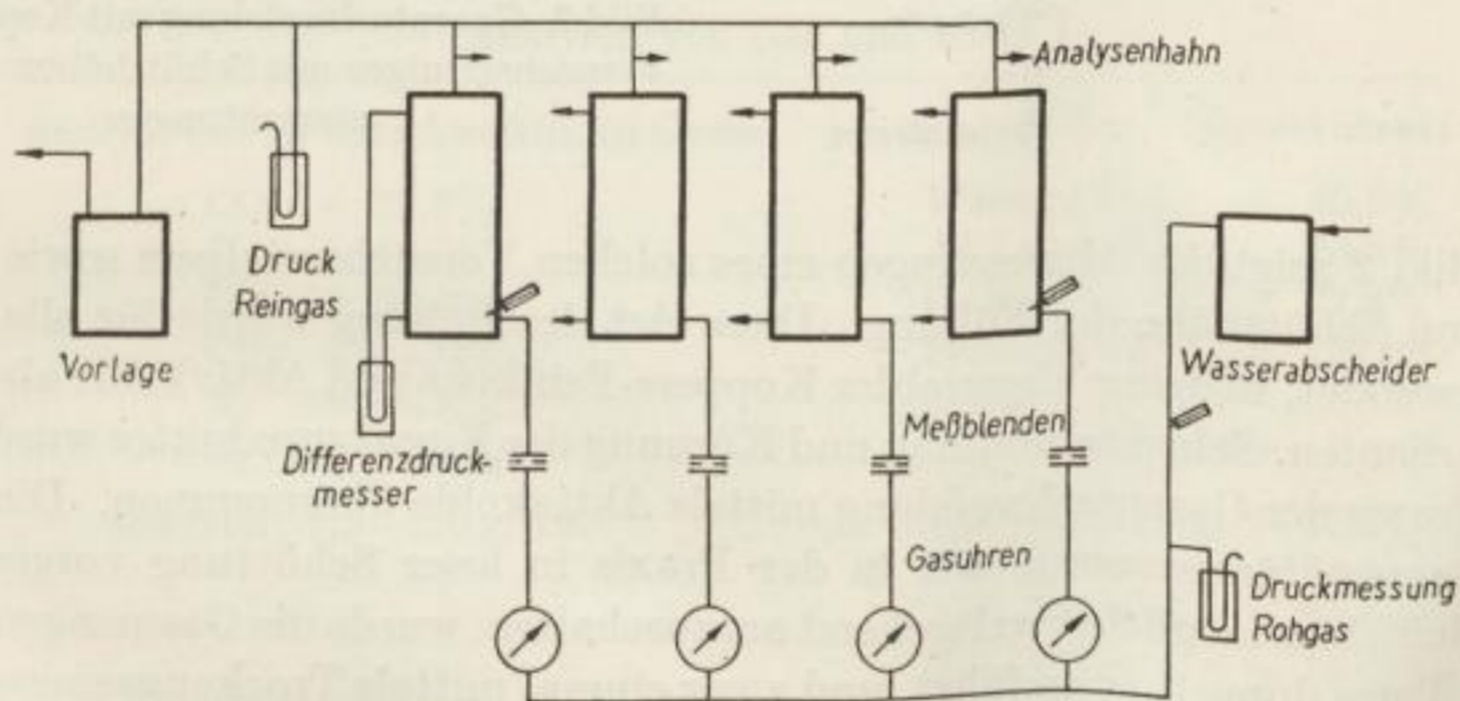


Bild 1. Gasentschwefelung mit Kopperskoks — Schema der Versuchsanlage

Die Anordnung von vier Reinigern nebeneinander wurde gewählt, weil die Versuche grundsätzlich als Vergleichsversuche zu Lautamasse und Aktivkohle durchgeführt werden sollten. Damit sollte einmal erreicht werden, daß die unter der Bezeichnung „Reaktionsfähigkeit“ zusammengefaßten Begriffe, wie „Aktivität“, „Sätti-

gungsgrad“ und „Durchbruchprobe“ jeweils unmittelbar an den Ergebnissen der Standard-Entschwefelungsmittel verglichen werden konnten. Zum anderen ist damit die Möglichkeit gegeben, mehrere Einsatzstoffe unter vollkommen gleichen Bedingungen zu prüfen oder bei gleichem Einsatzprodukt die spezifischen Kenngrößen, wie Geschwindigkeit, Berührungszeit usw., innerhalb einer Versuchsreihe an den verschiedenen Reinigern entsprechend zu variieren.

Weiterhin besteht bei der gegebenen Anordnung für später durchzuführende Versuche mit Hilfe nur geringer Umbauarbeiten die Möglichkeit, die Türme in Reihenschaltung zu betreiben und damit die wahren Betriebsverhältnisse einzustellen.

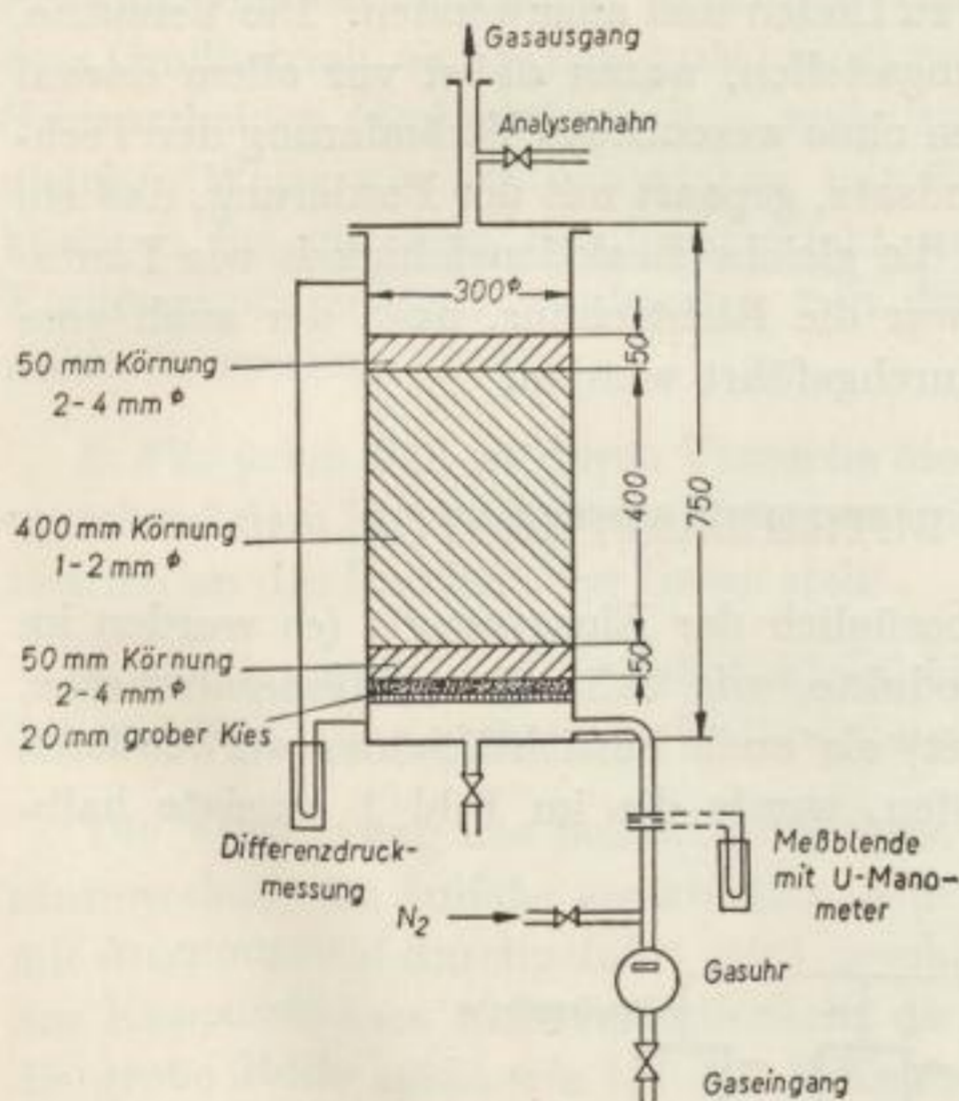


Bild 2. Gaseschwefelung mit Kopperskoks; Versuchereiniger mit Schütthöhen und Meßeinrichtungen

Das Bild 2 zeigt die Abmessungen eines solchen Versuchereinigers sowie Schichtteilung und Schütthöhe der Füllung. Diese Art der Füllung wurde für alle die Versuche verwendet, in denen abgeseibter Koppers-Feinkoks und Aktivkohle als Einsatzprodukte dienten. Schichtenteilung und Körnung des Einsatzproduktes wurden dabei aus der Praxis der Gaseschwefelung mittels Aktivkohle übernommen. Die Füllung der Lautamassetürme wurde wie in der Praxis in loser Schüttung vorgenommen.

Um Meßfehler möglichst weitgehend auszuschalten, wurde die Gasmengenmessung an jedem Turm doppelt ausgeführt, und zwar einmal mittels Trockengasmessers, zum anderen mit Meßblende. Weiter wurden laufend folgende Messungen durchgeführt:

1. Gesamtgasmenge
2. Rohgasdruck
4. Differenzdruck der einzelnen Türme
5. Rohgastemperatur
6. Temperatur an den einzelnen Türmen

Die entsprechenden Anzeigeeinstrumente sowie die erforderlichen Regulierorgane wurden in der im Bild 3 gezeigten Meßtafel auf engem Raum untergebracht.

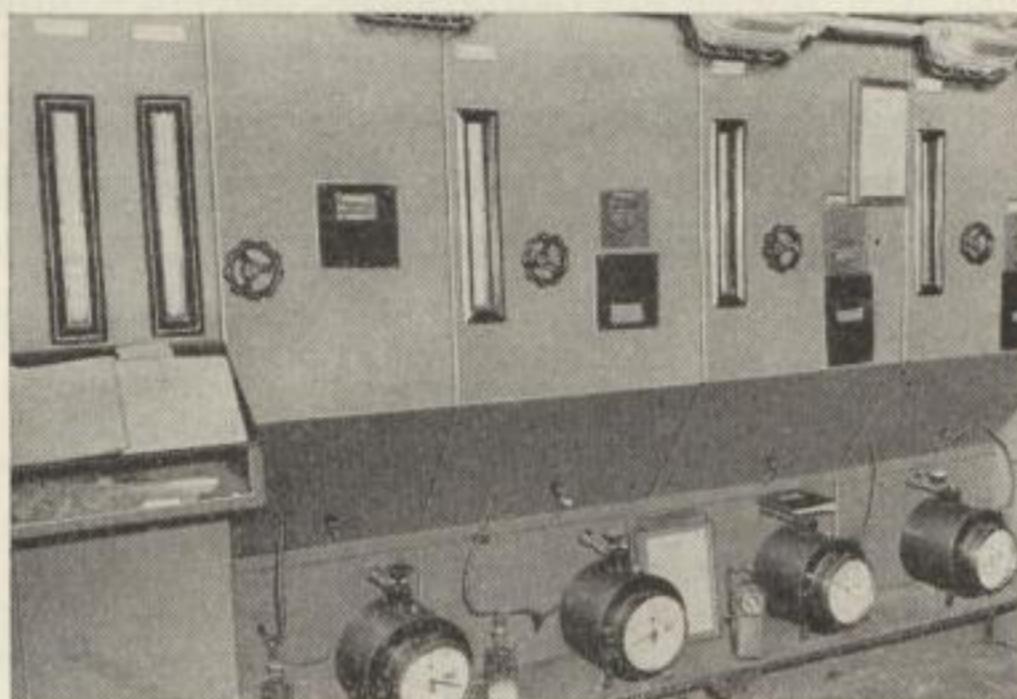


Bild 3. Meßtafel

BESCHAFFENHEIT DES GEPRÜFTEN ENTSCHWEFELUNGSMITTELS

Nach den bereits eingangs erwähnten, unbefriedigend verlaufenen Orientierungsversuchen wurde schließlich in dem sogenannten Koppers-Feinkoks ein Entschwefelungsmittel gefunden, das den gestellten Forderungen bereits bei den ersten Tastversuchen weitgehend entsprach. Die vom Erzeugerbetrieb VEB Synthesewerk Schwarzheide zur Verfügung gestellte Koksprobe hatte die in Tabelle 1 gezeigte chemische Zusammensetzung. Tabelle 1 zeigt außerdem eine Zusammenstellung der Kornfraktionen dieses Kokes sowie die chemische Zusammensetzung des zu entschwefelnden Gases.

Tabelle 1. Gasentschwefelung mit Kopperskoks
Analysen von Gas und Koks

Analyse des zu entschwefelnden Gases:	Analyse des Kopperskokes:
CO ₂ = 23,5%	Wassergehalt = 45,5%
H ₂ = 43,0%	Aschegehalt = 25,8%
CO = 32,0%	C-Gehalt = 27,4%
CH ₄ = 1,0%	Schüttgewicht = 794 g/l
N ₂ = 0,2%	
O ₂ = 0,3%	Korngrößen:
Schwefel: 1,5—3,0 g/Nm ³	0,0—0,5 mm Ø = 32,4%
	0,5—1,0 mm Ø = 20,5%
	1,0—2,5 mm Ø = 26,6%
	2,5—5,0 mm Ø = 16,0%
	5,0 mm Ø = 4,5%

DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE

Erste Versuchsreihe

Ausgehend von der Tatsache, daß die Durchbruchprobe in Verbindung mit dem Sättigungsgrad der Masse bei konstanter Gasgeschwindigkeit ein verlässliches Maß

für die Reaktionsfähigkeit der eingesetzten Massen darstellt, wurden je zwei Versuchereiniger mit Lautamasse bzw. Koppers-Feinkoks in gleicher Schichthöhe gefüllt und paarweise, d. h. jeweils ein Lautamasse- und ein Kopperskoks-Turm, bei gleichem Gasdurchsatz in Betrieb genommen. Der Gasdurchsatz wurde für die erste Turmgruppe mit $6 \text{ Nm}^3/\text{Turm}$ und Stunde festgelegt; das entspricht einer Gasgeschwindigkeit von $23,6 \text{ mm/s}$. Für die zweite Turmgruppe wurden $4 \text{ Nm}^3/\text{Turm}$ und Stunde eingestellt, entsprechend einer Gasgeschwindigkeit von $15,8 \text{ mm/s}$.

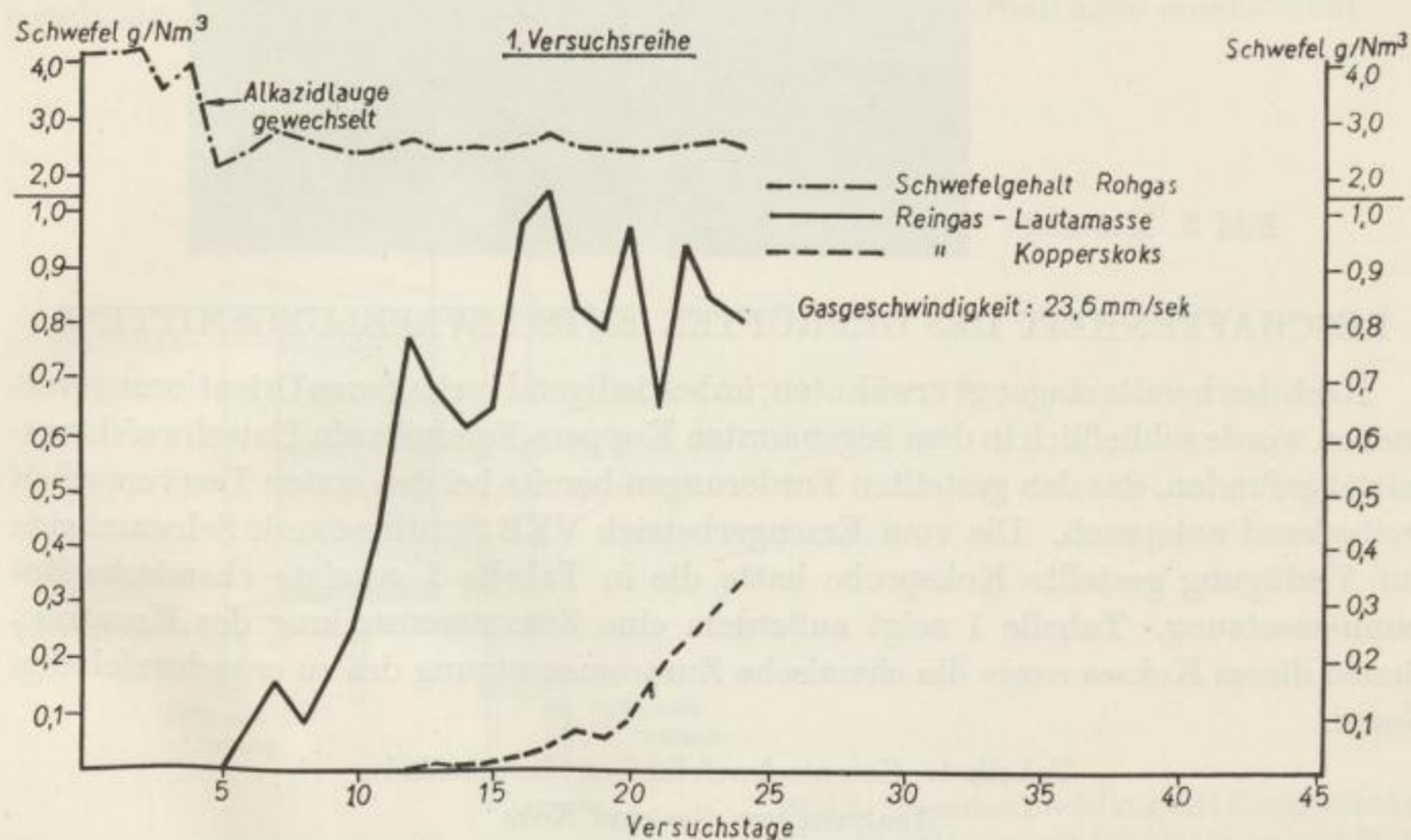


Bild 4. Gasentschwefelung mit Kopperskoks. Vergleich von Lautamasse und Kopperskoks

Bild 4 zeigt das Ergebnis dieses Versuches bezüglich der Durchbruchprobe für die erste Reinigergruppe. Während sich die Reaktionsfähigkeit der Lautamasse bei der Gasgeschwindigkeit von $23,6 \text{ mm/s}$ und dem hohen Schwefelangebot im Rohgas bereits am fünften Betriebstag als ungenügend erweist, zeigt sich beim Kopperskoks erst nach zwölf Betriebstage der bleibende Schwefelwasserstoffdurchbruch.

Tabelle 2 zeigt in Ergänzung zu dem Kurvenbild der Durchbruchprobe die wichtigsten zur Beurteilung der Masse notwendigen Meßergebnisse. Besonders interessant ist dabei die unterschiedliche Schwefelbeladung der getrennt analysierten Schichten der beiden Reiniger. Aus der erheblichen Differenz in der Schwefelbeladung läßt sich wohl ebenso deutlich wie aus der im Bild 4 gezeigten Durchbruchprobe die gute Reaktionsfähigkeit des Kopperskoks sehen.

Weiterhin gibt die Betrachtung der Differenzdrücke ein sehr aufschlußreiches Bild. Während bei Kopperskoks keinerlei Widerstandsausbildung festzustellen ist,

Tabelle 2. Gasentschwefelung mit Kopperskoks
(Ergebnisse der 1. Versuchsreihe)

Adsorbens	Dimens.	Lautam.	Koppers
Gasgeschwindigkeit durchschn. S-Gehalt im Rohgas	mm/s g/Nm ³	23,6 2,57	23,6 2,57
H ₂ S-Durchbruch nach	h	104	248
Differenzdruck beim Anfahren	mm WS	60	4
beim Abstellen	mm WS	100	4
erzielte Beladung			
oben	%	15,6	5,7
Mitte	%	22,3	28,9
unten	%	30,5	35,6
Mittelwert	%	22,8	25,8

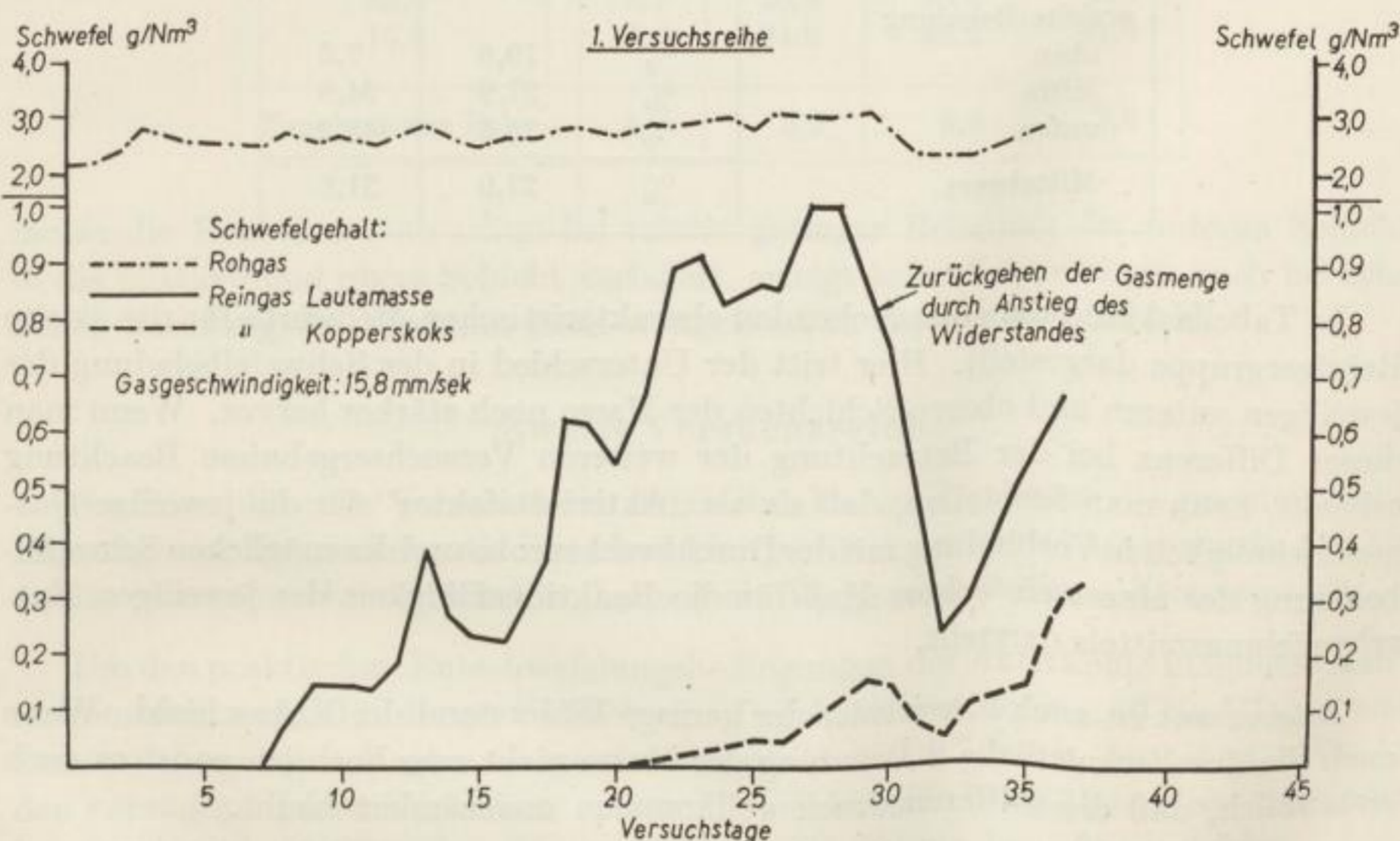


Bild 5. Gasentschwefelung mit Kopperskoks. Vergleich von Lautamasse und Kopperskoks

ergibt sich für die Lautamasse doch ein wesentlicher Anstieg des Differenzdruckes während der Laufzeit des Versuches.

Im Bild 5 zeigt die Durchbruchskurve für die zweite Reinigergruppe einen ganz ähnlichen Verlauf, wie er für die erste Reinigergruppe gegeben war. Entsprechend des geringeren Durchsatzes, erscheint hier der H₂S-Durchbruch erst nach 7 bzw. 21 Be-

triebstagen. Das Absinken des Schwefelgehaltes im Reingas für den Lautamasse-reiniger gegen Ende des Versuches ist darauf zurückzuführen, daß wegen Widerstands-ausbildung die geforderte Gasmenge von 4 Nm³/h nicht mehr durchgesetzt werden konnte. Der mögliche Durchsatz betrug bei Abbruch des Versuches nur noch 2,5 Nm³/h.

Tabelle 3. Gasentschwefelung mit Kopperskoks
Ergebnisse der 1. Versuchsreihe

Adsorbens	Dimens.	Lautam.	Koppers
Gasgeschwindigkeit durchschn. S-Gehalt im Rohgas	mm/s g/Nm ³	15,8 2,63	15,8 2,63
H ₂ S-Durchbruch nach	h	160	512
Differenzdruck beim Anfahren beim Abstellen	mm WS mm WS	30 220	4 4
erzielte Beladung			
oben	%	19,6	7,6
Mitte	%	27,9	34,8
unten	%	35,5	45,2
Mittelwert	%	27,0	31,6

In Tabelle 3 sind die entsprechenden charakteristischen Meßwerte für die zweite Reinigergruppe dargestellt. Hier tritt der Unterschied in der Schwefelbeladung der jeweiligen unteren und oberen Schichten der Masse noch stärker hervor. Wenn man dieser Differenz bei der Betrachtung der weiteren Versuchsergebnisse Beachtung schenkt, kann man feststellen, daß sie als „Aktivitätsfaktor“ für die jeweilige Gasgeschwindigkeit in Verbindung mit der Durchbruchprobe und der möglichen Schwefelbeladung der Masse ein echtes Maß für die Reaktionsfähigkeit des jeweiligen Entschwefelungsmittels darstellt.

Interessant ist auch hier wieder der geringe Widerstand der Koksschicht. Wenn auch die durchschnittliche S-Beladung der Masse nicht sehr hoch ist, so ist es doch erstaunlich, daß der Differenzdruck vollkommen unverändert bleibt.

Die enorme Widerstandsausbildung in der Lautamasse führte zu der bereits erwähnten Durchsatzminderung gegen Ende des Versuches. Obwohl bei Lautamasse mit fortschreitender Betriebszeit immer mit der Ausbildung von Widerstand gerechnet werden muß, geht das hier vorliegende Ergebnis doch weit über das zu erwartende Normalmaß hinaus.

Eine recht gute Möglichkeit für die Beurteilung der Aktivität von Gasreinigungsmassen gibt auch die Gegenüberstellung in Tabelle 4. Während sich bei der Lautamasse

Tabelle 4. Gasentschwefelung mit Kopperskoks
(Abhängigkeit der Beladung von der Gasgeschwindigkeit)

Lautamasse:

Geschwindigkeit mm/s	erzielte Beladung in %			
	oben	mitte	unten	Mittelwert
23,6	15,6	22,3	30,5	22,8
15,8	19,6	27,9	33,5	27,0
Zunahme der Bel.	4,0	5,6	3,0	4,2

Kopperskoks:

Geschwindigkeit mm/s	erzielte Beladung in %			
	oben	mitte	unten	Mittelwert
23,6	5,7	28,9	35,6	25,8
15,8	7,6	34,8	45,2	31,6
Zunahme der Bel.	1,9	5,9	9,6	5,8

masse die Reaktionszone schon bei relativ geringer Beladung der unteren Schicht in die mittlere und obere Schicht verlagert, erfolgt beim Kopperskoks auch bei sehr hoher Beladung die Reaktion noch weitgehend in der unteren Schicht.

Zweite Versuchsreihe

Nachdem die erste Versuchsreihe durch ihre klaren Ergebnisse die grundsätzliche Eignung von Kopperskoks als Entschwefelungsmittel erwiesen hatte, wurde für die zweite Versuchsreihe Aktivkohle (Leuna) als Vergleichsadsorbens herangezogen.

Um den praktischen Entschwefelungsbedingungen der Aktivkohle möglichst nahe zu kommen, wurde für diesen Versuch eine Durchsatzleistung von $10 \text{ Nm}^3/\text{Turm und Stunde}$, entsprechend einer Gasgeschwindigkeit von $39,7 \text{ mm/s}$, festgelegt. Wie in den vorangegangenen Versuchen so wurde auch hier für beide Massen auf den sonst bei der Aktivkohle-Entschwefelung üblichen NH_3 -Zusatz bewußt verzichtet.

Bild 6 zeigt die H_2S -Durchbruchkurven für diesen Versuch. Aus den zeitlich fast zusammenfallenden H_2S -Durchbruchkurven und ihrem weiteren Verlauf ist die gute Reaktionsfähigkeit des Kopperskoks unverkennbar, wenn sie auch an die der Aktivkohle nicht heranreicht.

Tabelle 5 zeigt für diesen Versuch wiederum die wichtigsten Meßwerte. Betrachtet man auch hier die Schwefelbeladung der unteren und oberen Masseschichten der

Tabelle 5. Gasentschwefelung mit Kopperskoks
(Ergebnisse der 2. Versuchsreihe)

Adsorbens	Dimens.	Koppers	A-Kohle
Gasgeschwindigkeit durchschn. S-Gehalt im Rohgas	mm/s g/Nm ³	39,7 2,78	39,7 2,78
H ₂ S-Durchbruch nach	h	280	272
Differenzdruck beim Anfahren beim Abstellen	mm WS mm WS	21 33	16 20
erzielte Beladung			
oben	%	22,3	19,7
Mitte	%	41,1	37,6
unten	%	41,4	48,3
Mittelwert	%	34,9	35,2

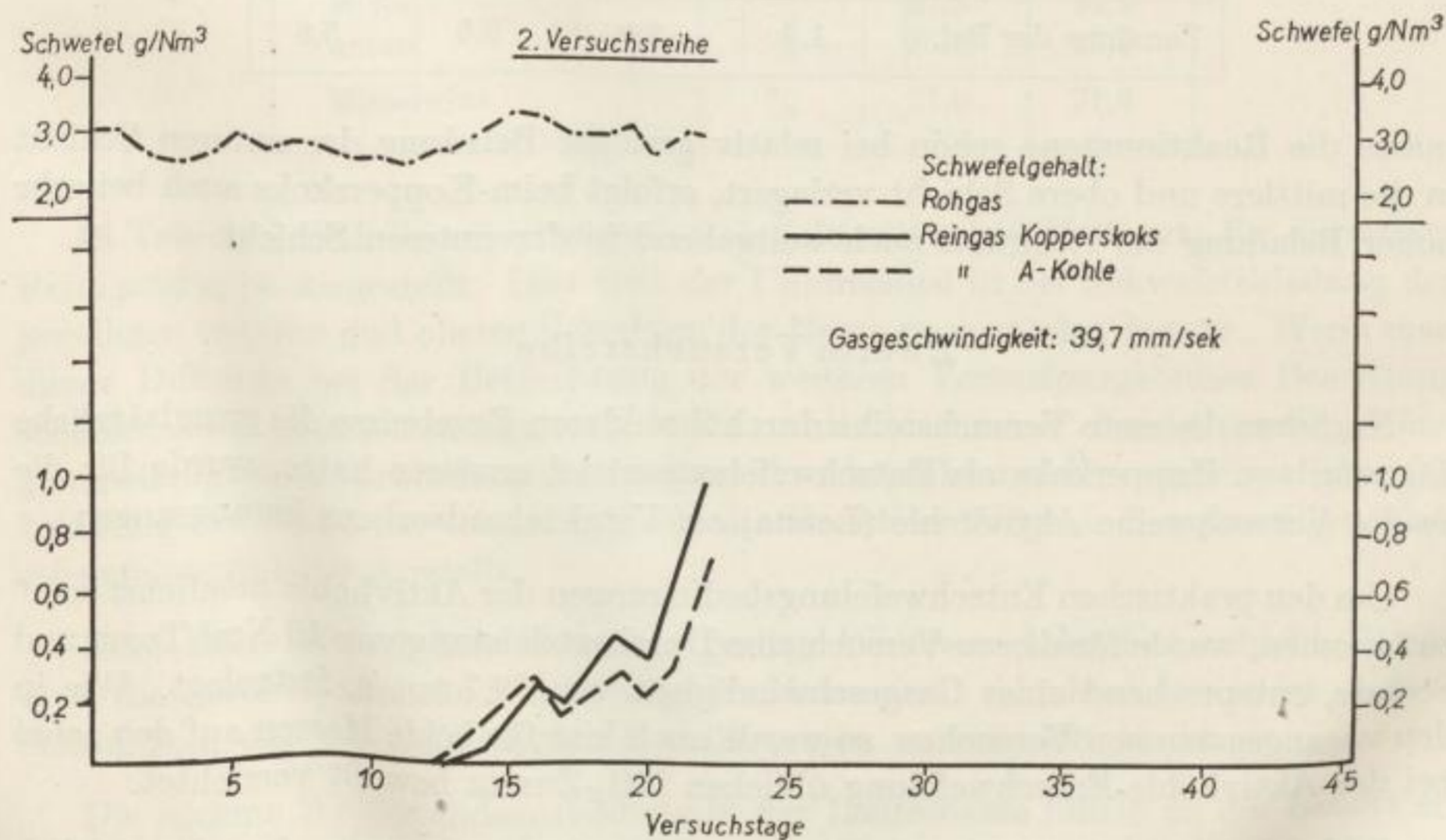


Bild 6. Gasentschwefelung mit Kopperskoks. Vergleich von Kopperskoks und A-Kohle

beiden Türme, so findet man in der Differenz des Schwefelgehaltes dieser Schichten die volle Bestätigung für die im Bild 5 dargestellten Durchbruchkurven, allerdings zeigt diese Betrachtung noch deutlicher die Überlegenheit der Aktivkohle.

Im Gegensatz zu den diesbezüglichen Ergebnissen der vorangegangenen Versuche zeigt sich hier erstmalig mit zunehmender Betriebszeit ein Ansteigen des Differenzdruckes auch in der Koksschicht. Vergleicht man den prozentualen Anstieg jedoch mit dem der Aktivkohleschicht, so stellt man gleichlaufende Tendenz fest, und, gemessen an der Widerstandsausbildung in der Lautamasseschicht der vorangegangenen Versuche, ist er bedeutungslos zu nennen.

Dritte Versuchsreihe

In der dritten Versuchsreihe wurde in Ergänzung zur 2. Versuchsreihe Kopperskoks den beiden bekannten Entschwefelungsmitteln, Lautamasse und Aktivkohle, gegenübergestellt. Auf Grund der aus den ersten Versuchen gewonnenen Erkenntnisse wurden dabei folgende Versuchsbedingungen gewählt:

1. Für Lautamasse 2 Nm³/Turm und Stunde, entsprechend 7,9 mm/s
2. Für Kopperskoks 6 Nm³/Turm und Stunde, entsprechend 23,6 mm/s
3. Für Aktivkohle 6 Nm³/Turm und Stunde, entsprechend 23,6 mm/s

Wir wählten diese Belastung, weil wir erwarteten, daß die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Massen etwa diesem Verhältnis entspräche.

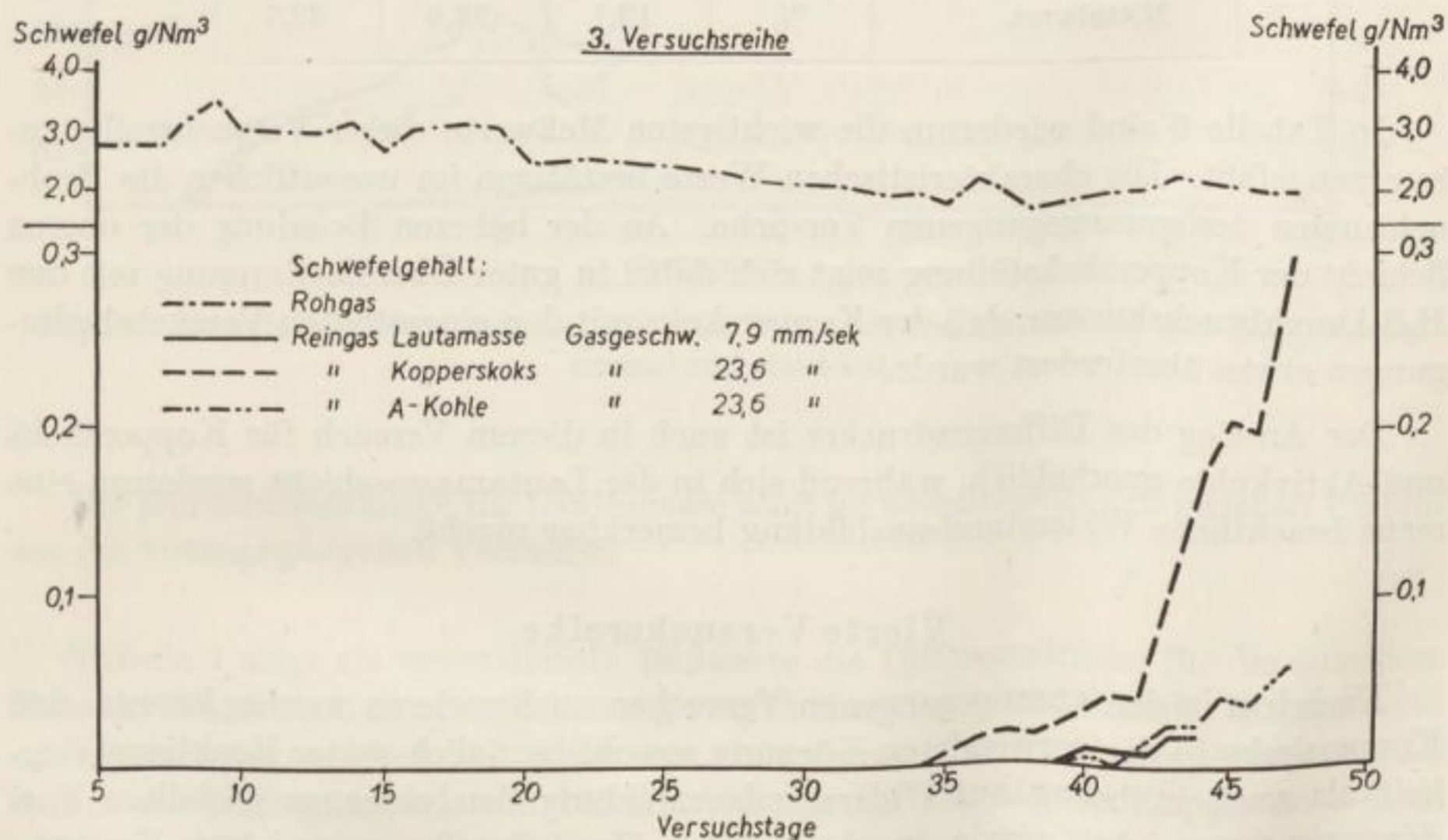


Bild 7. Gasentschwefelung mit Kopperskoks. Vergleich von Lautamasse und Kopperskoks sowie A-Kohle

Die im Bild 7 dargestellten H₂S-Durchbruchskurven für diesen Versuch bestätigten unsere Erwartungen weitgehend; sie erwiesen die größenordnungsmäßig richtige Einstufung der Reaktionsfähigkeit der Massen. Trotz dreifacher Belastung des Kopperskoks gegenüber Lautamasse und gleicher Belastung gegen Aktivkohle ver-

gingen bis zum ersten bleibenden H_2S -Durchbruch 848 Stunden. Die Durchbruchzeiten für Lautamasse und Aktivkohle betragen 940 bzw. 1008 Betriebsstunden.

Tabelle 6. Gasentschwefelung mit Kopperskoks
(Ergebnisse der 3. Versuchsreihe)

Adsorbens	Dimens.	Lautam.	Koppers	A-Kohle	
Gasgeschwindigkeit durchschn. S-Gehalt im Rohgas	mm/s	7,9	23,6	23,6	
	g/Nm ³	2,41	2,39	2,39	
H_2S -Durchbruch nach	h	944	848	1008	
Differenzdruck beim Anfahren beim Abstellen	mm WS	125	15	14	
	mm WS	600	25	20	
erzielte Beladung					
	oben	%	0,4	11,0	3,1
	Mitte	%	10,7	42,8	46,8
	unten	%	28,1	47,8	48,4
Mittelwert	%	13,1	33,9	32,7	

In Tabelle 6 sind wiederum die wichtigsten Meßwerte dieser Versuchsreihe zusammengefaßt. Die charakteristischen Werte bestätigen im wesentlichen die Beobachtungen der vorangegangenen Versuche. An der höheren Beladung der oberen Schicht der Kopperskoksfüllung zeigt sich dabei in guter Übereinstimmung mit den H_2S -Durchbruchkurven, daß der Kopperskoks mit den eingestellten Versuchsbedingungen etwas überfordert wurde.

Der Anstieg des Differenzdruckes ist auch in diesem Versuch für Kopperskoks und Aktivkohle unerheblich, während sich in der Lautamassenschicht wiederum eine recht beachtliche Widerstandsbildung bemerkbar macht.

Vierte Versuchsreihe

Nachdem in den vorangegangenen Versuchen nachgewiesen werden konnte, daß Kopperskoks in der verwendeten Körnung sowohl bezüglich seiner Reaktionsfähigkeit als auch in bezug auf Widerstandsbildung den eingangs gestellten Forderungen entspricht, wurde in der vierten Versuchsreihe ungesiebter Koppersfeinkoks einer Prüfung unterzogen. Die Vergleichstürme wurden mit Kopperskoks der bekannten Körnung bzw. mit Lautamasse gefüllt. Neben der Prüfung der Reaktionsfähigkeit sollte dabei besonders der Ausbildung des Differenzdruckes während der Betriebszeit Beachtung geschenkt werden.

Die Versuchsbedingungen wurden mit 12 Nm³/Turm und Stunde für beide Kopperskokstürme und 2 Nm³/Turm und Stunde für Lautamasse gewählt.

Bild 8 zeigt die Durchbruchskurven für diesen Versuch. Entsprechend der sechsfachen Gasgeschwindigkeit erfolgt hier der H_2S -Durchbruch bei beiden Kopperskokstürmen sehr viel früher als beim Lautamasseturm. Dabei entspricht der Verlauf der Durchbruchskurven für die beiden Kopperskokstürme vollkommen den Erwartungen; man erkennt, daß der staubhaltige Koks eine beachtlich höhere Reaktionsfähigkeit aufweist. Bei der Erreichung des Durchbruchwertes von $1 \text{ g } H_2S/Nm^3$ Gas wurde die Durchsatzleistung der Türme auf $6 \text{ Nm}^3/h$ abgesenkt.

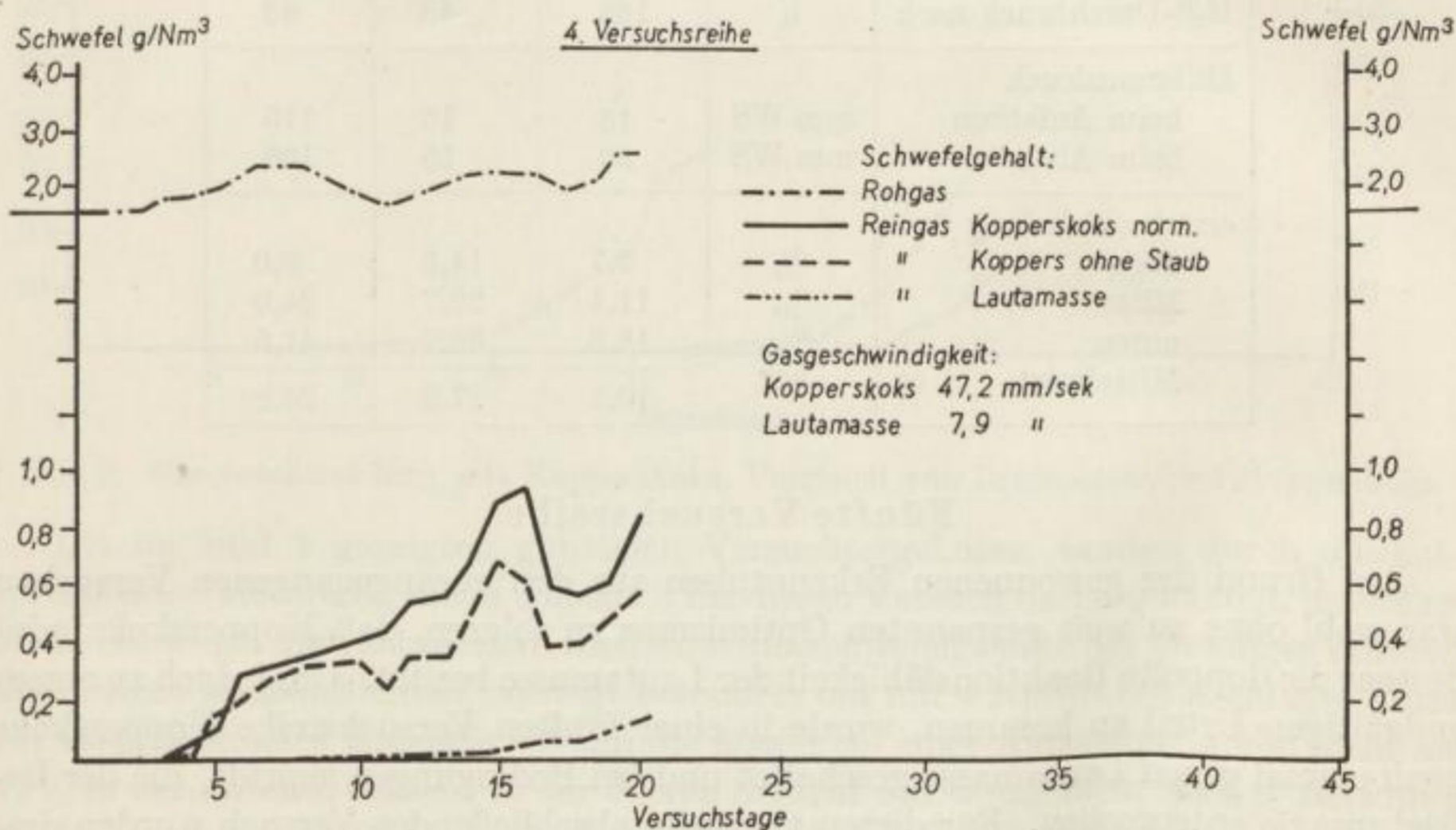


Bild. 8. Gasentschwefelung mit Kopperskoks. Vergleich von Lautamasse und Kopperskoks normal und staubfrei

Die Durchbruchskurve für Lautamasse zeigt im wesentlichen den gleichen Verlauf wie die vorangegangenen Versuche.

Tabelle 7 zeigt als wesentlichste Meßwerte die Differenzdrücke für die einzelnen Massen. Wenn auch mit der Belastung von $12 \text{ Nm}^3/\text{Turm}$ und Stunde, entsprechend einer Gasgeschwindigkeit von $47,2 \text{ mm/s}$, ein extrem hoher Durchsatz gewählt wurde, so läßt der Differenzdruck von 165 mm WS für den ungesiebten Kopperskoks doch erkennen, daß es in der Praxis kaum möglich sein wird, den Koks ungesiebt einzusetzen.

Die bei der Besprechung der Durchbruchskurven dieses Versuches bereits festgestellte höhere Reaktionsfähigkeit des ungesiebten Koks zeigt sich auch hier wieder sehr deutlich, wenn man die Differenzen in der Beladung der jeweiligen unteren und oberen Schichten der beiden Kopperskokstürme vergleicht.

Tabelle 7. Gasentschwefelung mit Kopperskoks
(Ergebnisse der 4. Versuchsreihe)

Adsorbens	Dimens.	Lautam.	Koppers	Koppers ungesiebt	
Gasgeschwindigkeit durchschn. S-Gehalt im Rohgas	mm/s	7,9	47,2	47,2	
	g/Nm ³	1,99	1,99	1,99	
H ₂ S-Durchbruch nach	h	168	48	48	
Differenzdruck beim Anfahren beim Abstellen	mm WS	15	15	115	
	mm WS	30	15	165	
erzielte Beladung					
	oben	%	2,7	14,5	9,0
	Mitte	%	11,1	29,7	24,0
	unten	%	18,3	38,7	41,5
Mittelwert	%	10,7	27,6	24,8	

Fünfte Versuchsreihe

Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse aus den vorangegangenen Versuchen war wohl ohne zu weit gespannten Optimismus zu folgern, daß Kopperskoks mindestens die doppelte Reaktionsfähigkeit der Lautamasse besitzt. Um jedoch zu einem endgültigen Urteil zu kommen, wurde in einer fünften Versuchsreihe Kopperskoks noch einmal gegen Lautamasse geschaltet und bei Bedingungen geprüft, die der Betriebspraxis entsprechen. Für diesen vorläufig abschließenden Versuch wurden deshalb folgende Versuchsbedingungen gewählt:

1. Belastung für den Lautamassereiniger 2 Nm³/h
2. Belastung für den 1. Kopperskoksreiniger 2 Nm³/h
3. Belastung für den 2. Kopperskoksreiniger 4 Nm³/h

Für die Hauptschicht dieses Versuches wurde ebenfalls Kopperskoks in der Körnung 1—2 mm verwendet.

Bild 9 zeigt, daß die Erwartungen bezüglich der mindestens doppelten Reaktionsfähigkeit des Kopperskoks weit übertroffen wurden. Während bei der Lautamasse der erste bleibende H₂S-Durchbruch bereits am achten Betriebstag eintrat, ergibt sich für den unter gleichen Bedingungen betriebenen Kopperskoksreiniger der bleibende H₂S-Durchbruch erst am 26. Betriebstag. Dabei wird dieses Ergebnis durch den mit doppelter Gasmenge beaufschlagten zweiten Kopperskoksreiniger noch übertroffen, denn auch hier erfolgt der H₂S-Durchbruch erst am 22. Betriebstag.

Der vorzeitige Abbruch der Lautamasse-Durchbruchskurve ist auf den Ausfall des dem Reiniger zugeordneten Trockengasmessers zurückzuführen. Auf Grund des bereits erheblichen H₂S-Durchbruches wurde der Reiniger nicht wieder in Betrieb genommen.

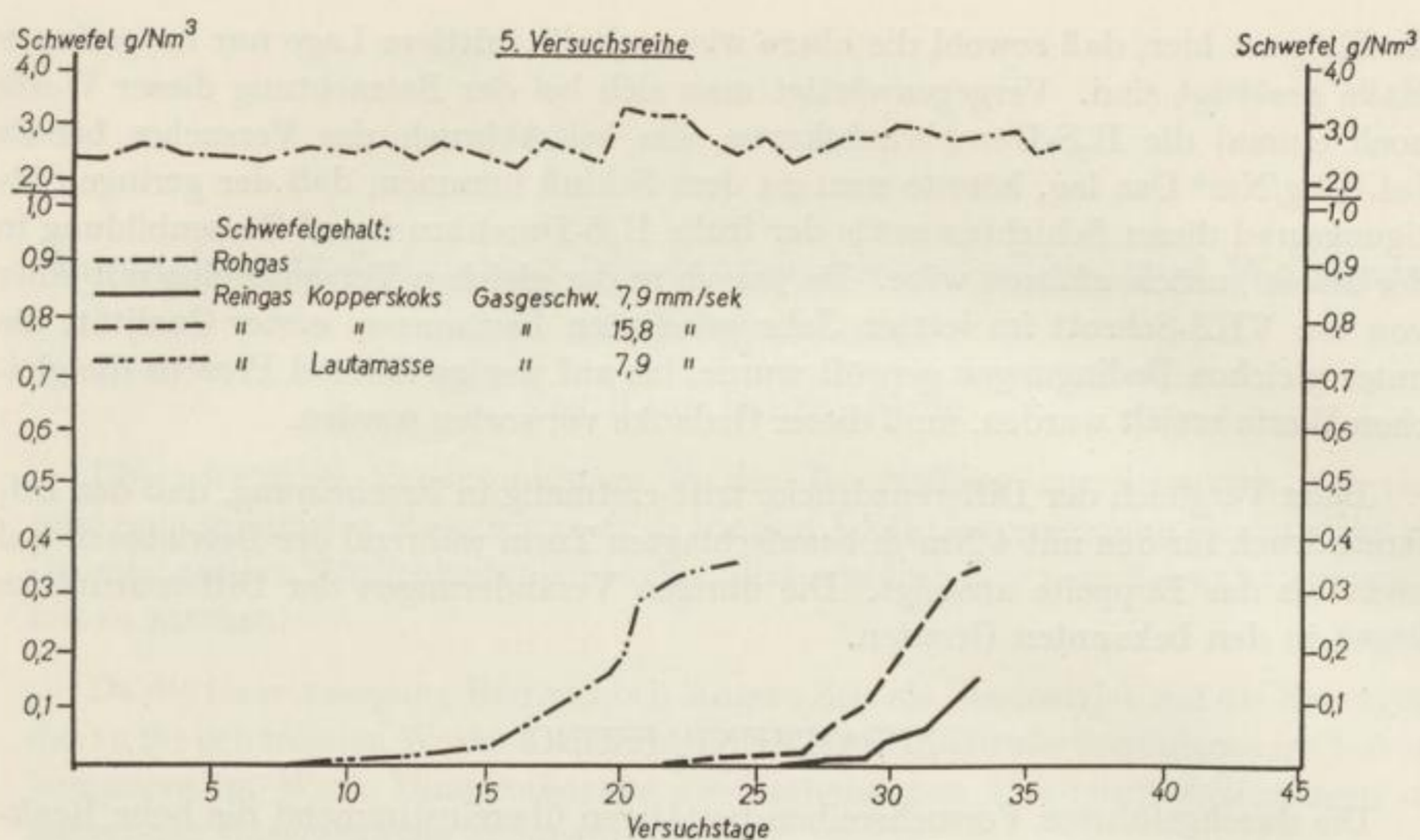


Bild 9. Gasentschwefelung mit Kopperskoks. Vergleich von Lautamasse und Kopperskoks

Die im Bild 9 gezeigten günstigen Versuchsergebnisse werden durch die entsprechenden Meßwerte, die in Tabelle 8 für diesen Versuch dargestellt sind, im vollen Maße bestätigt. Betrachtet man wiederum die Schwefelgehalte der jeweiligen unteren und oberen Masseschichten, so zeigt besonders der mit $4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ beaufschlagte Turm ein ausgezeichnetes Ergebnis. Wenn die Masse bei einer Aufsättigung von mehr als 49% in der unteren Schicht in der oberen Schicht nur wenig mehr als 5% Beladung zeigt, so spricht dies für eine sehr beachtliche Aktivität. Betrachtet man dagegen die entsprechenden Werte des Lautamassereinigers, ergibt sich ein völlig anderes Bild.

Tabelle 8. Gasentschwefelung mit Kopperskoks
(Ergebnisse der 5. Versuchsreihe)

Adsorbens	Dimens.	Lautam.	Koppers	Koppers
Gasgeschwindigkeit	mm/s	7,9	7,9	15,8
durchschn. S-Gehalt im Rohgas	g/Nm ³	2,31	2,26	2,26
H ₂ S-Durchbruch nach	h	240	632	536
Differenzdruck beim Anfahren	mm WS	10	15	25
beim Abstellen	mm WS	15	20	60
erzielte Beladung				
oben	%	1,3	0,8	5,3
Mitte	%	4,3	3,7	16,0
unten	%	26,6	38,8	49,3
Mittelwert	%	10,7	14,1	23,5

Auffällig ist hier, daß sowohl die obere wie auch die mittlere Lage nur im geringen Maße gesättigt sind. Vergegenwärtigt man sich bei der Betrachtung dieser Werte noch einmal die H_2S -Durchbruchskurve, die bei Abbruch des Versuches bereits bei $0,4 \text{ g/Nm}^3$ Gas lag, könnte man zu dem Schluß kommen, daß der geringe Sättigungsgrad dieser Schichten sowie der frühe H_2S -Durchbruch auf Gassenbildung in der Masse zurückzuführen wäre. Da jedoch in der gleichen Versuchsreihe mit einer von der VHZ-Schrott im letzten Jahr gelieferten Lautamasse erster Qualität, die unter gleichen Bedingungen geprüft wurde, bis auf wenige Zehntel Prozent die gleichen Werte erzielt wurden, muß dieser Gedanke verworfen werden.

Beim Vergleich der Differenzdrücke tritt erstmalig in Erscheinung, daß der Differenzdruck für den mit $4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ beaufschlagten Turm während der Betriebszeit auf mehr als das Doppelte ansteigt. Die übrigen Veränderungen der Differenzdrücke liegen in den bekannten Grenzen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die durchgeführten Versuchsreihen bestätigen übereinstimmend die hohe Reaktionsfähigkeit des Koppers-Feinkokses. Wenn auch die aus den Versuchen gewonnenen Erkenntnisse noch nicht ausreichen, um alle eingangs angedeuteten Versorgungsschwierigkeiten zu beheben, so kann man doch sagen, daß der Einsatz von Kopperskoks zur Entschwefelung von Winkler-Wassergas durch die dargelegten Versuchsergebnisse in den Bereich der Möglichkeit rückt.

Sowohl die in den einzelnen Abschnitten gezeigten Schwefeldurchbruchskurven wie auch die besprochenen Meßwerte bezüglich Aktivität und Beladefähigkeit rechtfertigen die Annahme, daß die Reaktionsfähigkeit von Kopperskoks den zwei- bis dreifachen Wert von der der Lautamasse besitzt.

Die Versuchsergebnisse brachten weiterhin die Erkenntnis, daß Kopperskoks wegen seines hohen Staubgehaltes im Originalzustand nicht im Betriebsreiniger eingesetzt werden kann; wahrscheinlich reicht jedoch ein Absieben der Kornfraktion $< 0,5 \text{ mm}$, um eine ausreichende Durchlässigkeit zu garantieren.

Versuche zur Reinigung von Steinkohlenmischgas und Wassergas mit Kopperskoks

VON KARL BAUER, Berlin

Die schwierige Versorgungslage in der Beschaffung ausreichender, zur Gasreinigung geeigneter Massen war auch für den VEB Gasversorgung Berlin einer der Gründe, andere Möglichkeiten zu suchen, das erzeugte Gas vom Schwefelwasserstoff frei zu machen.

Da die Gasversorgung Berlins noch längere Zeit als Inselbetrieb auf die Erzeugung der zu ihr gehörenden Werke Lichtenberg und Dimitroffstraße angewiesen ist, müssen besonders im Werk Dimitroffstraße die vorhandenen Trockenreinigeranlagen der steigenden Gaserzeugung angepaßt werden.

Von den ursprünglich vorhandenen 10 parallelgeschalteten Reinigersystemen waren zwei im Kriege vollständig zerstört worden. Die noch vorhandenen acht Systeme mit gußeisernen Kästen von $5\text{ m} \times 7,5\text{ m} = 37,5\text{ m}^2$, die je zwei Lagen zu je 35 cm Masse aufnehmen, also je Kasten etwa 28 m^3 Masse enthalten, reichten nicht mehr aus. Sie wurden bei nasser Abdichtung der Kästen, die einen Druck von maximal 600 mm WS zuläßt, und bei Glockenventilen mit Tauchverschluß, die keine Drosselung zu stark belasteter Systeme gestatten, durch zwei Systeme in Betonausführung von $5\text{ m} \times 7,5\text{ m} = 37,5\text{ m}^2$ Fläche mit vier Lagen zu je 40 cm und einem Masseinhalt von 60 m^3 mit trockener Abdichtung ergänzt.

Mit diesen Reinigern gelingt es, die noch nicht wesentlich höhere Erzeugung zu reinigen, wenn der H_2S -Gehalt des Rohgases vor der Reinigung bei etwa $4\text{--}5\text{ g/m}^3$ liegt.

Bei höheren H_2S -Gehalten, die bei Einsatz von größeren Mengen sächsischer Kohle und Kohlen aus der UdSSR häufig auftreten, ist die Reinigung des Gases auf die für Stadtgas geltenden Grenzwerte von unter $0,002\text{ g/m}^3$ nicht möglich, wenn von den kleineren alten Systemen Kästen durch notwendig werdende Reparaturen ausfallen.

Mit der Inbetriebnahme einer zweiten HKO-Batterie mit 22 Kammern zu je 17 t Inhalt wird bei erhöhtem Kohlendurchsatz und damit gesteigerter Gaserzeugung eine Erneuerung der Reinigung vor allem aber eine Intensivierung der noch vorhandenen Reiniger-Anlagen erforderlich.

Als uns im April /Mai 1954 die von Herrn Dr. JAENICKE in Premnitz und seinem Mitarbeiter PASCHKE durchgeführten Versuche, die eine Verwendung von Koppers-A-Koks im Wirbelstromverfahren zum Ziele hatten, bekannt wurden, setzten wir uns mit dem Kunstseidenwerk „Friedrich Engels“ in Verbindung. Da die hier durch-

geführten Versuche mit einem durch H_2S angereicherten Luftstrom betrieben wurden, erklärten wir uns bereit, ähnliche Versuche in den Werken der Gasversorgung Berlin mit den dort zur Verfügung stehenden Gasarten durchzuführen.

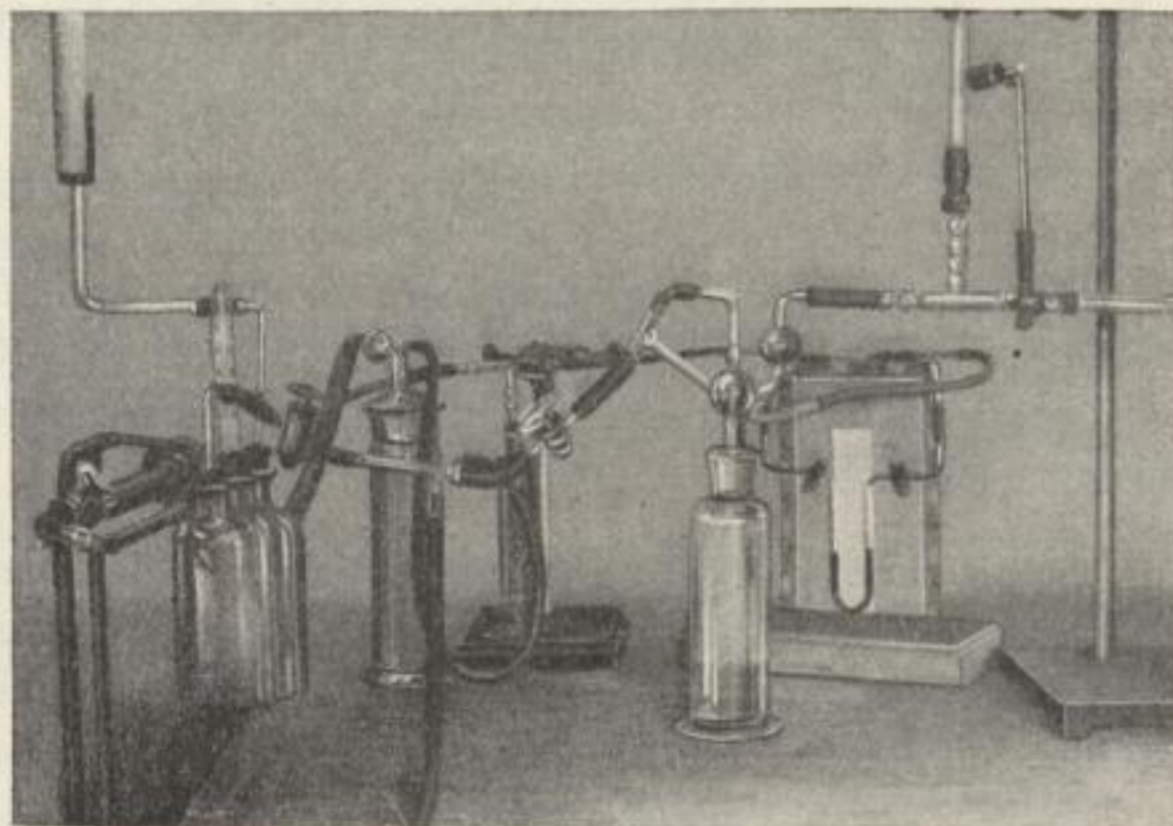
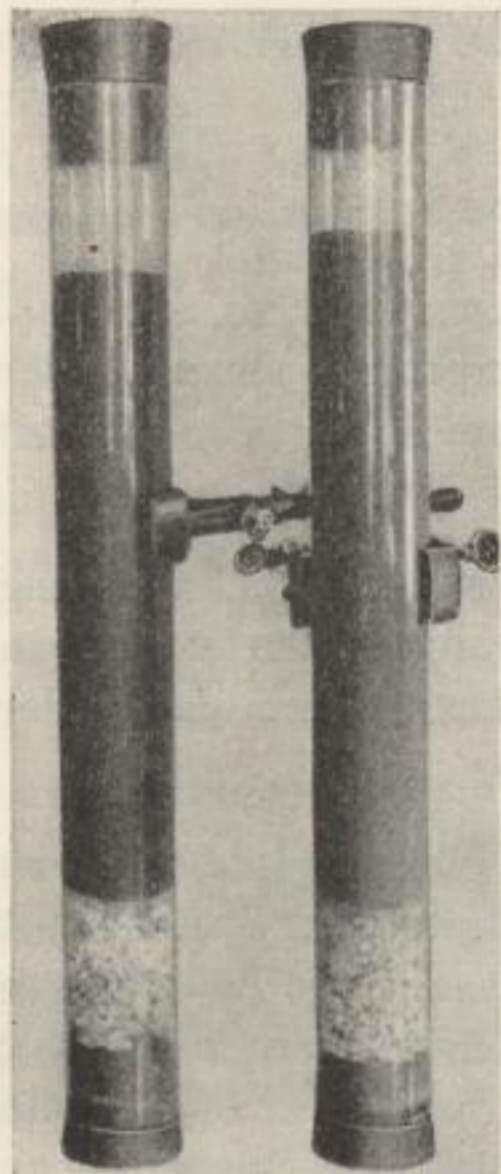


Bild 2. Erläuterung siehe Text

← Bild 1. Erläuterung siehe Text

Zu diesem Zweck stellte uns Premnitz zunächst eine kleinere Menge abgeseibten Kokes zur Verfügung, dessen Korngröße zwischen 0,6—5 mm lag.

Da bei einer Aussprache im Arbeitskreis „Kohleentgasung“ über die Einsatzmöglichkeit im Wirbelstromverfahren Bedenken wegen des Staubanfalles und Mitreißen in die Rohrleitungen geäußert wurden, führten wir unsere Versuche im ruhenden Bett durch.

Für die Laborversuche wurden Glaszylinder von ca. 500 mm Länge und 50—60 mm \varnothing verwendet, die mit einer Schütthöhe von 400 mm in Reihe nacheinandergeschaltet, aber auch jeder für sich beaufschlagt werden konnte (Bild 1). Der Koks war auf einer aus keramischen Sattelkörpern bestehenden Tragschicht gelagert.

Der erste Versuch wurde im Werk Lichtenberg mit einem entbenzolierten Steinkohlengas — Braunkohlen-Schwelgeneratorgas-Gemisch durchgeführt, welches vor der Trockenreinigung entnommen wurde. Da ein geringer Ammoniakgehalt des zu reinigenden Gases für erforderlich gehalten wurde, schalteten wir Waschflaschen, die Ammoniaklösung enthielten, vor die Kohlezylinder. Bild 2 zeigt die Vorschaltapparatur, wie sie im Werk Dimitroffstraße in Gebrauch war.

Bild 3 zeigt den Gesamtaufbau mit zwei hintereinandergeschalteten Zylindern.

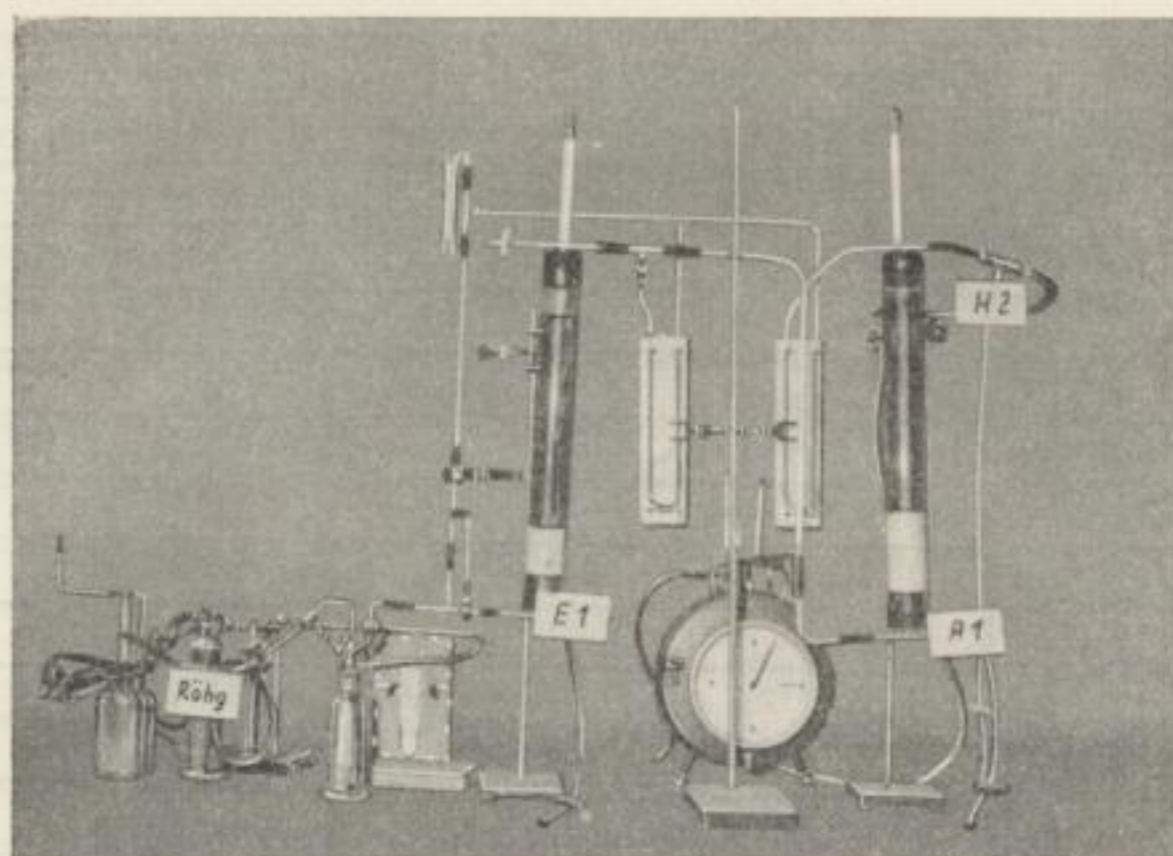


Bild 3. Erläuterung siehe Text

ERGEBNISSE DES ERSTEN VERSUCHES IM WERK LICHTENBERG

Die Trockenreinigung ist im Gaswerk Lichtenberg der mit Waschöl betriebenen Benzolanlage nachgeschaltet. Bei hoher Gasanforderung muß die Benzolwäsche durch Öffnen der Umgänge zeitweilig verringert werden. Es bleiben aber auch im Normalbetrieb etwa 3—5 g Benzolkohlenwasserstoffe im Gas.

Das Zusatzgas aus der Schwelgeneratorenanlage wird dem Kohlengas hinter den Benzolwäschern zugeführt. Etwa an der gleichen Stelle werden auch ca. 2% Luft dem Gasgemisch beigegeben.

Bei dem vom 30. 8. bis 6. 11. 1954 laufenden Versuch war das verwendete Gasgemisch wie folgt zusammengesetzt:

	%	Vers. II %
Steinkohlengas	68,0	71,8
Schwelgeneratorgas	30,6	26,8
Wassergas	1,4	1,4

Hierbei ist zu bemerken, daß Wassergas nicht über den ganzen Zeitraum kontinuierlich zugesetzt wurde.

Das Gemisch wurde durch vier hintereinandergeschaltete Zylinder mit 400 mm Koksschüttung geleitet. Die Durchgangsgeschwindigkeit wurde mit 10 mm/sec, einer Gasmenge von 82 bis 85 l/h entsprechend, festgelegt, die an einzelnen Versuchstagen aber erheblich überschritten wurde.

Bild 4 zeigt den Versuchsablauf in 22 Betriebstagen. In diesem Zeitabschnitt war die Apparatur mit 49,867 Nm³ Gas beaufschlagt.

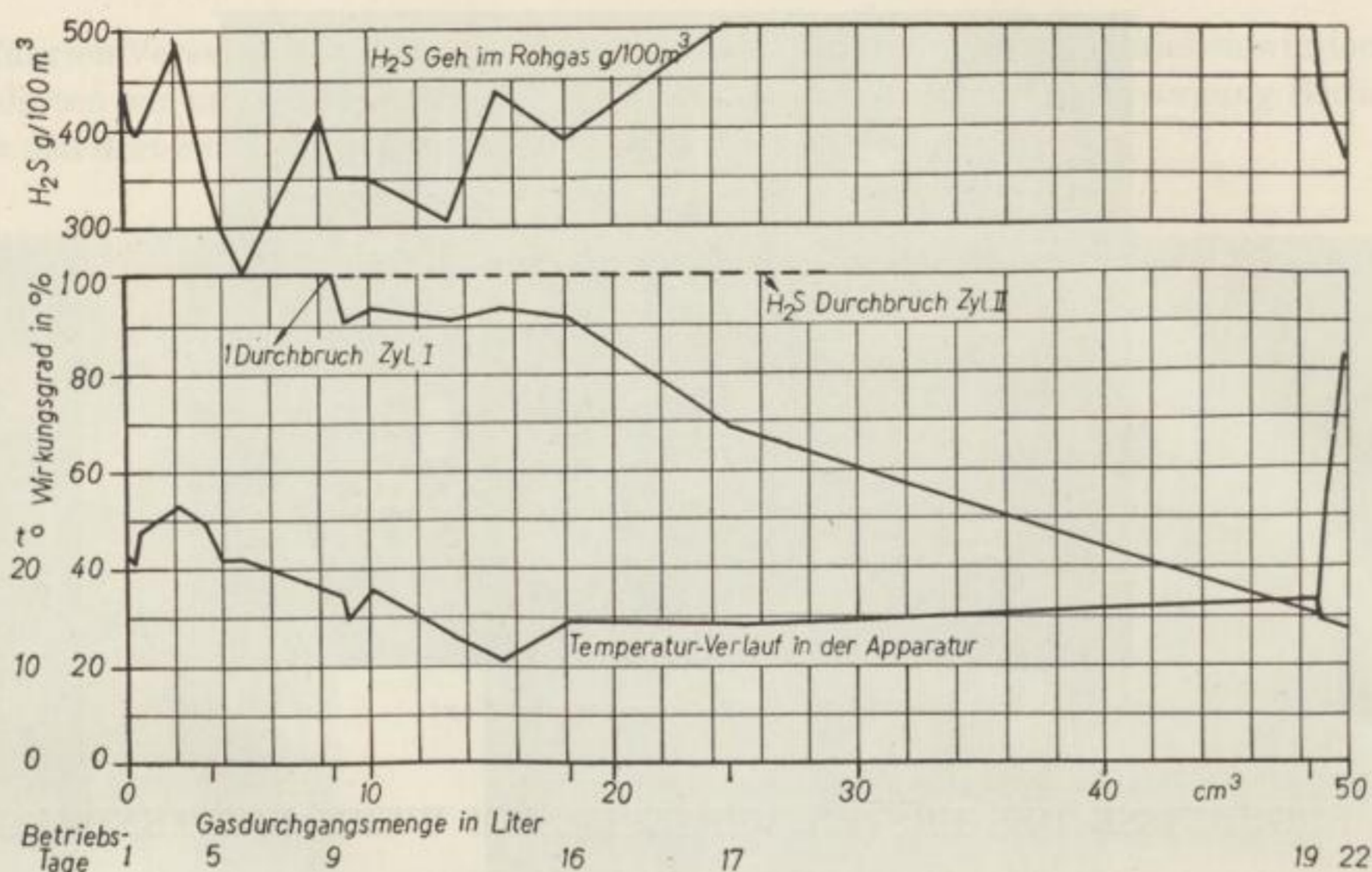


Bild 4. H₂S-Adsorption von Koppers-A-Koks im Steinkohlenmischgas, Werk Lichtenberg I. Periode v. 30. 8.—29. 9. 1954

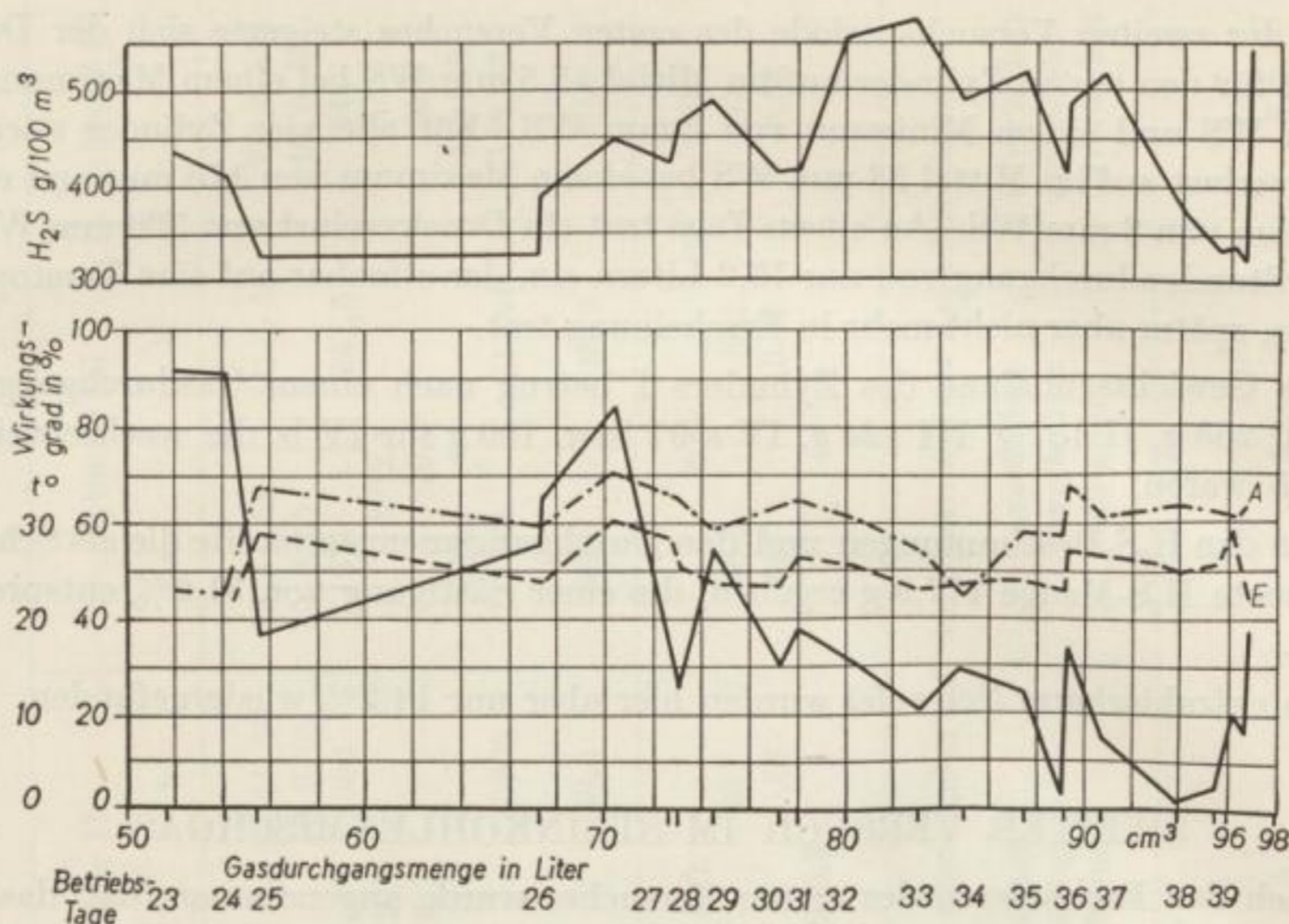
H₂S-Durchbruch am ersten Zylinder wurde nach einem Gasdurchgang von 8,56 m³ festgestellt, wobei am achten Versuchstag die Geschwindigkeit fast auf das Doppelte der Sollmenge gestiegen war. Der Wirkungsgrad hielt sich weitere sieben Tage auf 91—93% und fiel bei einem Gasdurchgang von 136 l/h bis auf 30% ab. Bei einem auf etwa 58 l/h verringerten Durchgang stieg die aufgenommene Menge wieder bis auf 83% an.

Die aufgenommene H₂S-Menge in dieser Versuchszeit errechnet sich als Schwefel zu 122 g, einer Sättigung von 21,4% entsprechend.

Auf den zweiten Zylinder entfällt aus den verbleibenden H₂S-Gehalten eine Menge von 98 g S, einer Sättigung von 16,5% entsprechend.

Die Gastemperaturen lagen in dieser ersten Versuchsperiode im Mittel bei 16,6° C mit einem Maximum von 26,1° und einem Minimum von 10,8° C.

Zur Verminderung der Temperaturschwankungen wurde die Versuchsanordnung an anderer Stelle über einem Heizkörper aufgebaut und mit einem Schutzkasten versehen. Hierbei sollte eine Vorwärmung des Gases auf mindestens 28 bis 30° C erreicht werden. Die Temperatur-Messungen wurden in jedem Turm durchgeführt. Durch die Vorwärmung wurde eine Steigerung der Aufnahmefähigkeit erwartet. Diese trat im ersten Zylinder aber nicht ein. Der Wirkungsgrad nahm bei erheblichen Schwankungen, verursacht durch wechselnde Durchgangsmengen, stetig ab. Den weiteren Verlauf der Adsorptionskurve für Zylinder I zeigt Bild 5, wobei die Kurve auf den H₂S-Gehalt vor dem Zylinder I bezogen ist.

Bild 5. H₂S-Adsorption von Koppers-A-Koks im Steinkohlenmischgas

In der zweiten Versuchsperiode wurden vom ursprünglichen H₂S-Gehalt erhebliche Mengen von der vorgeschalteten Ammoniaklösung zurückgehalten, die im Mittel bei 24,8% lagen und zwischen 3,4 und 57,1% schwankten, je nach dem Zustand der NH₃-Lösung.

Vom ersten Zylinder wurden in der zweiten Periode im Mittel 32,3% der nach der Ammoniakauksättigung verbliebenen H₂S-Menge aufgenommen, wobei der Wirkungsgrad von rd. 91% bis auf 2% abfiel und nur bei erheblich verringertem Gasdurchgang wieder eine Zunahme erfuhr. In den Bildern 4 und 5 sind die Weglängen zwischen den einzelnen Punkten ein Maßstab für den unterschiedlichen Gasdurchgang an den einzelnen Versuchstagen.

Temperaturen

Die Gaseingangstemperatur von im Mittel 25,2° C, Maxim. 30° C, Minim. 21,4° C steigerte sich im ersten Zylinder auf 31,7° C, Zunahme = 6,5° C, und fiel im zweiten Zylinder auf 30,5° C, erfuhr aber in den folgenden Zylindern keine Veränderung.

Druckverlust

Der Druckverlust des ersten Zylinders schwankte in der ersten Versuchsperiode zwischen 2 und 9 mm WS und lag im Mittel bei 7 mm WS.

Für alle vier Zylinder ergibt sich ein Mittel von 39 mm WS bei Schwankungen zwischen 18 und 73 mm WS, der sich bei erhöhtem Gasdurchgang bis auf 130 mm WS steigerte.

In der zweiten Versuchsperiode des ersten Versuches steigerte sich der Druckverlust für den ersten Zylinder auf im Mittel 15,5 mm WS bei einem Maximum von 34 mm WS und einem Minimum von 2 mm WS. Für alle vier Zylinder stieg der Druckverlust auf im Mittel 58 mm WS bei einem Maximum von 115 mm und einem Minimum von 8 mm WS. An einem Tage trat ein Druckverlust von 320 mm WS bei einem Stundendurchgang von nur 15,2 Litern ein, der offenbar auf eine Verstopfung hinwies, später aber nicht mehr in Erscheinung trat.

Die Gewichtszunahme des Zylinders I betrug nach einem Gasdurchgang von 96,5 m³ 268 g, II 157 g, III 124 g, IV a 97 bzw. 109 g für IV b, die wechselweise in Betrieb waren.

Aus den H₂S-Bestimmungen und den Durchgangsmengen mußte die als Schwefel berechnete H₂S-Menge 177,9 g ergeben, die einer Sättigung von 31,2% entsprechen würde.

Als extrahierbarer Schwefel wurden hier aber nur 14,2% wiedergefunden.

ZWEITER VERSUCH IM STEINKOHLNEMISCHGAS

Nach den Ergebnissen des ersten Versuches wurde angenommen, daß das vom Koppers-A-Koks aufgenommene Restbenzol störend auf die Schwefel-Adsorption einwirkte. Ein zweiter Versuch wurde vorbereitet. Bei diesem Versuch wurde der erste Zylinder auswechselbar eingerichtet, um schon in diesem das Benzol abzufangen. Vorgesehen war ein Wechsel nach je 10 m³ Gasdurchgang. Um bei benzolreicherem Gas Durchbrüche desselben zu vermeiden, sollte bereits nach je 7 m³ Durchgang das Gas auf Benzoldurchbruch mit Formaldehyd-Schwefelsäure geprüft werden. Der Benzolabtrieb erfolgte jeweils in Schichten unterteilt in einer Glasapparatur bei 115° C.

Nachdem eine gewisse Anreicherung mit Schwefel im ersten Zylinder eingetreten war, wurde mit den folgenden Zylindern in gleicher Weise verfahren.

Bei den Zylindern Ia und b erfolgte Benzoldurchbruch in sechstägigen Abständen erstmalig nach 10833 Litern, bei dem während des Abtreibens als Ersatz eingesetzten Zylinder I b nach 8441 Litern, beim zweiten Einsatz von I a nach weiteren 7834 Litern. H₂S-Durchbruch trat erstmalig nach 25 262 Litern ein. Bei einem Gesamtdurchgang von 169 907 Litern mit einer durchschnittlichen stündl. Gasmenge von 88,4 Litern, die maximal bis 285 l/h anstieg und minimal auf 46 l/h sank, konnte die in Tabelle 1 für die einzelnen Zylinder angegebene Sättigung erreicht werden. Der Gasdurchgang war im Durchschnitt bei allen Zylindern annähernd gleich.

Im Zylinder II a erfolgte Benzoldurchbruch erstmalig nach einem Gasdurchgang von 34 184 Litern, der zweite Durchbruch aber bereits nach 2261 Litern. Im Ersatzzylinder II b wurde unzuweckmäßigerweise die bereits im Zylinder I b verwendete und einmal abgetriebene Kohle benutzt. Auch hier erfolgte ein Benzoldurchbruch bereits nach 2424 Litern, beim erneuten Einsatz bereits nach 292 Litern Durchgang. H₂S-Durchbruch trat erstmalig nach einem Gasdurchgang von 40 161 Litern ein. Der Gesamtdurchgang bei dem weiter in Betrieb belassenen Zylinder II b betrug 140 903 Liter.

Tabelle 1. Gasreinigungsversuch Nr. 2 mit A-Koks-Körnung über 0,6 mm im Steinkohlenmischgas des Gaswerks Lichtenberg
Rein.-Eing.-Syst. I

		Zylinder I		Zylinder II		Zylinder III		Zylinder IV
		a	b	a	b	a	b	
Versuchsbeginn:		18. 11. 54	23. 11. 54	18. 11. 54	29. 11. 54	18. 11. 54	21. 2. 55	21. 2. 55
Versuchsende:		10. 6. 55		10. 6. 55		10. 6. 55		10. 6. 55
Gesamtstunden:	Std.	1921	91,5	422,5	1590	1671	341,5	1546
		2012,5		2012,5		2012,5		
Tägl. Durchlaufzeit:	Std.	19,7		19,7		19,7		20,1
H ₂ S-Durchbruch nach:	1	25 262		40 161		95 756		119 048
Gesamtgasdurchgang:	1	169 907	8 441	37 445	140 903	147 194	31 354	138 187
		178 348						
Gasmenge	1/Std.	88,4	92,3	88,6	88,6	88,1	91,2	89,4
Füllhöhe:	mm	400		400		400		400
Einsatzmenge:	g	586	583	609	611	60,5	582	613
Schüttgewicht:	g/cm	0,56	0,55	0,57	0,58	0,57	0,56	0,58
Volumen:	cm ³	1056,3		1056,3				
Farbveränderung des A-Kokes		Farbveränderungen traten nur an den Glaswänden auf. Im Innern war der Koks unverändert						
obere Schicht		braun-grau		unverändert		unverändert		unverändert
mittlere Schicht		gelb-braun		schwarz-grau		unverändert		unverändert
untere Schicht		dunkelbraun		gelb-braun		weiß-grau		unverändert
Wassergehalt								
obere Schicht	%	13,5		8,5		8,5		6,0
mittlere Schicht	%	17,5		9,5		8,5		5,5
untere Schicht	%	19,5		12,0		8,5		7,5

Ammoniak in feucht. A-Ko.					
obere Schicht	%	2,10	1,74	1,21	0,86
mittlere Schicht	%	2,32	1,75	1,24	0,89
untere Schicht	%	2,49	2,05	1,26	0,96
Ammoniak i. tr. A-K.					
obere Schicht	%	2,43	1,90	1,32	0,91
mittlere Schicht	%	2,81	1,93	1,36	0,94
untere Schicht	%	3,09	2,33	1,38	1,04
Schwefel i. tr. A-K.					
obere Schicht	%	19,85	19,96	19,36	15,42
mittlere Schicht	%	18,23	20,29	19,36	19,09
untere Schicht	%	11,29	19,42	19,93	18,78
Benzol i. tr. A-K.					
obere Schicht	%	0,0	0,0	0,0	0,5
mittlere Schicht	%	0,0	0,0	0,0	0,4
untere Schicht	%	0,0	0,0	0,0	0,3

Mischgaszusammensetzung vom November 1954 bis Juni 1955

% Steinkohlengas

% Braunk. Gen. Gas

% Wassergas

 H_2S -Gehalt im Rohgas: 517,1 g/100 m³

71,8

26,8

1,4

 H_2S -Gehalt im Gas n. d. NH_3 -Sättigung: 467,2 g/100 m³ H_2S -Aufnahme durch NH_3 : 9,6%

Während des Versuches wurde aus den Zylindern Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, und IIIb mehrmals/Benzol bei 110—115° C abgetrieben.

(Siehe Tabelle 2)

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Zylindern III a und b, bei denen der Benzoldurchbruch mit dem dritten Einsatz des Zylinders II b fast gleichzeitig erfolgte.

H₂S-Durchbruch trat erst nach einem Durchgang von 96 756 Litern ein, beim Zylinder IV, der nicht weiter untersucht wurde, erst nach 119048 Litern. Zylinder IV wurde erst am 21. 2. 1955 zugeschaltet. Die Sättigung des Koks mit Ammoniak, Wasser, Schwefel und Benzol gibt ebenfalls Tabelle 1 wieder.

Zylinder III a und b wurden elfmal gewechselt und das Benzol abgetrieben. Die dabei festgestellten Benzolgehalte sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Den Verlauf der H₂S-Aufnahme in den 96 Versuchstagen, die durch verschiedene betriebliche Bedingungen nur mit einigen Unterbrechungen weitergeführt werden konnte, gibt Bild 6 wieder. Hierbei ist besonders bemerkenswert, daß die H₂S-Aufnahme im ersten Zylinder für längere Zeit fast 100%ig erfolgt.

Um die Jahreswende 1954/55 machte sich bei Temperaturschwankungen zwischen 3—10° C verstärkter H₂S-Durchbruch beim Absinken der Temperatur bemerkbar, der Veranlassung zu einem Schutzumbau gab.

Bei Messungen des H₂S-Gehaltes nach Zylinder I am Morgen und Nachmittag des gleichen Tages ergaben sich folgende Daten:

	t° C 7 ¹⁵	H ₂ S-Gehalt	t° C 15 ¹⁵	H ₂ S-Gehalt	Gas-durchgang l/h	Gas-geschwindigkeit mm/s	H ₂ S-Gehalt vor den Zylindern
28. 12. 1954	23,0	0	15,0	Durchbr.	78,1	11,0	496,6
29. 12. 1954	16,0	148,2	20,4	16,6	81,1	11,5	447,5
30. 12. 1954	21,8	1,0	16,2	156,0	67,6	9,6	479,5
4. 1. 1955	17,5	4,2	14,2	94,1	92,3	12,1	429,3

Gasgeschwindigkeit

Die Durchgangsgeschwindigkeit in den einzelnen Zylindern ergab sich wie folgt:

	I		II		III		IV
	a	b	a	b	a	b	
Mittlerer Durchgang	88,4	92,3	88,6	88,6	88,1	91,2	89,4
Gasgeschwindigkeit mm/s	12,5	13,1	8,75	12,5	12,5	12,9	12,6
Zyl. ø mm	50	50	60	50	50	50	50
Max. Gasm. l/h	208,4						
Gasgeschwindigkeit mm/s	29,7		20,6				11,6
Minim. Gasm. l/h	28,5						
Gasgeschwindigkeit mm/s	4,03		2,8				1,6

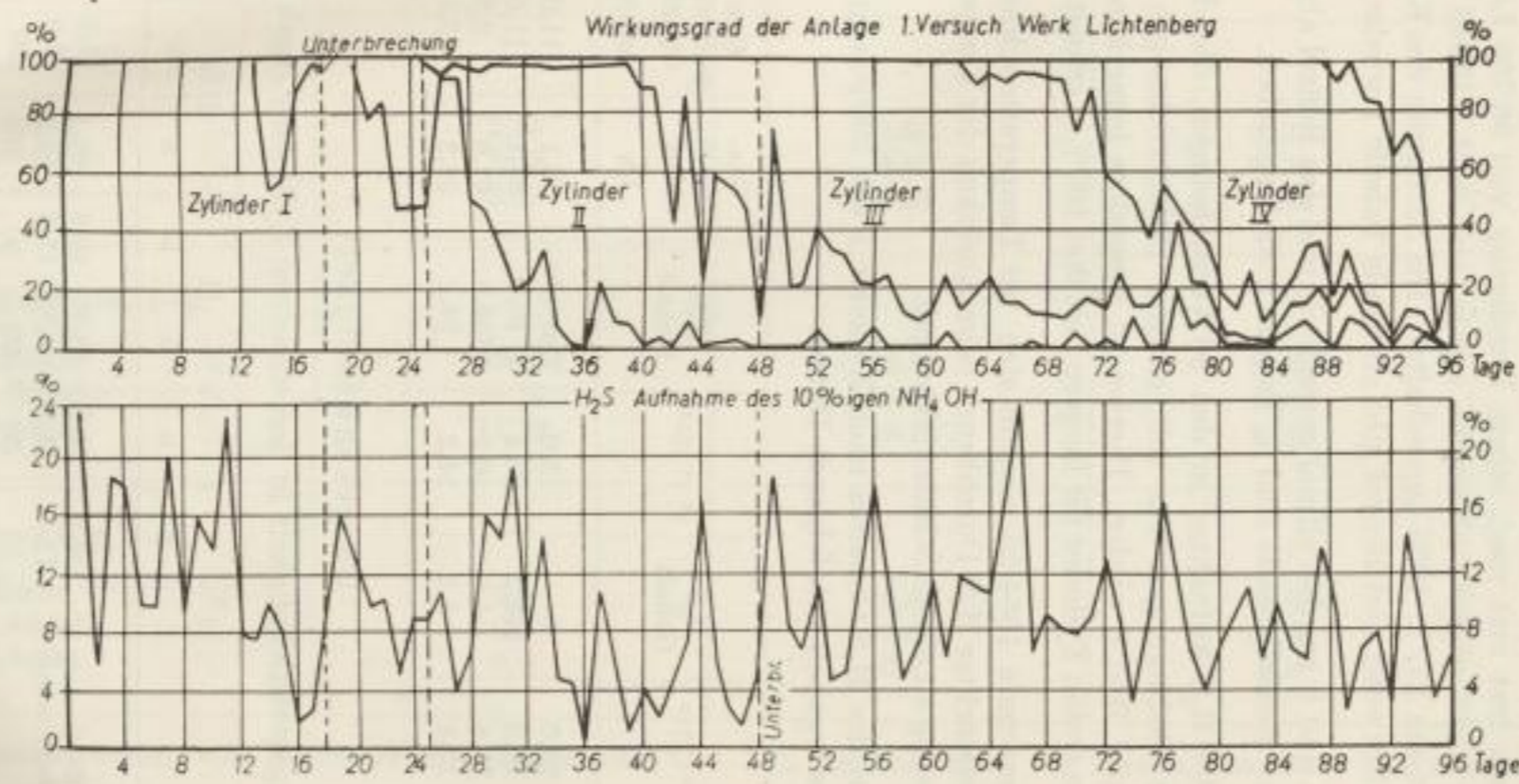


Bild 6

Karl Bauer

Tabelle 2. Benzolaufnahme des Zylinders III beim A-Koks-Versuch Nr. 2 im Werk Lichtenberg

Zylinder III a							Zylinder III b						
Datum	Gasmenge	durch- schn. T °C	durchschn. H ₂ S-Gehalt		Benzol-Gehalt		Datum	Gasmenge	durch- schn. T °C	durchschn. H ₂ S-Gehalt		Benzol-Gehalt	
			Gas- eing. g/100	Gas- ausg. m ³	obere Schicht %	untere Schicht %				Gas- eing. g/100	Gas- ausg. m ³	obere Schicht %	untere Schicht %
18. 11.—5. 1.	40 161	—	0—50	0,0	2,68	2,65	21. 2.—24. 2.	6 599	24,0	14,0	0,0	2,99	2,93
24. 2.—25. 2.	2 297	25,5	10,0	0,0	1,39	0,49	25. 2.— 1. 3.	3 152	24,0	5,0	0,0	1,15	1,64
1. 3.— 2. 3.	2 115	23,5	7,0	0,0	0,88	1,78	2. 3.— 4. 3.	2 586	24,0	6,0	0,0	2,06	1,29
4. 3.— 5. 3.	2 096	24,9	2,6	0,0	1,47	0,68	7. 3.— 8. 3.	1 460	24,3	4,2	0,0	0,57	0,52
8. 3.— 9. 3.	2 089	25,1	5,6	0,0	0,53	1,28	9. 3.—11. 3.	2 598	24,5	42,4	0,0	2,93	2,15
11. 3.—12. 3.	436	23,1	59,3	0,0	0,1	0,74	12. 3.—15. 3.	3 331	23,8	236,0	0,0	3,74	3,32
15. 3.—16. 3.	1 772	22,5	309,8	0,0	0,01	2,20	16. 3.—17. 3.**	2 796	18,2	261,8	0,0	2,98	1,73
17. 3.—19. 3.	3 888	17,8	372,9	0,0	1,04	1,58	19. 3.—12. 4.	2 297	16,8	346,9	0,0	1,31	1,11
13. 4.—14. 4.	2 319	18,0	604,2	0,0	0,08	0,57	14. 4.—15. 4.	2 171	17,3	424,9	0,0	1,35	0,96
15. 4.—16. 4.	1 285	17,3	299,5	0,0	0,20	0,16	16. 4.—19. 4.	2 166	18,4	384,0	0,0	0,51	0,48
19. 4.—20. 4.	2 056	19,6	436,8	0,0	0,43	0,18	20. 6.—21. 6.	1 998	17,8	392,5	0,0	0,60	0,20
21. 4.—10. 6.	86 680				*								
	147 194							31 154					

* C₆H₆-Durchbruch nach 70 l Gasdurchgang

** Ab 17. 3. zeitweiliger Benzoldurchbruch auch nach Zylinder IV.

Reinigung von Steinkohlengas und Wassergas

Druckverlust

Der Druckverlust lag im Versuchsabschnitt bis zum 5. 1. 1955 (25 Tage) bei 52 mm WS für alle vier Zylinder. Er erhöhte sich in der Zeit vom 21. 2. bis 18. 4. 1955 auf 180 mm WS, fiel bis zum 12. 5. 1955 aber wieder auf im Mittel 46 mm WS zurück.

Die Versuche im Werk Lichtenberg wurden eingestellt, da hier die Reinigerverhältnisse ausreichend sind und die Benzolaufnahme besondere Maßnahmen erforderlich machte.

Ein gleichartiger Versuch wurde im Werk Dimitroffstraße mit Wassergas zum Ansatz gebracht. Die Bilder 1 bis 3 zeigen die verwendete Apparatur. Die Glaszylinder besaßen eine beaufschlagte Fläche von 24,6 cm². Sie wurden den Betriebsverhältnissen angenähert nur bis 300 mm Füllhöhe mit A-Koks beschickt. Die Einsatzmenge je Zylinder schwankte zwischen 370 und 410 g. Das Schüttgewicht des Kokes schwankte bei einem Volumen von 740 bis 750 cm³ zwischen 0,495—0,546 kg/l.

In den ersten zwölf Versuchstagen (2. bis 19. 11. 1954) waren nur zwei Zylinder eingeschaltet. Die Untersuchungen wurden am Ausgang des ersten Zylinders durchgeführt.

Von den im Wassergas in diesem Zeitabschnitt enthaltenen H₂S-Mengen von 675,4 g/100 m³ verblieben 237,9 g/100 m³ = 36,9% in der vorgeschalteten 25%igen NH₃-Lösung. Die Restmenge von 437,5 g/100 m³ = 63,1% der im Wassergas enthaltenen Menge wurde restlos zu 100 % vom ersten Zylinder aufgenommen. Der Gasdurchgang betrug 23 550 Liter.

Die in der Vorschaltapparatur von der Ammoniaklösung zurückgehaltenen H₂S-Mengen waren sehr unterschiedlich und schwankten zwischen 11 und 61 %.

Am 13. Versuchstag (20. 11. 1954) mußte die Versuchsapparatur abgeschaltet werden, da die Zuführungsleitung eingefroren war. Bei Wiedereinschaltung trat am 14. Tage H₂S-Durchbruch ein; die aufgenommene Menge verringerte sich auf 91%. Sie fiel in den folgenden zehn Tagen bis auf 8,2%. Am 23. Versuchstag trat auch am Zylinder II H₂S-Durchbruch ein. Das Aufnahmevermögen verringerte sich auf 99,1% nach einer Gesamtdurchgangsmenge von 43 077 Litern, so daß der Zylinder III zugeschaltet werden mußte. Die H₂S-Aufnahme im Zylinder II erfolgte nur aus 20 968 Litern. Der H₂S-Gehalt im Wassergas lag in diesem Zeitabschnitt im Mittel bei 661,7 g/100 m³. Von der vorgeschalteten Ammoniaklösung, deren Konzentration auf 10% vermindert wurde, sind 145,2 g H₂S = 22,0% zurückgehalten worden.

Im Zylinder I verblieben im Mittel 209,5 g = 31,6 %, im Zylinder II 46,4% der im Wassergas enthaltenen H₂S-Menge.

Nach Zuschaltung des Zylinders III tritt erst am 44. Versuchstag nach einem Gasdurchgang von 83 486 Litern H₂S-Durchbruch hinter diesem auf, wobei durch Zylinder III allein 34 515 Liter 15° C strömten.

Der Versuchsabschnitt mit drei Zylindern erfuhr eine Unterbrechung durch die Weihnachtsfeiertage und einen Stillstand der Wassergas-Anlage für einen Tag.

Vom 45. bis 73. Tag waren vier Zylinder in Betrieb. Obwohl der auf 380 g/100 m³ zurückgegangene H₂S-Gehalt noch restlos aufgenommen wurde, erfolgte Abschaltung des ersten Zylinders, da sein Aufnahmevermögen sich nach einem Gasdurchgang von 149 430 Lit./15°/760 Torr (162 158 Liter Betr. Zustand) auf 5% verringert hatte.

Vom 23. bis 44. und 45.—73. Versuchstag wurden von den gemittelten H₂S-Mengen im Wassergas folgende Mengen aufgenommen:

Versuchs-Tag	Wassergas H ₂ S g/100 m ³	Nach NH ₃ -Sättg. g H ₂ S	% H ₂ S Aufnahme	n. Zyl. I H ₂ S g/100 m ³	% Aufnahme	n. Zyl. II H ₂ S g/100 m ³	% Aufnahme	n. Zyl. III H ₂ S g/100 m ³	% Aufnahme	Zyl. IV % Aufnahme
23.—44.	792,4	686	13,7	625,5	7,5	288,0	42,5	0	36,3	—
45.—73.	439,3	400,4	8,8	365,0	8,1	313,5	11,7	17,2	67,4	5,0

Druckverluste

Die Druckverluste in der Apparatur lagen beim Betrieb von zwei Zylindern in der ersten Periode bei 12 mm WS in Zylinder I und 21 mm WS in beiden Zylindern, in der zweiten Periode trat mit 10 mm WS im Zylinder I und mit 16 mm WS ein geringer Rückgang ein. Erst in der dritten Periode machte sich vom 28. Versuchstag an ein stärkerer Druckverlust bemerkbar, der am 29. Versuchstag auf 135 mm WS stieg. Die A-Koksfüllung wurde schichtweise entleert und in gleicher Reihenfolge wieder eingefüllt. Die durch abgeschiedenen Schwefel zusammengebackenen A-Kokskörnchen ließen sich durch leichtes Drücken trennen. Der auf 18 mm WS zurückgegangene Druckverlust stieg bis zum 57. Versuchstag wieder auf 90 mm WS.

Nach nochmaliger Auflockerung erreichte er am 69. Versuchstag noch einmal 82 mm WS, fiel dann bei verringerter Temperatur fast auf den Anfangswert zurück. Bild 7 zeigt die Veränderung der Füllung durch den abgeschiedenen Schwefel. Bild 8 zeigt das Korn vor der Aufladung, Bild 9 nach der Aufladung. Eine Veränderung ist bei der geringen Vergrößerung kaum erkennbar.

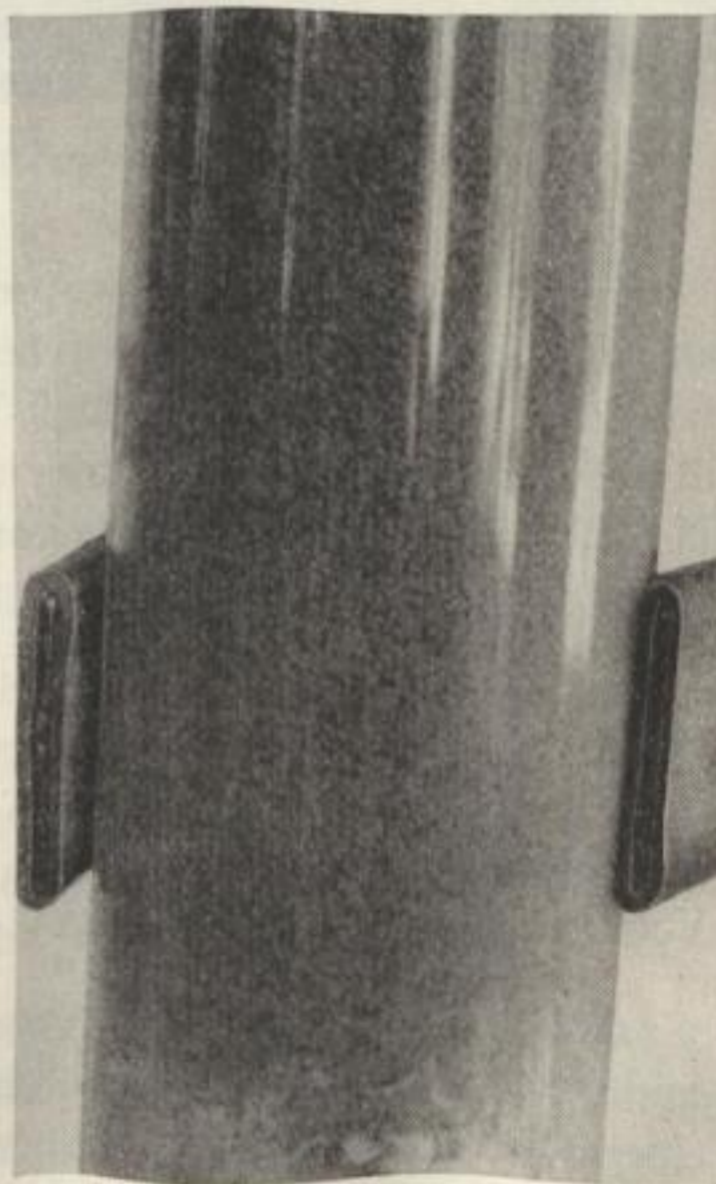


Bild 7. Erläuterung siehe Text

Mit 100 g A-Koks wurden $39,4 \text{ m}^3$ Gas $15^\circ/760$ Torr gereinigt, je t also $394\,000 \text{ m}^3$ Gas, wobei der gesamte A-Koks-Einsatz, in Zeitabständen zugeschaltet, 1580 g in vier Zylindern betrug.



Bild 8. Erläuterungen siehe Text



Bild 9. Erläuterungen siehe Text

Der Sättigungsversuch wurde mit vier Zylindern fortgesetzt, wobei Zylinder II an den Eingang rückte und ein neu gefüllter Zylinder V zugeschaltet wurde. Hierbei wurde teilweise ohne Ammoniak-Vorschaltung gearbeitet. Eine wesentliche Änderung der Aufnahmefähigkeit wurde nicht festgestellt, da noch NH_3 aus den Zylindern II—IV vorhanden war. Diese konnte auch bei einem Einzelversuch mit einem Einzelzylinder ohne Ammoniak-Aufsättigung nicht festgestellt werden.

Bei einem H_2S -Gehalt von $645 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ wurde bei einer Gasdurchgangsmenge von $21\,728$ Litern $15^\circ/760$ das Gas zu 100% vom H_2S befreit, wobei die Gasgeschwindigkeit zeitweise bis auf $20 \text{ mm}/\text{sec}$ gesteigert war. Bei diesen Versuchen ergaben sich folgende Aufsättigungen (Tabelle 3). Bild 10 zeigt den Adsorptionsverlauf in der Versuchszeit.

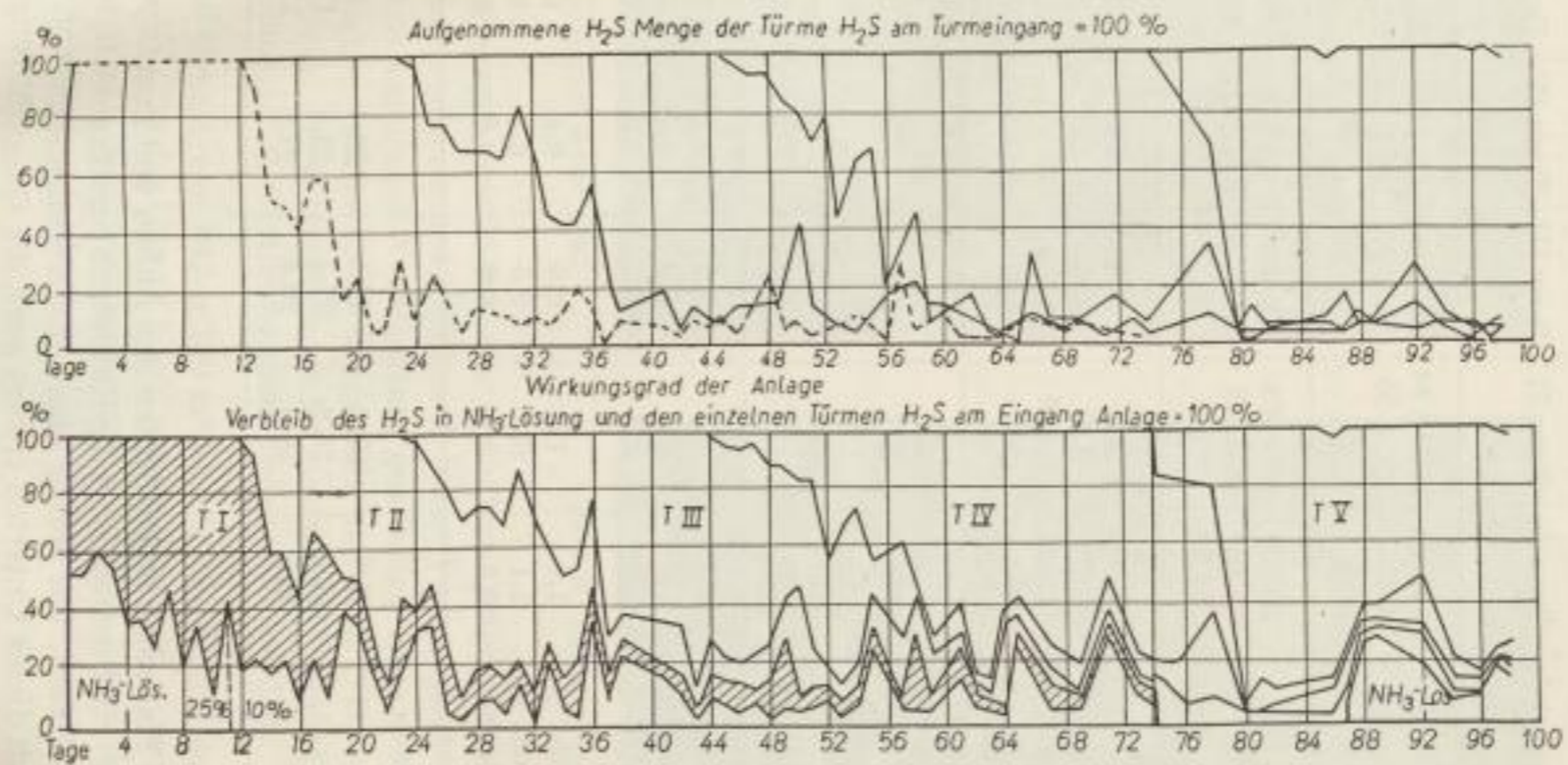
Auf Grund der in den Laborversuchen erzielten Ergebnisse wurde uns vom Kunstseidenwerk „Friedrich Engels“ in Premnitz ein Adsorber zur Verfügung gestellt mit einem Durchmesser von 300 mm lichter Weite bei einer Höhe von 2000 mm . Die beaufschlagte Fläche ergibt sich zu $706,5 \text{ cm}^2$. Der Adsorber besaß Stützfüße. Auf beiden

Tabelle 3. H₂S-Adsorption mit A-Koks im Wassergas — Werk Dimitroffstr.
Körnung 0,6—2,0 mm

	Turm I	Turm II	Turm III	Turm IV	Turm V	Turm VI allein ohne Ammoniak- zusatz
Versuchsbeginn	2. 11. 54	29. 11. 54	9. 12. 54	11. 1. 55	25. 2. 55	3. 5. 55
Versuchsende	14. 2. 55	18. 4. 55	18. 4. 55	18. 4. 55	18. 4. 55	12. 5. 55
Gesamtlaufzeit Tg.	74	81	76	53	24	10
H ₂ S-Durchbruch n. 1	23 550	20 968	34 315	69 758	49 153	21 728
Gesamtgasdurchgang l	149 430	173 238	161 910	117 012	49 153	21 728
Belastung i. M. l/h	84,2	89,2	91,9	100,2	88,3	90,5
Füllhöhe mm	300	300	300	300	300	300
Einsatzmenge g	380	410	400	390	390	370
Schüttgewicht g/cm ³	0,514	0,546	0,533	0,520	0,520	0,493
Volumen cm ³	740	750	750	750	750	750
H ₂ S v. Turm b. Durch- bruch g/100 cm ³	421	307	275	172	270	645
H ₂ S v. Turm Gesamtlauf- zeit g/100 m ³	516	449	296	219	—	—
Gewichtszunahme g	190	170	174	171	170	135
Wasser ob. Schicht %	2,3	4,3	2,6	2,1	3,0	1,4
Wasser mittl. Schicht %	2,8	4,7	2,9	2,3	2,2	1,4
Wasser unt. Schicht %	2,8	5,3	3,0	2,8	2,1	1,4
Ammoniakgehalt obere Schicht %	1,0	1,3	0,6	0,4	0,2	0,02
Ammoniakgehalt mittl. Schicht %	1,1	0,8	0,5	0,4	0,2	0,01
Ammoniakgehalt unt. Schicht %	0,8	0,9	0,6	0,5	0,3	0,05
Schwefel trocken obere Schicht %	26,5	27,0	27,4	22,4	8,9	11,2
Schwefel trocken mittlere Schicht %	27,1	26,8	27,4	23,5	17,0	18,4
Schwefel trocken untere Schicht %	39,6	26,9	28,4	24,0	22,8	19,9

Seiten angebrachte Flanschen ermöglichten den Anbau von Zusatzgeräten. Am unteren Flansch gestattet ein Blechschieber die Entnahme bereits gesättigter Kohle in einen trichterartigen Hohlraum, der durch einen Entleerungshahn von 50 mm \varnothing verschlossen ist. Durch dieses Unterteil erfolgt auch die Gaszuführung.

Auf dem oberen Flansch befindet sich über einem Durchgangshahn von ca 50 mm \varnothing ein zweiter zylindrischer Hohlraum mit aufgesetztem Fülltrichter. Die Benutzung desselben erwies sich als unzweckmäßig, da der A-Koks infolge Stauung im Durchgangshahn nicht mit Sicherheit in den Adsorber gebracht werden konnte.

Bild 10. H_2S -Adsorption mit A-Kohle im Wassergas

An dem seitlich mit einem Kniestück auf dem Flanschdeckel aufgesetzten Gasabführungsrohr wurde ein mit Glaswolle gefüllter Filtertopf angeschlossen, um den im Koks noch enthaltenen oder sich bildenden Staub zurückzuhalten, der aber kaum in Erscheinung trat. Der gereinigte Gasstrom wurde über einen normalen Konsumenten-Gasmesser auf die Saugseite der Betriebsgasleitung zurückgeführt.

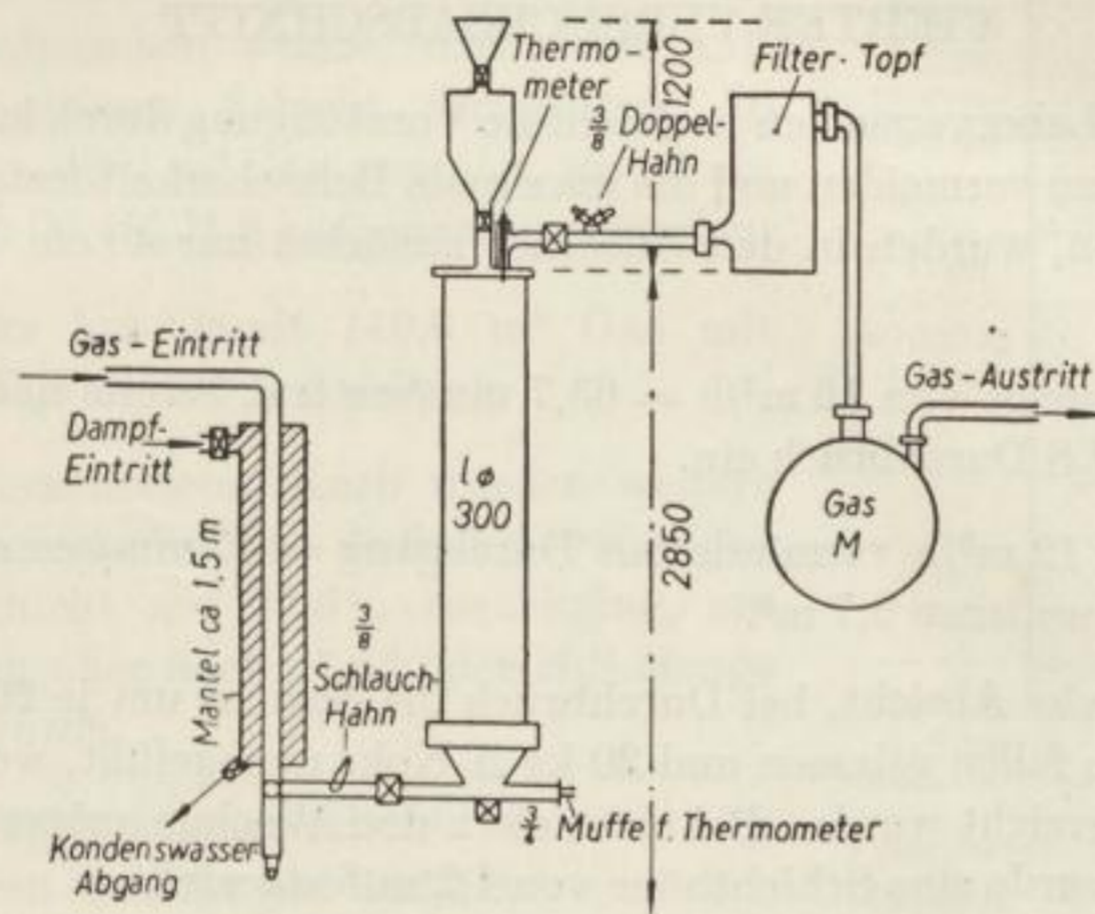


Bild 11. A-Koks-Versuchsapparatur

Bild 11 zeigt ein Schema der Apparatur und ihren Einbau. Das erzeugte Wassergas aus zwei Wassergas-Generatoren von je 50000 m³ Tagesleistung wird einem Behälter von 1500 m³ Inhalt mit einem maximalen Ausgangsdruck von 150 mm WS zugeführt. Über zwei Gebläse, die parallel- oder hintereinandergeschaltet gefahren werden können, wird das Wassergas mit einem auf 500 mm WS erhöhten Druck in die Kohलगasleitung gedrückt. Die Gasentnahme erfolgte unmittelbar hinter dem zweiten Gebläse. Das verfügbare Druckgefälle betrug etwa 550 mm WS, das im allgemeinen ausreichte. Störungen im kontinuierlichen Betrieb des Adsorbers traten durch die verwendeten Trockengasmesser mit Ventil oder Schiebersteuerung auf, die bis zum Ersatz durch einen nassen Gasmesser eine mehrfache Auswechslung erforderlich machten.

Kondensatabscheidungen verursachten ein zeitweilig stoßweises Arbeiten des Gasmessers, das durch Anbringen von Entleerungshähnen und Syphons in den Zu- und Abführungsleitungen behoben wurde.

In drei Versuchsabschnitten konnten durch den Adsorber vom 4. 8. 1955 bis 29. 9. 1955 bei Füllhöhen von anfänglich 1900 mm, durch Herausnahme von 24,3 kg A-Koks von 1100 mm und nach nochmaliger Entnahme von 3,75 kg von 1000 mm durch 60 kg A-Koks, dessen Gewicht sich auf 85,03 kg erhöhte, 3145,5 m³ Gas bei einer mittleren Durchgangsgeschwindigkeit von anfänglich 10,6 mm/sec, die später auf 13,6 mm/sec gesteigert wurde, zu 100% vom H₂S befreit werden.

Aus dem mittleren H_2S -Gehalt von $334,3 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ wurde die aufgenommene H_2S -Menge zu $12,6 \text{ kg}$ errechnet. Die vorzeitig ausgebrachte Koksmenge enthielt nur 12% extrahierbaren Schwefel, der bis zum Versuchsabbruch begaste A-Koks war auf 23% extrahierbaren Schwefel angereichert.

VIERTER VERSUCHSABSCHNITT

Um die in den Laborversuchen beobachtete Vorsättigung durch leichter adsorbierbare Bestandteile zu vermeiden und die maximale Belastbarkeit festgelegter Schichthöhen zu ermitteln, wurden in den Adsorber zunächst nur $40 \text{ cm} = 15 \text{ kg}$ A-Koks eingesetzt.

Bei einer Gasmenge von $16 \text{ m}^3/\text{h} = 63,7 \text{ mm}/\text{sec}$ trat bereits nach einem Durchgang von $5,9 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{S}$ Durchbruch ein.

Bei einem auf $12 \text{ m}^3/\text{h}$ verminderten Durchgang $= 45 \text{ mm}/\text{sec}$ erfolgte erneuter Durchbruch nach weiteren $3,7 \text{ m}^3$.

Die ursprüngliche Absicht, bei Durchbruch die Schicht um je 20 cm bis auf 1 m zu erhöhen, wurde fallen gelassen und 20 kg A-Koks nachgefüllt, wobei bereits etwa 1 m Schütthöhe erreicht wurde. Bei einer etwa drei Wochen später erfolgten Nachfüllung von 7 kg wurde eine Schichthöhe von $1,2 \text{ m}$ festgestellt.

Als günstigste Gasmengen wurden $6 \text{ m}^3/\text{h} = 23 \text{ mm}/\text{sec}$ ermittelt.

In der Zeit vom 31. 10. 1955 bis 3. 1. 1956 wurden $56,5 \text{ kg}$ A-Koks eingesetzt und 5664 m^3 Gas zu 100% bei einem H_2S -Gehalt von $345,2 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ gereinigt. Bei einem Druckverlust, der in acht Tagen von 60 mm WS auf 261 mm WS gestiegen war, wurden in Abständen von etwa 14 Tagen Teilmengen entnommen, bis zum 3. 1. 1956 insgesamt $51,6 \text{ kg}$, die mit rd. 22% Schwefel gesättigt waren. Die durch Nachfüllung von 12 kg A-Koks auf einen Gesamteinsatz von $68,5 \text{ kg}$ gebrachte Füllung wurde in der Zeit vom 4. 1. bis 28. 3. 1956 mit weiteren 5669 m^3 Gas und etwa gleichem H_2S -Gehalt beaufschlagt.

Hierbei verringerte sich die Aufnahmefähigkeit auf $58,3\%$, die am 28. 3. 1956 ausgebrachte gesättigte Koksmenge von 46 kg hat ihr Einsatzgewicht von $68,5 \text{ kg}$ auf $97,6 \text{ kg}$ um rd. 30 kg gesteigert. Die ausgebrachte Menge hat sich auf $49,7\%$ Schwefel angereichert (Wasser $3,7\%$).

Bei einer Einsatzmenge von 6 kg A-Koks für 1000 m^3 Gas wurden mit 1 kg A-Koks $82,7 \text{ m}^3$ zu 100% gereinigt. $166 \text{ m}^3/\text{kg}$ bei einem bis auf $58,3\%$ verringerten Aufnahmevermögen der restlichen Einsatzmenge.

Für den fünften Sättigungsversuch wurde von Schwarzheide bezogener, ungesiebter A-Koks verwendet, der etwa 30% Wasser enthielt. Der Kornanteil unter 1 mm betrug $35,3\%$ und wurde verworfen.

Im unteren Teil enthielt der Adsorber 45 kg A-Koks verschiedener Körnung, im oberen Teil in einem Einhängkorb weitere 24 kg Füllung (Bild 12).

Bei einer Sollbelastung von $8 \text{ m}^3/\text{h}$ trat nach 14 Tagen nach einem Durchgang von 2773 m^3 Gas H_2S -Durchbruch ein, aber erst nach 22 Tagen, nach einem Durchgang von 3990 m^3 Gas wurde der H_2S -Gehalt von $2 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ überschritten.

Die Sättigung wurde nach Abzug von $3,9 \text{ kg}$ grobem, teilweise zusammengebackenem Koks, der oben wieder aufgegeben wurde, und nach Auflockerung der unteren Schicht fortgesetzt. In 31 Tagen wurden 4991 m^3 Gas gereinigt, wobei am letzten Tag noch $96,4\%$ H_2S aufgenommen wurden.

1 kg A-Koks hat damit $110,9 \text{ m}^3$ Gas mit $282,7 \text{ g}/100 \text{ m}^2$ H_2S zu 100% gereinigt.

Mit dem zugeschalteten Korb wurden weitere 3203 m^3 gereinigt, wobei das Aufnahmevermögen der unteren Schicht auf $29,6\%$ zurückging, am Adsorberausgang aber noch $97,5\%$ der H_2S -Menge aufgenommen wurde.

Die Gasdurchgangsmenge erhöhte sich für 1 kg Koks der unteren Schicht auf $182,1 \text{ m}^3$.

Am 17. 7. 1956 wurde der Versuch abgebrochen und $61,2 \text{ kg}$ gesättigter Koks entnommen, dessen Schwefelgehalt bei $46,4\%$ im trockenen A-Koks lag.

Bild 13 zeigt den Versuchsverlauf, der durch auftretende Drucksteigerung Unterbrechung erfuhr.

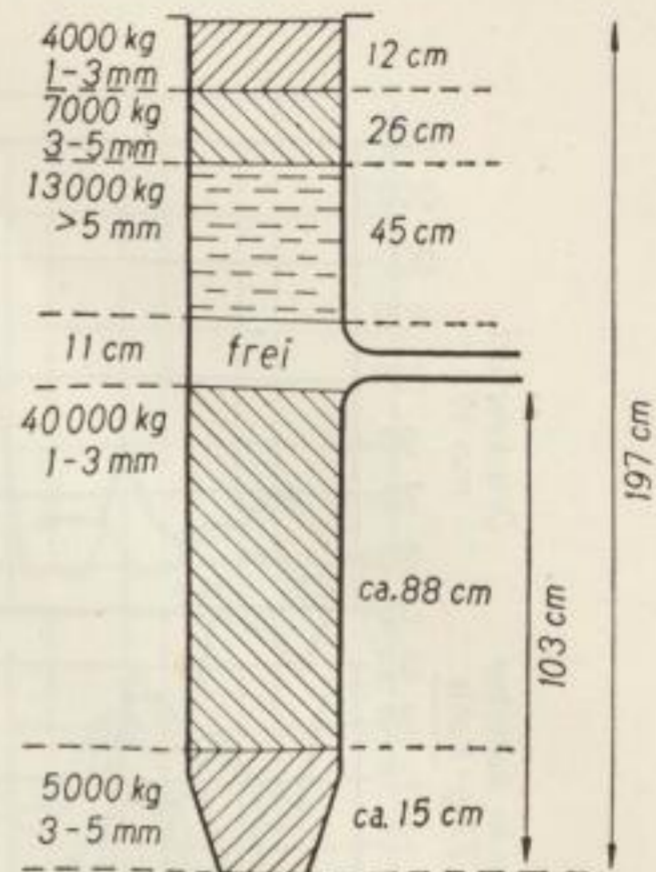
Die im Korb befindliche A-Koksmenge, $27,5 \text{ kg}$ über 2 mm und $11,96 \text{ kg}$ A-Koks $> 5 \text{ mm}$ wurden als Unterschicht weiter verwendet und durch $11,73 \text{ kg}$ neuen A-Koks ergänzt, die im Korb eingesetzt sind.

Die Begasung wurde am 21. 7. 1956 fortgesetzt, wobei bis 30. 7. 1956 nur die untere Schicht in Anspruch genommen wurde.

Da H_2S -Durchbruch bemerkbar war, wurde das Gas auch durch den Korb geleitet (Bild 14).

Der am 8. 8. 1956 auftretende erhöhte Druckverlust konnte durch Auflockern der zusammengebackenen Schicht nicht beseitigt werden. Die Füllung im unteren Teil wurde herausgenommen und nach Auflockerung neu eingefüllt. Bei normalem Druckverlust wurde die Sättigung bis zum 27. 8. 1956 fortgesetzt, hierbei verringerte sich der Wirkungsgrad der unteren Schicht auf 25% , der des Einhängekorbes auf $59,3\%$.

Der Koks der unteren Schicht war mit $38,6\%$ Schwefel gesättigt, der im Korb befindliche mit $13,9\%$.



Einsatzmenge: 69 000 kg Füllhöhe: 197 cm Schüttgewicht:

Bild 12. A-Kohle-Füllung in der Versuchsanordnung

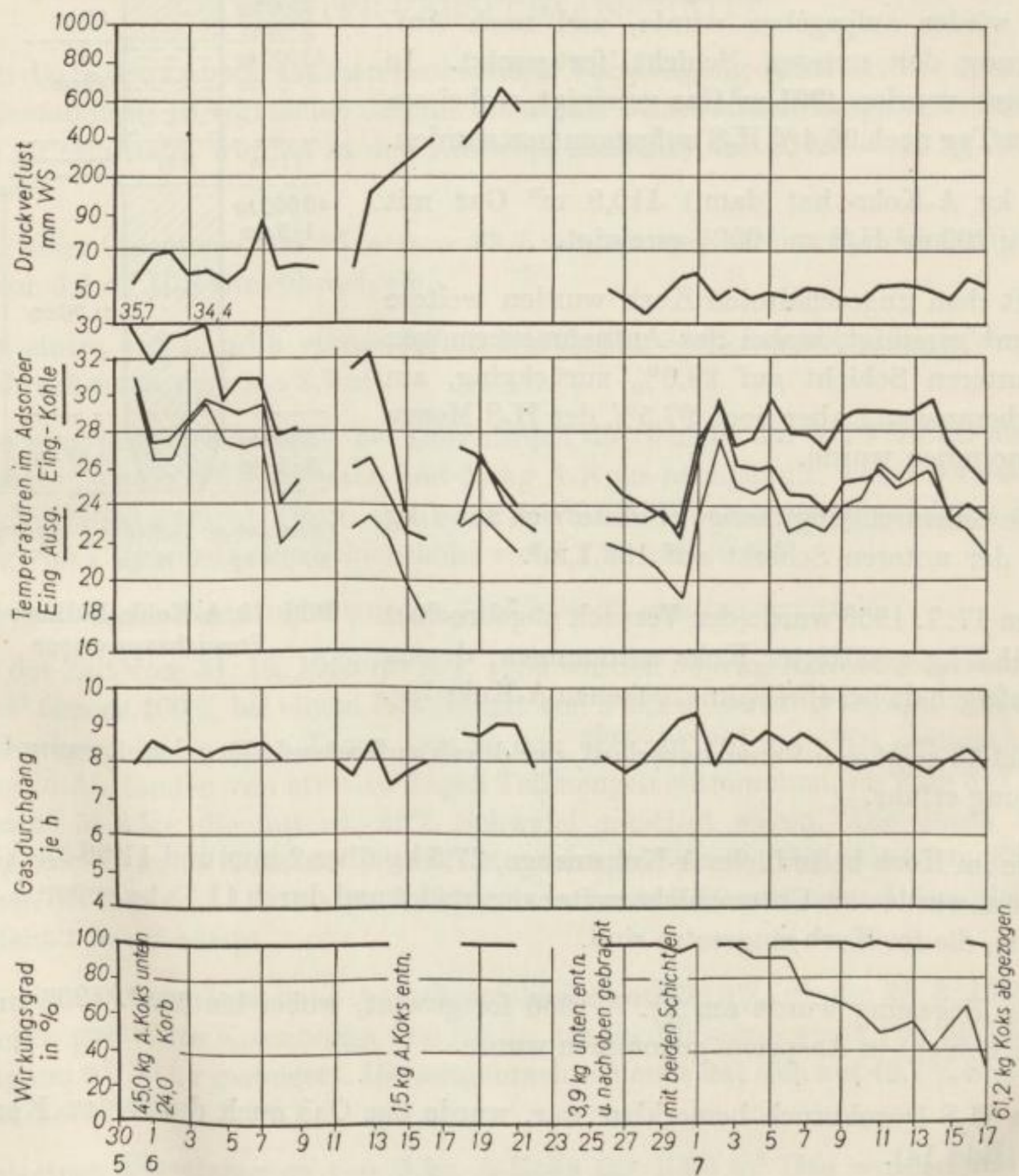


Bild 13. H_2S -Reinigung mit A-Koks v. 30. 5.—17. 7. 1956 Versuch Nr. 5

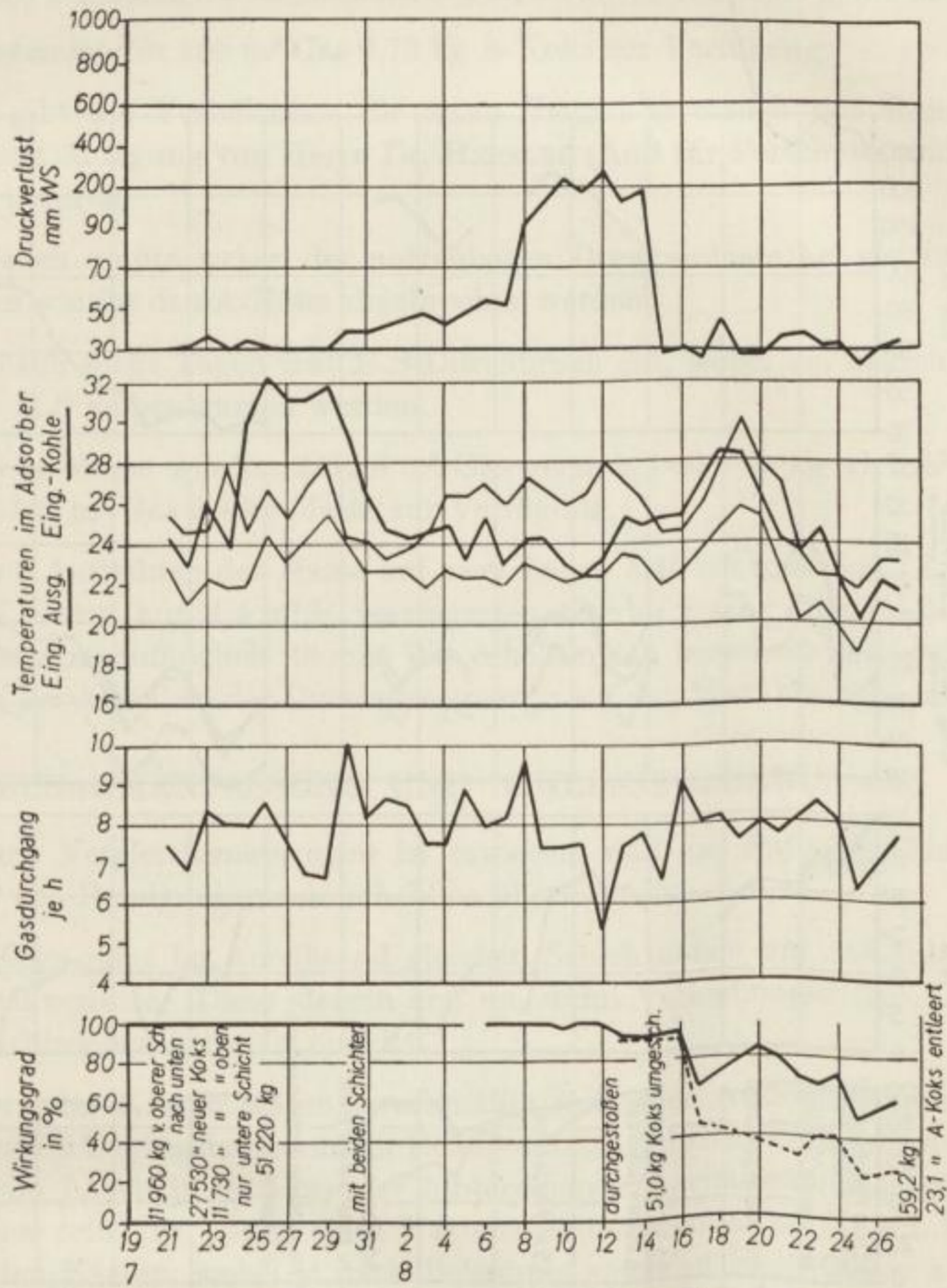


Bild 14. H₂S-Reinigung mit A-Koks v. 19. 7.—27. 8. 56
Versuch Nr. 6

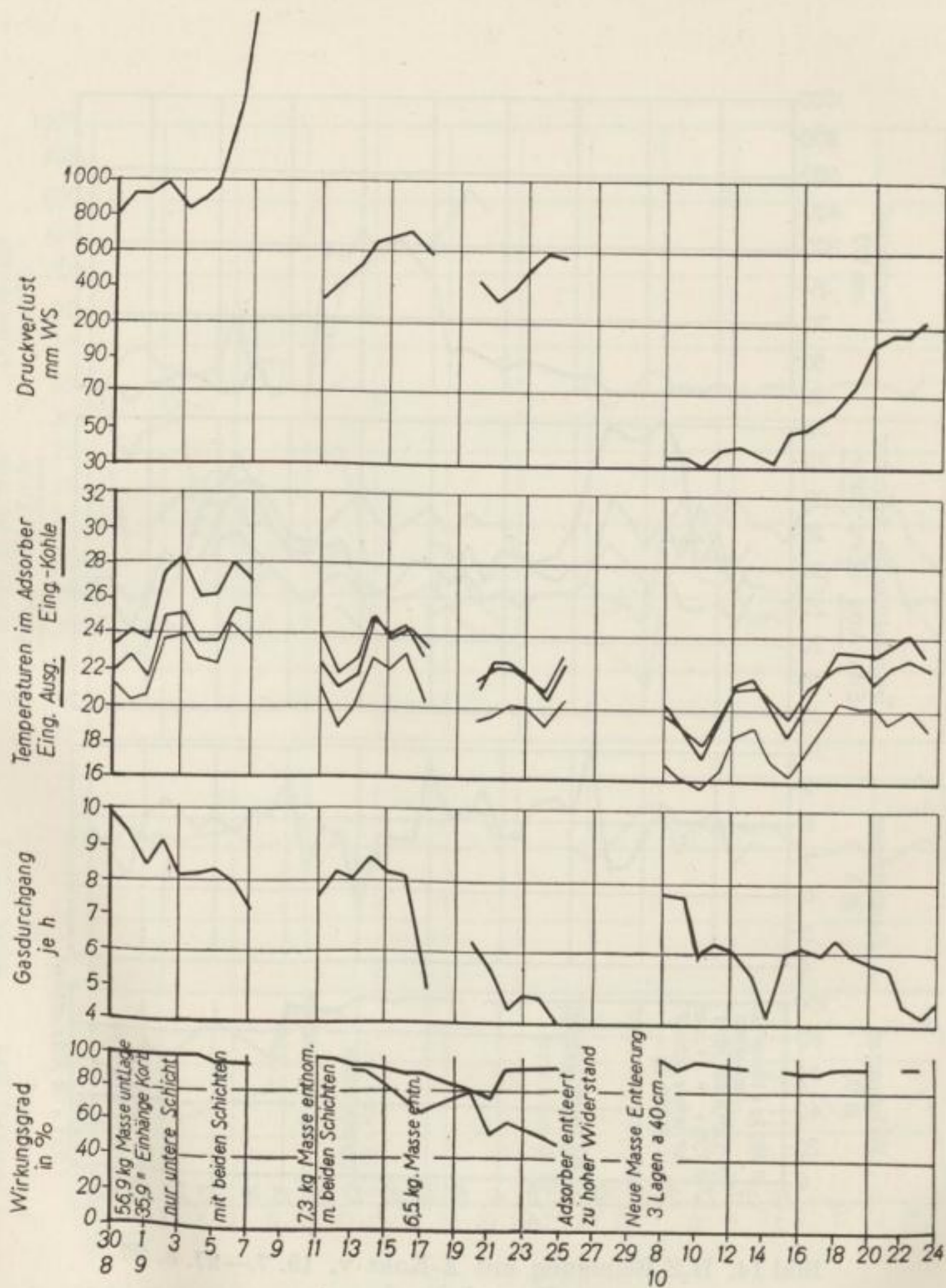


Bild 15. H_2S -Reinigung mit Reinigermasse 30. 8.—25. 9., 8. 10.—24. 10. 1956
 a) mit hoher Masseschicht,
 b) mit drei Lagen zu je 40 cm Versuch Nr. 7 und 8

Aus den Versuchen ergibt sich, daß eine starke Schwefelanreicherung der Füllung erst bei sehr verringertem Wirkungsgrad erreicht wird.

Von der bereits vorgesättigten Füllung von 51,2 kg Koks wurden noch 6982 m³ Gas, das sind 149,5 m³/kg Füllung mit einem bis auf 59,3% abfallenden Wirkungsgrad gereinigt, bei einem durchschnittlichen H₂S-Gehalt von 220,2 g/100 m³.

Hierbei standen für 100 m³ Gas 0,73 kg A-Koks zur Verfügung.

Bild 15 gibt die Verhältnisse für einen Vergleichsversuch mit Reinigermasse wieder, der auf Anregung von Herrn Dr. HESSLER (Amt für Forschung und Technik) durchgeführt wurde.

Der Versuch mußte wegen der untragbaren Druckverluste bei gleichen Durchgangsmengen wie für den A-Koks abgebrochen werden.

Bereits nach sechs Tagen trat H₂S-Durchbruch ein, wobei am achten Tage nur noch 96,5% H₂S aufgenommen wurden.

Mit 92,8 kg Masse wurden 3872,8 m³ Gas gereinigt oder je kg 41,7 m³. Hierbei standen für 100 m³ Gas 2,4 kg Masse zur Verfügung.

Auch eine Aufteilung der Masse auf zwei Lagen á 40 cm und eine Lage á 35 cm brachte bei einem auf 4,4 m³/h verringerten Gasdurchgang keine Lösung. Der Druckverlust von anfänglich 35 mm WS erhöhte sich innerhalb weniger Tage auf 237 mm WS bei Absinken der Durchgangsmenge auf den Wert von 4,36 m³/h.

ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Mit diesen Vergleichsmessungen ist erwiesen, daß die Aufnahmefähigkeit von A-Koks der von Reinigungsmasse erheblich überlegen ist.

Der A-Koks zeigt bei annähernd gleichen Schichthöhen um das Zehnfache geringere Druckverluste. Diese steigen erst an, wenn Verklebungen der Koksschicht durch abgeschiedenen Schwefel eintritt.

Adsorber oder Kästen wären zweckmäßig mit einer Auflockerungseinrichtung einzurichten. Im Gegensatz zu dem für Reinigermasse üblichen Verfahren der Parallelschaltung von Lagen in drei bis vier hintereinandergeschalteten Kästen dürfte es zweckmäßiger sein, die Lagen eines Kastens hintereinander zu fahren, ebenso die nachfolgenden Kästen, wobei je nach Belastung zunächst zwei Kästen ausreichend sein dürften. Erst wenn H₂S-Durchbruch erfolgt, ist zweckmäßig der nächste Kasten zuzuschalten. Bei auftretendem hohen Druckverlust und noch nicht genügender Anreicherung der A-Koks-Füllung wäre eine Auflockerung der Füllung zu empfehlen.

Die im Versuchsgaswerk Leipzig vorgesehene Hordendeckschicht mit Steinkohlenkoks Brech IV könnte durch feinkörnigen HT-Koks von Lauchhammer ersetzt werden, welcher bei der CS₂-Gewinnung im Zellstoffwerk Wittenberge dem gesättigten A-Koks beigemischt wurde.

Erwärmung oder Entzündungsneigung des gesättigten Koppers-A-Kokes konnte nicht beobachtet werden.

Zum Studium des Druckverhaltens beim betrieblichen Einsatz empfiehlt es sich, in einem Werk mit kleineren Einheiten diese mit A-Koks zu beschicken. Da bei der Gasversorgung Berlin bei acht parallelgeschalteten Systemen die individuelle Beobachtung eines mit A-Koks gefüllten Systems nicht möglich ist und wechselnde Belastungen wegen vorhandener Glockenventile Drosselung nicht gestatten.

Aus den Laborversuchen des Jahres 1954/55 konnte festgestellt werden, daß auch für Steinkohlengas unter gewissen Voraussetzungen für die Entbenzolierung Koppers-A-Koks für die Entschwefelung verwendet werden könnte.

Seine Verwendung für Wasser- und Koks-Generatorgas, das als Zusatzgas verwendet werden soll, ist zu empfehlen, wobei wegen der nach Aufsättigung zu erwartenden Drucksteigerungen eine etwas andere Fahrweise als mit Reinigermasse als zweckmäßig erscheint.

Unsere Bemühungen um die wirtschaftliche Verwendung des gesättigten Kokes sind noch nicht zum Abschluß gekommen.

Der Einsatz zur CS_2 -Herstellung bedingt andere technologische Voraussetzungen als die bisher üblichen. Eine Lösung ist unter zwei Jahren nicht zu erwarten.

Die Bezieher von Reinigungsmassen zur Abröstung derselben lehnen die Verwendung von A-Koks ab. Nur Nünchritz hat einen Versuch zugesagt.

Die Verarbeiter von Kieserit, Heinrichshall und Oranienburg, haben sich bereit erklärt, Versuche durchzuführen. Die hierzu benötigten Mengen konnten von mehreren Anfallstellen inzwischen zur Verfügung gestellt werden.

Zu klären bleiben noch die Fragen der Absiebung, des Transportes von frischem und aufgesättigtem Koks neben der zweckmäßigsten Ausbildung einer Reinigung für die Verwendung von Koks, wobei die von Schwarzheide beobachteten Korrosionen nicht unbeachtet bleiben dürfen.

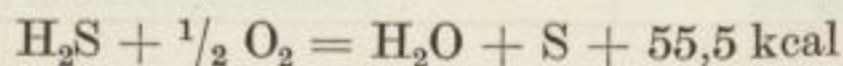
Die betrieblichen Einsatzversuche von Kopperskoks in verschiedenen Gasversorgungen haben bereits zu wichtigen Erkenntnissen geführt, die seine Einsatzfähigkeit für die Gasreinigung bestätigen. Über die gemachten Erfahrungen wird zu gegebener Zeit noch zu berichten sein.

Eignung von Kopperskoks zur Schwefelwasserstoffentfernung aus Steinkohlenmischgas

Von JOACHIM SCHMIDT und EGON HANKE, Leipzig

EINLEITUNG

Die Verwendung von A-Kohlen für die Gasentschwefelung stellt nichts Neues dar [1] [2] [3] [4] [5]. Sie unterscheidet sich jedoch von der üblichen Trockenreinigung mit eisenoxydhaltigen Massen sowohl in der Wirkungsweise als auch verfahrenstechnisch. Während bei den Reinigungsmassen der Schwefelwasserstoff zunächst chemisch gebunden und erst in zweiter Linie durch Zusatz von Luftsauerstoff elementarer Schwefel gebildet wird, erfolgt bei den A-Kohlen durch deren katalytische Wirkung eine oxydative Umwandlung des Schwefelwasserstoffes in einer Umsetzung, die nach folgender Gleichung abläuft:



Die Adsorption des Schwefelwasserstoffes mittels A-Kohlen ist also erst durch die Anwesenheit von Sauerstoff möglich. Außerdem sollen sich geringe Mengen Ammoniak günstig auf den Reaktionsablauf auswirken. Die bei der katalytischen Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefel auftretende Wärmetönung kann zu einer beachtlichen Erwärmung der Kohle führen.

Bei den ausgesprochenen A-Kohle-Verfahren erfolgt die Gewinnung des angereicherten Schwefels durch Ausdämpfen oder durch Auslaugen mit Schwefelkohlenstoff bzw. Ammoniumsulfid-Lösung. Die so regenerierte A-Kohle wird wieder dem Prozeß zugeführt.

Der Mangel an geeigneten Reinigungsmassen hat den Gedanken einer A-Kohlenreinigung wieder aufkommen lassen, jedoch unter den Voraussetzungen, daß ein billiges Produkt zur Verfügung steht, der Einsatz in den üblichen Trockenreinigern des Gaswerkbetriebes möglich ist und die mit Schwefel angereicherte Kohle zunächst ohne Regeneration in der chemischen Industrie verarbeitet werden kann.

Die erste Forderung war insofern erfüllt, als vom Synthesewerk Schwarzheide ein in der Kopperspülgasanlage anfallender Feinkoks preisgünstig angeboten wurde, dem man aktive Eigenschaften zuschrieb. Inwieweit dieser A-Koks der zweiten Forderung gerecht werden kann, sollte durch Untersuchungen im Versuchsgaswerk Leipzig des Instituts für Energetik geklärt werden, worüber im folgenden kurz berichtet wird.¹

Die Erfüllbarkeit der dritten Forderung blieb bei diesen Untersuchungen unberücksichtigt.

¹ Die ausführlichen Ergebnisse sind in den „Mitteilungen des Institutes für Energetik“ Heft 8 (1958) veröffentlicht.

BESCHAFFENHEIT DES KOPPERSKOKSES

Der für die Versuche verwendete Kopperskoks war zwar der gleichen Herkunft, ist aber in einem Falle von den Leuna-Werken nach weitgehender Entfernung des Kornanteiles unter 1 mm zur Verfügung gestellt worden, während es sich im anderen Falle um eine direkte Lieferung vom Synthesewerk Schwarzheide handelte. Der Körnungsaufbau sowie die Beschaffenheit beider Lieferungen gehen aus Tabelle 1 hervor:

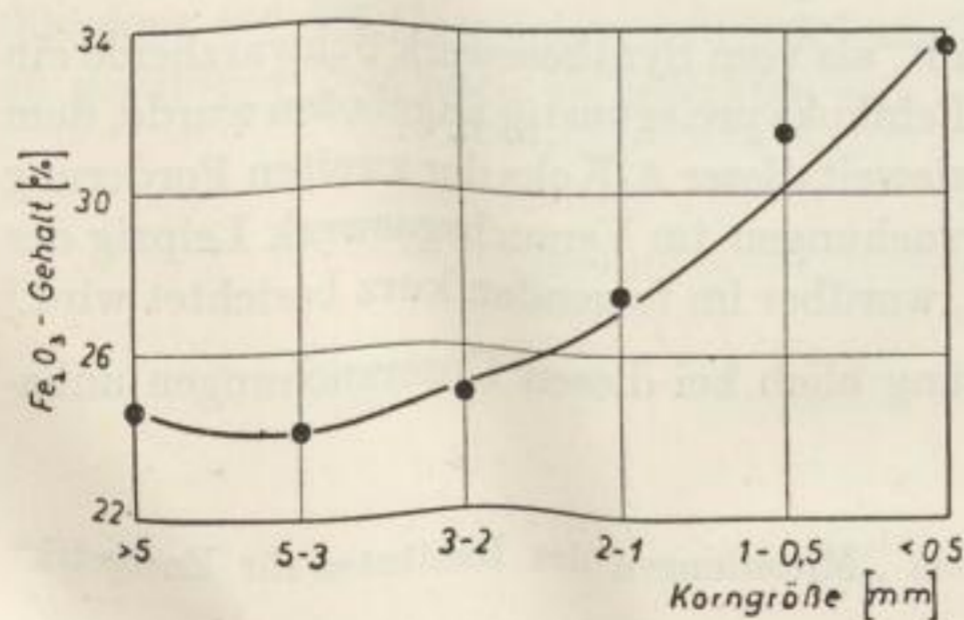
Tabelle 1. Körnungsaufbau und Beschaffenheit von Kopperskoks

	Siebanalyse					A _{wf}	F _{waf}
	>3 mm	3—2 mm	2—1 mm	1—0,5mm	<0,5 mm		
	%	%	%	%	%		
Kopperskoks (Leuna)	27,2	24,2	33,2	6,6	8,8	26,5	17,8
Kopperskoks (Schwarzheide)	42,4	22,1	22,7	5,1	6,8	29,4	14,6

Obwohl der Kopperskoks der ersten Lieferung in Leuna abgeseibt worden ist, unterscheidet er sich besonders im Kornanteil unter 1 mm nicht wesentlich von dem zu einem späteren Zeitpunkt von Schwarzheide gelieferten Kopperskoks, der wiederum mehr Korn über 3 mm enthält. Daraus ist zu schließen, daß der Kopperskoks mit schwankendem Körnungsaufbau anfällt und eine vorherige Absiebung nur von Fall zu Fall erforderlich sowie aus noch zu erläuternden Gründen nicht einmal zweckmäßig ist.

Tabelle 2. Fe₂O₃-Gehalt in den einzelnen Kornfraktionen

Korngröße (mm)	>5	5—3	3—2	2—1	1—0,5	<0,5
Fe ₂ O ₃ -Gehalt in der Asche %	24,7	24,2	24,9	28,0	31,8	33,5
Fe ₂ O ₃ im Kopperskoks _{wf} %	7,30	7,10	7,34	8,25	9,35	9,85

Bild 1. Fe₂O₃-Gehalt in den Kornfraktionen

Besondere Beachtung verdient noch der hohe Fe_2O_3 -Gehalt in der Asche, der — wie aus Tabelle 2 und Bild 1 ersichtlich ist — zu den feineren Fraktionen eine steigende Tendenz zeigt.

Für die Verwendung von Kopperskoks in Trockenreinigern dürfte dessen Schüttgewicht von Interesse sein. Wie Bild 2 zeigt, liegt das Schüttgewicht des feuchten Kopperskokes bei einem Wassergehalt von 30% um die Hälfte niedriger als das der üblichen Reinigungsmassen.

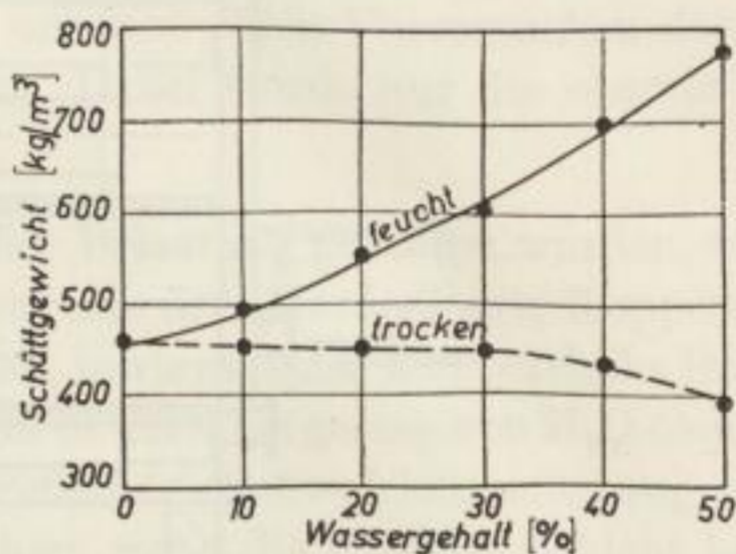


Bild 2. Schüttgewicht des Kopperskokes

Tabelle 3. Schüttgewicht von Kopperskoks in Abhängigkeit vom H_2O -Gehalt

% H_2O	10	20	30	40	50
kg/m ³ feucht	490	547	610	700	780
kg/m ³ trocken	440	435	430	420	395

AUFBAU DER VERSUCHSANLAGE

Das Versuchsgaswerk verfügt in seiner Gasaufbereitung über eine aus vier Türmen bestehende Trockenreinigungsanlage, von der ein Turm für die Versuche verwendet wurde. Im Bild 3 ist der Aufbau dieses Turmes dargestellt.

Der Reiniger hat einen Querschnitt von $1,76 \text{ m}^2$ und ist mit vier Hordenlagen sowie mit Bodenentleerung ausgestattet. Gasein- und Gasausgang sind entgegengesetzt angeordnet. Auf die vierfache Teilung des Gasstromes wurde bei diesen Versuchen verzichtet und eine Änderung so getroffen, daß das in den Reiniger eintretende Gas von unten nach oben die einzelnen Schichten nacheinander durchströmte. Dadurch wurde die unterste Lage nicht mehr mit Gas beaufschlagt, so daß nur die darüberliegenden Lagen mit Kopperskoks beschickt werden konnten.

Durch diese Maßnahme verminderte sich die Belastbarkeit von $180 \text{ Nm}^3/\text{h}$ bei vierfach geteiltem Gasstrom auf $45 \text{ Nm}^3/\text{h}$ bei einfachem Gasstrom, wenn die bei Trockenreinigern übliche Gasgeschwindigkeit von $7 \text{ mm}/\text{sec}$ zugrunde gelegt wird.

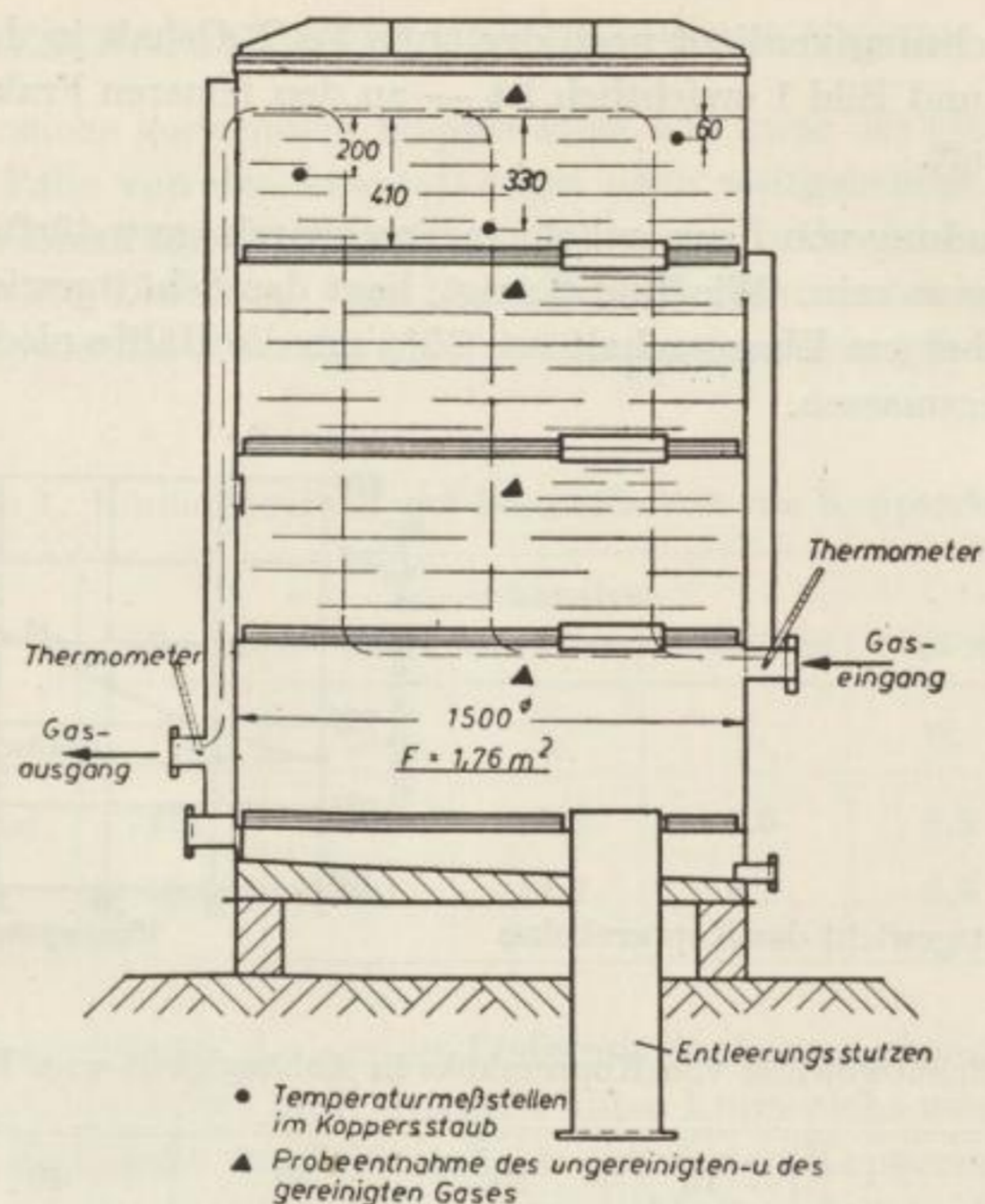


Bild 3. Schnitt durch den Versuchereiniger

Bei der Ausnutzung von nur drei Lagen, die je 400 mm Schütthöhe haben, ergibt sich ein Massevolumen von $2,1 \text{ m}^3$, woraus ein Masse-Gas-Verhältnis von 2 m^3 pro $1000 \text{ m}^3 \cdot 24 \text{ h}$ resultiert. Dagegen wird bei den Eisenoxydmassen ein Verhältnis von 4 bis 6 m^3 pro $1000 \text{ m}^3 \cdot 24 \text{ h}$ für eine einwandfreie Reinigung zugrunde gelegt.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Den Wassergehalt des zu untersuchenden Kopperskokes stellten wir auf 30% ein. Lag der Wassergehalt unter diesem Wert, so wurde die Befeuchtung zweckmäßig mit Ammoniakwasser vorgenommen, um gleich von vornherein den sich günstig auf den Reaktionsablauf auswirkenden Ammoniakgehalt im Kopperskoks zu haben.

Bevor der feinkörnige Kopperskoks auf die Hordenlagen aufgebracht wurde, sind diese mit einer 20—30 mm hohen Schicht von Brechkoks IV überdeckt worden. Dadurch sollte ein Durchfallen des Kopperskokes vermieden werden.

Für die Versuche stand Steinkohlenmischgas des Gaswerkes Leipzig zur Verfügung. Der Schwefelwasserstoff- und Ammoniakgehalt dieses Gases unterlag allerdings betriebsbedingten Schwankungen. Die Mengemessung erfolgte mittels Blende und registrierender Ringwaage.

Der für die Reaktion notwendige Luftsauerstoff wurde am Gaseintritt zugesetzt und mit einem Experimentiergasmesser gemessen.

Der H_2S - und NH_3 -Gehalt ist täglich am Ein- und Ausgang des Reinigers sowie zwischen den einzelnen Schichten ermittelt worden.

Die Untersuchung des mit Schwefel angereicherten Kopperskokes erstreckte sich auf die Bestimmung des Wasser- und Schwefelgehaltes. Von dem durch Extraktion mit CS_2 erhaltenen Schwefel wurde der Reinschwefelgehalt durch Verbrennen nach GROTE-KREKELER ermittelt. Zunächst ist in orientierenden Vorversuchen das Verhalten des Kopperskokes untersucht worden. Dabei wurde nur die oberste Hordenlage mit Kopperskoks beschickt.

An diese Versuche, die mit unterschiedlicher Belastung gefahren wurden, schloß sich noch ein weiterer Versuch an, bei dem auf alle drei Hordenlagen Kopperskoks aufgebracht wurde. Es sollte festgestellt werden, inwieweit der Kopperskoks für eine restlose Entfernung des H_2S geeignet ist, und ob er auch bei geringeren H_2O -Gehalten im Gas anspricht. Um die im Kopperskoks erzielbare Schwefelanreicherung zu ermitteln, war der Versuch erst dann abzubrechen, wenn die unterste Schicht keinen Schwefelwasserstoff mehr adsorbierte.

Versuchsergebnisse

Vorversuche

Bei den geringen Einsatzmengen an Kopperskoks war nicht mit einer restlosen Entfernung des Schwefelwasserstoffes zu rechnen. Die Versuchsdauer betrug 30 bis 35 Tage bei 24stündigem, also ununterbrochenem Betrieb. Die Ergebnisse zweier Vorversuche sind in Tabelle 4 zusammengefaßt worden.

Tabelle 4. Ergebnisse der Vorversuchung

Kopperskoks		Belastung Nm ³ /h	Masse-Gas-Verh. m ³ :1000 m ³	Geschwin- digkeit mm/s	H ₂ S-Gehalt g/100 Nm ³	mittlere Adsorption%
m ³	t					
0,7	0,42	30	1,0	4,7	710	69,5
0,7	0,42	60	0,5	9,5	455	72,8

Die Ergebnisse der Vorversuche bestätigten, daß eine Entfernung von Schwefelwasserstoff mit Kopperskoks grundsätzlich möglich ist. Selbst bei einem sehr niedrigen Masse-Gas-Verhältnis von 1,0 bzw. 0,5 m³/1000 m³ · 24 h und normaler Gasgeschwindigkeit ist im Mittel von 35 Versuchstagen eine als günstig zu bezeichnende Adsorption von 69,5 bzw. 72,8% erzielt worden. Die Tatsache, daß bei höherer Gasgeschwindigkeit die Adsorption sogar ansteigt, kann mit dem niedrigeren H_2S -Gehalt in Zusammenhang gebracht werden. Der Verlauf der H_2S - und NH_3 -Adsorption für einen Vorversuch geht aus Bild 4 hervor.

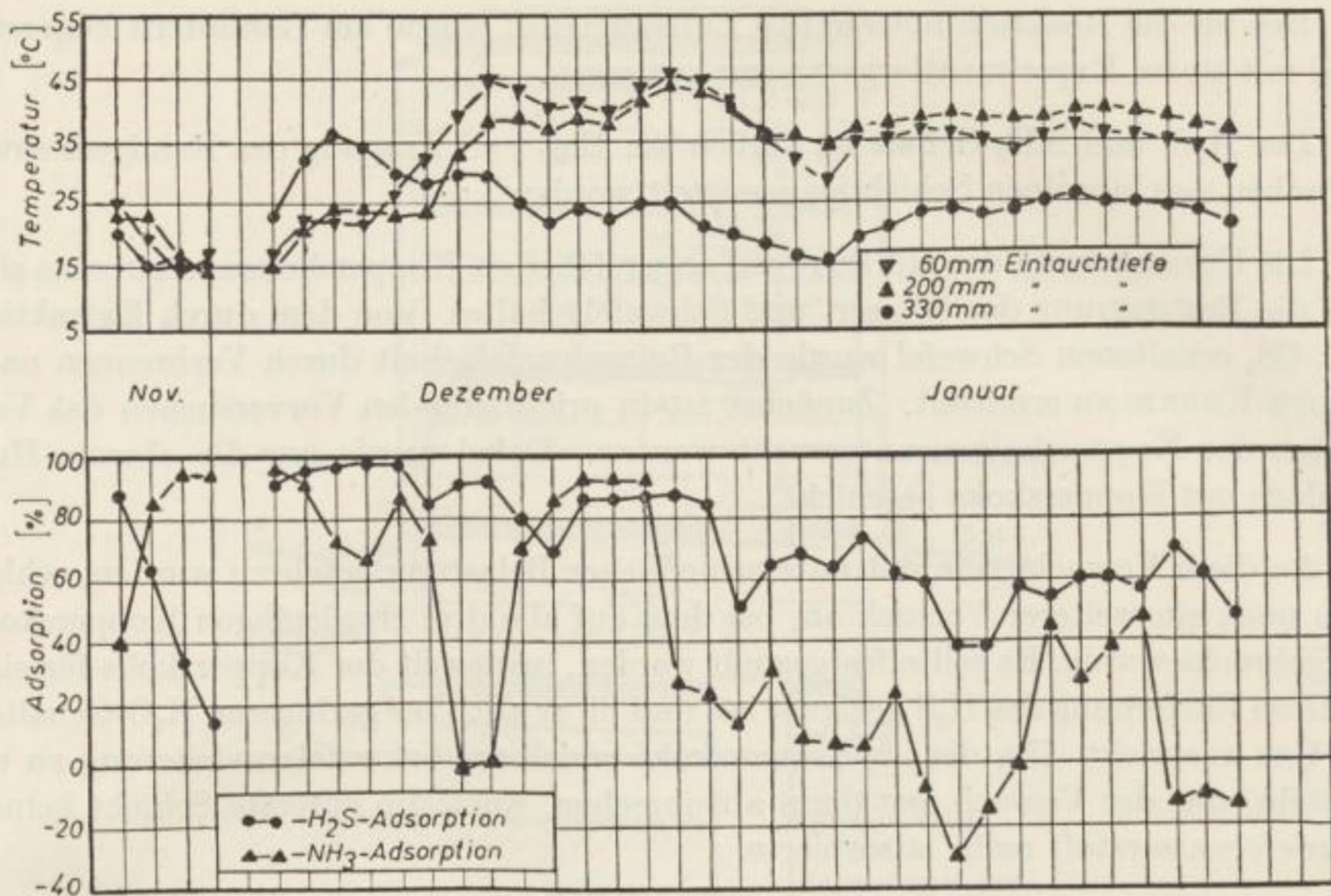


Bild 4. Mittlerer Temperaturverlauf in verschiedenen Schichthöhen und mittlere H_2S - und NH_3 -Adsorption (Vorversuch)

Die anfangs 90% betragende Adsorption nimmt nicht gleichmäßig ab. Die auftretenden Schwankungen sind teilweise vom H_2S -Gehalt des Gases abhängig.

Es ist noch zu bemerken, daß durch die freiwerdende Reaktionswärme die Gasaustrittstemperatur um $15\text{--}20^\circ$ höher lag als beim Eintritt. Die nach 30 Versuchstagen durchgeführte Druckverlustmessung ist in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit in Bild 5 wiedergegeben.

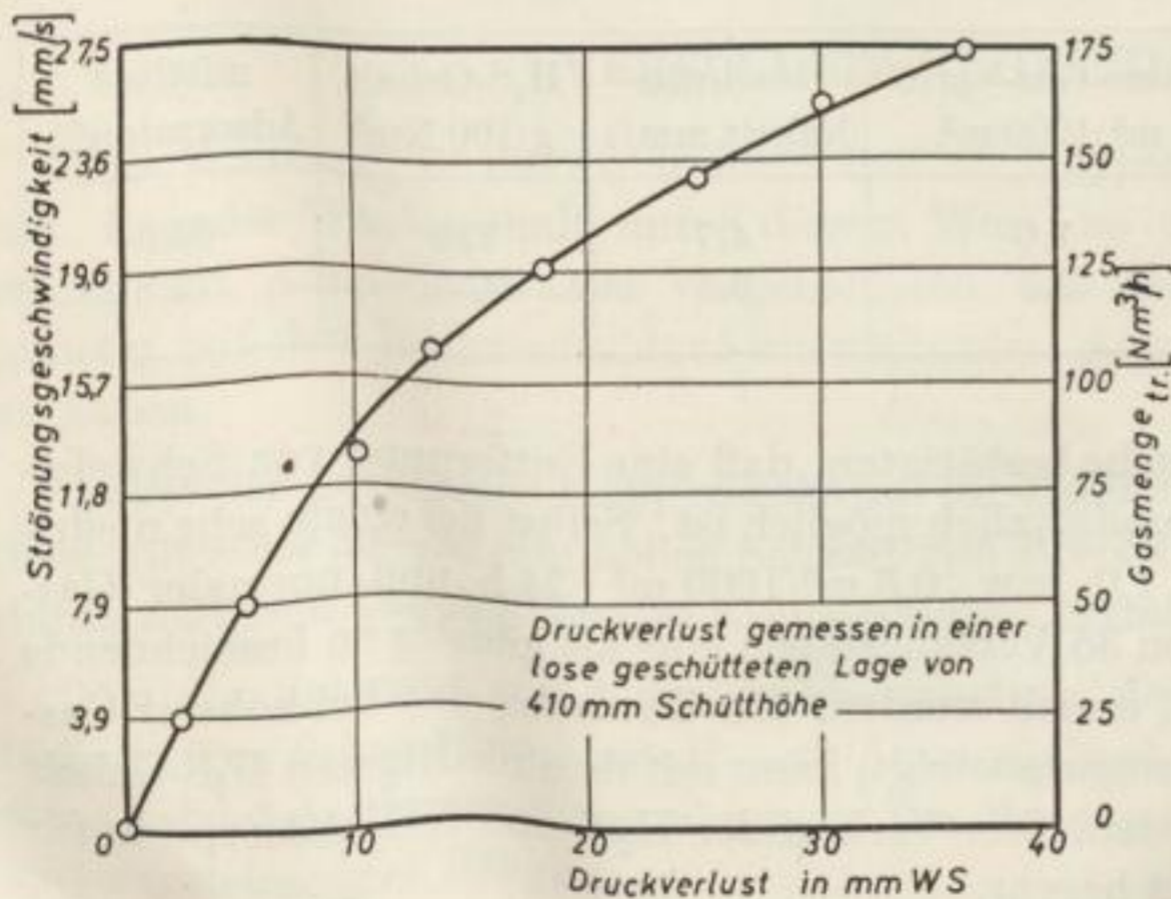


Bild 5. Druckverlust in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit

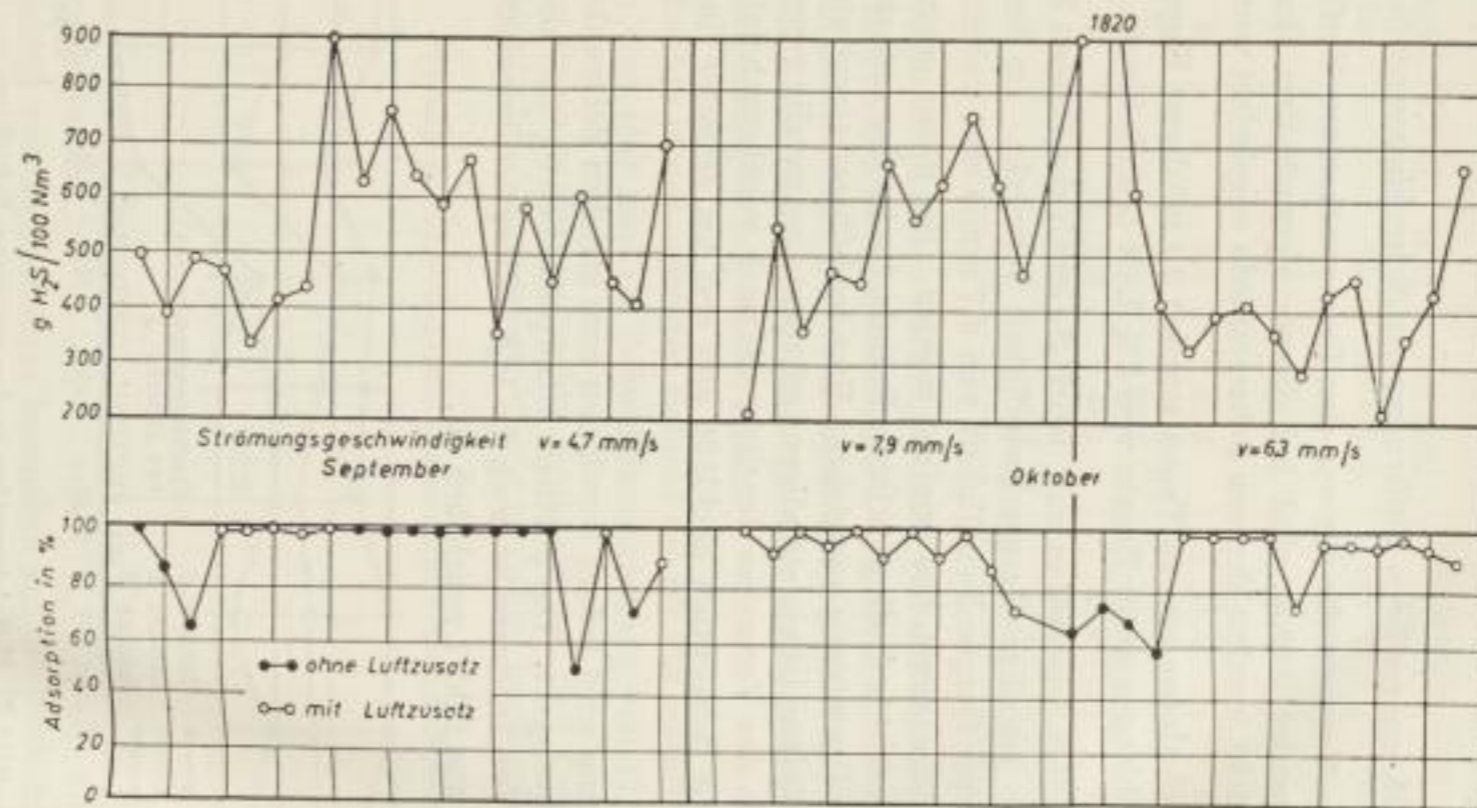


Bild 6. H_2S -Gehalt und H_2S -Adsorption (Hauptversuch)

Daraus ist zu ersehen, daß bei den gebräuchlichen Strömungsgeschwindigkeiten von 5 bis 12 mm/s der Druckverlust mit 5 bis 8 mm WS günstig liegt.

Die Schwefelanreicherung, bezogen auf Trockensubstanz, betrug im Mittel 31,7%, wobei nach den feineren Fraktionen des Kopperskokes eine steigende Tendenz im Schwefelgehalt festgestellt wurde.

Versuch zur restlosen Entfernung des Schwefelwasserstoffes

Während für die Vorversuche der von den Leunawerken zur Verfügung gestellte Kopperskoks verwendet wurde, sind bei diesem Versuch drei Hordenlagen mit Kopperskoks beschickt worden, der von Schwarzheide angeliefert wurde.

Bei einer Versuchsdauer von 45 Tagen wurden 2,1 m³ dieses Kopperskokes mit 47 650 Nm³ Steinkohlengas unter Zusatz von 2% Luft beaufschlagt.

Bild 6 zeigt die H₂S-Adsorption und den H₂S-Gehalt des Gases. Ferner sind der Luftzusatz und die jeweilige Gasgeschwindigkeit vermerkt. Im ersten Versuchsabschnitt ist bei einer Gasgeschwindigkeit von 4,7 mm/s eine nahezu restlose Entfernung des Schwefelwasserstoffes erreicht worden. Bei dieser geringen Belastung war ein Luftzusatz nicht unbedingt erforderlich, da der im Gas enthaltene Sauerstoff für die katalytische Umsetzung ausreichte. Erst bei höheren Geschwindigkeiten und allmählicher Erschöpfung ist ein ständiger Luftzusatz notwendig gewesen. Dies wird besonders am Ende des Versuches deutlich, wo nach vorübergehendem Ausbleiben des Luftzusatzes die Adsorption nachläßt und erst bei erneuter Zugabe von Luft wieder zunimmt.

Diese Erscheinung wird jedoch durch den zum gleichen Zeitpunkt höheren H₂S-Gehalt teilweise überlagert. Die mittlere Adsorption betrug über die gesamte Versuchsdauer 92%. Von Interesse ist noch die H₂S-Adsorption innerhalb der einzelnen Schichten, wie sie aus Bild 7 ersichtlich ist.

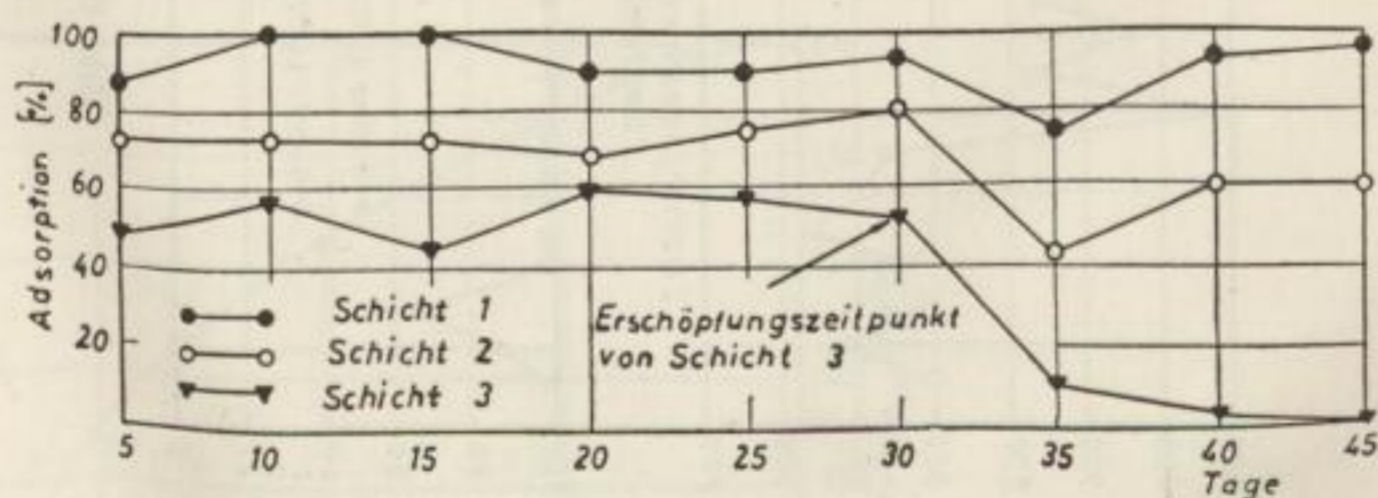


Bild 7. H₂S-Adsorption in den einzelnen Schichten

Bis zum 30. Tage wurde in der untersten Schicht die Hälfte des im Gas enthaltenen Schwefelwasserstoffes adsorbiert. Obwohl vom 35. Tag ab diese Schicht nahezu erschöpft war, konnte mit den beiden übrigen Schichten noch eine zufriedenstellende Adsorption erzielt werden.

Aus den drei Schichten wurden mehrere Proben von dem angereicherten Kopperskoks entnommen und auf Wasser- und Schwefelgehalt untersucht. Über das Untersuchungsergebnis gibt Tabelle 5 Auskunft.

Tabelle 5. Wasser- und Schwefelgehalt der drei Schichten

Probe Nr.	Schicht	H ₂ O %	Schwefel fl. (wf) %	Rohschwefel extr. (wf) %	Reinschwefel extr. (wf) %
2	3	6,5	17,5	16,6	15,5
3	3	5,0	16,3	14,2	13,7
4	2	2,0	22,5	21,2	20,6
5	2	1,0	34,1	34,1	31,8
6	2	3,0	37,1	38,1	37,1
7	1	2,5	44,1	41,4	40,1
8	1	6,0	40,0	38,0	35,8
9	1	8,0	46,4	48,5	46,6

Der Schwefelgehalt nimmt erwartungsgemäß von der Schicht 1 nach der mit geringeren H₂S-Konzentrationen beaufschlagten Schicht 3 ab. Die innerhalb der einzelnen Schichten auftretenden Schwankungen lassen darauf schließen, daß entweder der Kopperskoks nicht gleichmäßig aktiv ist oder sich durch die körnige Struktur bevorzugte Gasströmungen ausgebildet haben.

Immerhin konnte in der untersten Schicht die bis zur restlosen Erschöpfung betrieben worden war, eine mittlere Schwefelanreicherung von 42% erreicht werden.

Die bei den Vorversuchen gemachte Beobachtung, daß der Schwefelgehalt zu den feineren Kornfraktionen ansteigt, wurde auch hier bestätigt.

Tabelle 6. Schwefelgehalt der einzelnen Kornfraktionen

Korngröße mm	>5	5—3	3—2	2—1	1—0,5	<0,5
Reinschwefel %	27,2	30,8	32,2	33,1	37,8	44,2

Wie aus der Tabelle 6 hervorgeht, beträgt die Differenz im Schwefelgehalt zwischen den Kornfraktionen >5 und <0,5 mm 17%. Daraus wäre zu folgern, daß bei der Verwendung von Kopperskoks besonders auf die feinkörnigen Anteile Wert zu legen ist, so weit der dabei evtl. auftretende höhere Druckverlust das normale Maß nicht überschreitet.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß in dem Kopperskoks auch Harze niedergeschlagen werden. Die adsorptive Wirkung des Kopperskokes für Benzolkohlenwasserstoffe hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Benzolerzeugung, da schon

nach kurzer Betriebsdauer eine Sättigung eintritt. Es ist anzunehmen, daß die Kohlenwasserstoffe durch den sich abscheidenden Schwefel verdrängt werden. In dem angereicherten Kopperskoks konnten nur 2,5% Kohlenwasserstoffe ermittelt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchungen haben ergeben, daß sich Kopperskoks für die H_2S -Entfernung aus Steinkohlenmischgas grundsätzlich eignet. In einem Versuchsaufreiniger konnte selbst bei ungünstigem Masse-Gas-Verhältnis eine zufriedenstellende Adsorption erzielt werden.

Dabei ist die Anwesenheit von 0,5—1,0% Sauerstoff im Gas unbedingt erforderlich und ein NH_3 -Gehalt von mindestens 1 bis 2 g/100 Nm³ vorteilhaft. Die Schwefelanreicherung bei völliger Erschöpfung des Kopperskokes betrug 42%. Eine Absiebung erscheint nicht als zweckmäßig, da sich die feineren Fraktionen stärker mit Schwefel anreichern.

Für den praktischen Betrieb ist zu beachten, daß das Schüttgewicht des Kopperskokes niedriger liegt als das der gebräuchlichen Reinigungsmassen. Die vorliegenden Ergebnisse lassen die Schlußfolgerung zu, daß Kopperskoks das gleiche Volumen Eisenoxymasse ohne Verminderung der Reinigerkapazität ersetzen wird.

Literatur

- [1] BRÜCKNER: Handbuch der Gasindustrie. Bd. 3. München 1938.
- [2] BRATZLER, K.: Adsorption von Gasen und Dämpfen in Laboratorium und Technik. Techn. Fortsch. Berichte Bd 49.
- [3] SPICHAL, W.: Beitrag zur Entschwefelung von Synthesewassergas mittels Aktivkohle. GWF 94 (1953) H. 23.
- [4] DRP 296466 (Behrens).
- [5] DRP 701758 (IG Farbenindustrie AG).

Diskussion

Prof. Dr.-Ing. GRUSON, Freiberg:

Die Arbeiten wurden an verschiedenen Stellen unter der ständigen Beratung im Arbeitskreis in den letzten Jahren durchgeführt, nachdem die Anregung aus Schwarzheide und aus Premnitz zu uns kam. Wir können heute sagen, daß der Kopperskoks praktisch für alle Gasarten unter verschiedenen Bedingungen einzusetzen ist. Ich glaube, wir haben damit keinen unbedeutenden Beitrag zur Lösung des Masseproblems geleistet, und zwar mit den Hilfsmitteln, die wir derzeit zur Verfügung haben. Die Fragen nach der Verwendung des geschwefelten Kopperskokes, der sich nach allen Mitteilungen nicht selbst entzündet, sind noch nicht endgültig geklärt, sofern wir nicht auf das F-Kohleverfahren zurückgreifen und den geschwefelten Kopperskoks direkt extrahieren.

Dr. SEEGER, Leuna:

Ich möchte in Ergänzung der beschriebenen Versuche in den einzelnen Betrieben die Versuche schildern, die wir in Leuna durchgeführt haben.

Die Verhältnisse in Leuna sind anders als in den Werken, die Massenreinigung haben. Wir verfügen über eine hohe Geschwindigkeit, und zwar von durchweg 7,8 cm im Durchschnitt, und besitzen Absorber, die nicht hintereinandergeschaltet sind, die also jeder für sich arbeiten bei einer Schütthöhe oder Füllhöhe von 1 m. Zunächst führten wir einige Versuche im Laboratorium durch, dann im kleineren Maßstab im Betrieb und schließlich sind wir, und das halten wir immer für richtiger, auf eine technische Dimension übergegangen. Wir haben zwei Absorber aufgestellt mit einer Grundfläche von 2 m = 1600 mm Durchmesser und einer Schütthöhe von 1 m. Diese wurden gleichmäßig mit dem gleichen Betriebsgas, Synthesegas mit 4—5 g im Durchschnitt in Ausnahmefällen 6 g, betrieben, und studierten nun Periode für Periode. Und zwar handelt es sich bei uns hauptsächlich um die Frage, zu prüfen, ob man ohne weiteres eine Apparatur, die mit F-Kohle, also mit unserer in Leuna hergestellten Flammenkohle, gut arbeitet, ohne weiteres umstellen kann. Man entleert die Absorber einfach und füllt Koppers-Feinkoks ein, d. h. nichtaktivierten Koppers-Feinkoks, sogenannten A-Koks. Ferner handelt es sich darum, zu prüfen, ob diese Koppers-Feinkoksabsorber die immerhin robuste Beanspruchung von Extraktionen und nachfolgendem Ausdämpfen aushalten. Unsere Aktivkohleabsorber haben bekanntlich eine sehr lange Lebensdauer. Die Aktivkohle, die wir aus Schwelkoks durch Behandlung bei 700 bis 800° C im Wirbelschichtofen herstellen, arbeitet manchmal zwei bis drei Jahre lang, ohne daß die Kohle ausgewechselt werden mußte. Wir haben immerhin einzelne Absorber, die diese Zeit laufen, obwohl sie dauernd dem erwähnten Arbeitsvorgang, also Extraktion und Behandlung mit Dampf, unterworfen sind. Ich komme jetzt auf die Vergleichsversuche Koppers-Feinkoks und F-Kohle zurück.

Wir hatten zunächst den Koppers-Feinkoks im Anlieferungszustand eingefüllt. Das hat sich nicht bewährt. Nach kurzer Zeit stieg der Widerstand sehr hoch an. Wir bauten den Koks aus und trockneten ihn. Es wird wohl in allen Fällen zweckmäßig sein, daß man ihn trocknet, und dann aus dem körnigen Gemisch die optimale Körnung, die sich am besten bewährt hat, von 1 bis 2 und 2 bis 4 mm aussiebt. Es ergaben sich dann hinsichtlich des Widerstandes keine Schwierigkeiten mehr.

Bei der Entschwefelung führen wir 10 Perioden mit der beschriebenen Apparatur und hatten bei der F-Kohle acht bis neun Tage — das ist unsere übliche Zeit — eine Entschwefelung bis unter 1 mg, und dann kommt bei den Absorbern immer ein schneller H_2S -Durchbruch. Man läßt ihn noch den neunten und zehnten Tag laufen. Die Hauptsache ist die Überwachung des zentralen Reinheitsgrades. Bei dem Koppers-Feinkoks ergab sich folgendes: Während die F-Kohle nach der Extraktion beim Wiederauffahren nach drei bis vier Stunden normal reinigte, nämlich unter 1 mg, lieferte der Koppers-Feinkoks nach der jeweiligen Regenerationsperiode, wir haben das zehnmal ausprobieren können, einen sehr schlechten Wert, 100 bis 300 mg, ungefähr drei bis vier Tage anhielt. Wir erklärten uns das damit, daß vielleicht das Porenvolumen oder das Porengerüst des Koppers-Feinkoks ein anderes ist als das der F-Kohle. Vielleicht sind noch feinste Verästelungen vorhanden, aus denen sich dieses Schwefelammon schwer entfernen läßt. Wir wandten dann beim Ausblasen mit Dampf die dreifache ja vierfache Menge an, als es beim Betrieb mit normaler F-Kohle üblich ist, aber es gelang uns nicht, nach Beendigung der Regeneration beim Koppers-Koks die gleichen Verhältnisse zu bekommen wie bei der F-Kohle. Wir stellten auch fest, daß diese quantitative Ultrareinigung unter 1 mg, die wir haben wollen, nur drei bis vier Tage anhielt im Gegensatz zum F-Kohle-Absorber, bei dem sie acht bis neun Tage währte. Das war die Versuchsreihe mit 7,8 cm Geschwindigkeit und einer Verweilzeit von 15 Sekunden. Wir können nicht ohne weiteres das F-Kohle-Verfahren durch das Verfahren mit Koppers-Koks ersetzen. Hinsichtlich der Schwefelbeladung ist zu sagen, daß wir die gleichen Werte gefunden haben, wie sie heute des öfteren in Bildern gezeigt wurden, und zwar bis zu 50% bei F-Kohle 100%. Diese Beladungen beziehen sich auf einen Endwert von 100 mg S/m^3 .

7*

Jedes Werk hat seine besonderen Prüfmethode. Wenn wir eine Kohle prüfen, haben wir unsere betriebsmäßige kleinere und größere Apparatur und verwenden Gas mit gleichem Schwefelgehalt, mit dem gleichen Gehalt an Ammoniak und Sauerstoff oder Wind und Feuchtigkeit. Bei 100 mg S/m³ wird dann abgebrochen und die Schwefelbeladung bestimmt.

In der zweiten Versuchsreihe wendeten wir eine geringere Geschwindigkeit an, nämlich 2¹/₂ cm Geschwindigkeit bei einer Verweilzeit von 45 sec, und führten sechs Perioden durch mit einer Laufzeit von 20 bis 24 Tagen beim Koppers-Feinkoks bis zum S-Durchbruch bei 100 mg, während die F-Kohle entsprechend länger lief, und zwar 39 bis 40 Tage. Die Schwefelbeladung betrug bei der F-Kohle 100%, während beim Koppers-Feinkoks im Durchschnitt 38% erreicht wurden. Bei der ersten Periode wurden 47% und bei der letzten 25% erreicht. Wir stellten fest, daß diese Beladungen von Periode zu Periode immer weiter zurückgingen. Auf Grund der Erfahrungen bei den Versuchen mit Koppers-Feinkoks nach unserem Verfahren würde ich nicht vorschlagen, den Schwefel aus dem Koppers-Feinkoks zu extrahieren. Das erscheint mir schwieriger und brächte wahrscheinlich eine ganze Reihe Nachteile mit sich.

Wir haben noch einen zweiten Versuch begonnen, der ungefähr der Arbeitsweise der Massenreinigung entspricht, und zwar werden zwei Absorber mit Koppers-Feinkoks gefüllt und hintereinandergeschaltet; leider ist der Versuch z. Z. durch betriebliche Umstellung unterbrochen, aber es ist unser Arbeitsziel, den zweiten Versuch fortzuführen.

Dipl.-Chem. STANNARIUS, Böhlen:

In seinen Ausführungen über die Versuche in Schwarzheide erwähnte Herr Dr. KLEIN, daß der Feinstaubanteil im Kopperskoks eine hohe Aktivität zeigt und deshalb besonders zur Gasentschwefelung geeignet ist. Wie Herr Ing. STRELLER in seinem Vortrag nachwies, zeigen die in Böhlen mit ungesiebttem Kopperskoks durchgeführten Versuche ein gleiches Ergebnis.

Um die Verteilung der Schwefelbeladung auf die verschiedenen Korngrößen kennenzulernen, wurde, wie aus den Ausführungen Herrn Dr. KLEIN hervorgeht, der beladene Kopperskoks in Schwarzheide einer Siebung unterworfen. Es ergab sich bei der Korngröße 0—1 mm \varnothing eine Schwefelbeladung von ca. 120% und bei der Körnung 1—2 mm \varnothing eine solche von ca. 85%. Diese große Differenz entspricht unserer Ansicht nach nicht den realen Verhältnissen. Da die Schwefelanreicherung in den äußeren Schichten der Koks Körner zweifellos am höchsten ist, tritt durch mechanischen Abrieb eine Verfälschung des Ergebnisses ein. Aus diesem Grunde verzichteten wir in Böhlen auf eine derartige Siebung des Kopperskokes. Ein sicheres Ergebnis würde man erhalten, wenn der Koks vor dem Beladen gesiebt wird und die einzelnen Korngrößen unter gleichen Bedingungen zur Entschwefelung eingesetzt werden.

Herr Ing. BAUER vertrat in seinem Vortrag die Ansicht, daß der Zusatz von Ammoniak zum zu entschwefelnden Gas unerlässlich sei. Dazu ist zu bemerken, daß wir in Böhlen sämtliche Versuche ohne NH₃-Zusatz durchführten und recht gute Ergebnisse erzielten.

Prof. Dr.-Ing. GRUSON, Freiberg:

Mir scheint eine Frage noch grundsätzlicher Klärung zu bedürfen, und zwar die der Sauerstoffzugabe. Wir haben beim Winklerwassergas keinen Sauerstoff.

Zwischenruf: 0,3% Sauerstoff.

Das entspricht 1% Luftzusatz und deckt sich mit dem Leipziger Ergebnis, daß eben eine katalytische Oxydation am Kopperskoks eintritt. Wie ist das in Schwarzheide?

Zwischenruf: wir haben 0,3% Sauerstoff.

Es ist also in jedem Falle eine katalytische Oxydation. Nach dem Zahlenmaterial von Dr. SCHMIDT hatten wir zunächst angenommen, daß unter Umständen auch der Eisenoxydgehalt der Asche bzw. der Eisengehalt des Kopperskoks beteiligt sein könnte.

Dr. BANKOWSKI, Leuna:

Ich glaube, daß die heutigen Vorträge bewiesen haben, daß der Kopperskoks prinzipiell zur Entschwefelung eingesetzt werden kann. Aber ich glaube, daß die Konzeption, die dieser ganzen Annahme zugrunde liegt, falsch ist, daß wir es uns nämlich nicht leisten können, den beladenen Kopperskoks wegzuworfen. Es sind nun eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, was damit geschehen soll. Das Lohnendste war ja, diesen beladenen Kopperskoks in Wirbelschichtverfahren auf Schwefelkohlenstoff zu verarbeiten. Es dürfte jedoch nur möglich sein, etwa 10% der Menge auf diese Weise unterzubringen, wenn die ganze DDR sich auf Kopperskoks umstellt. Was aber macht man mit den übrigen 90%? Ausdestillieren mit heißem Stickstoff ist prinzipiell möglich, verschlingt aber wegen der schlechten K-Werte beim Arbeiten mit Gasen ein ungeheures Kapital für die notwendigen Wärmeaustauscher. Beim Ausdämpfen setzt sich der Schwefeldampf mit dem Wasserdampf ins Gleichgewicht zu H_2S und SO_2 . Das Gleichgewicht liegt bei dieser Temperatur zu etwa 9% auf der Seite von H_2S und SO_2 . Diese 9% sind absolut nicht viel, weil der Schwefeldampfdruck bei diesen Temperaturen ja sehr gering ist. Aber die entstehenden Mengen genügen, um starke Korrosion in den Kondensationsgefäßen hervorzurufen; man muß deshalb mit verbleiten Gefäßen arbeiten, was bekanntlich sehr unangenehm ist. Die Extraktion mit Ammonsulfid sieht nach den Versuchen von Herrn Dr. SEEGER auch nicht sehr günstig aus. Ich glaube deshalb, daß der Einsatz von Kopperskoks nur eine Notmaßnahme ist, bis wieder gute Massen in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Wenn auch der ausgebrauchte Koks zunächst nicht brennt, so müßte man ihn doch beim Fahren auf Halde vergraben, damit er nicht durch Funkenflug oder eine ähnliche Ursache in Brand geraten kann.

Ing. STRELLER, Böhlen:

Ich möchte zu den Ausführungen der Herren Dr. BANKOWSKI und Dr. SEEGER Stellung nehmen.

Es ist bei den in Böhlen durchgeführten Versuchen niemals daran gedacht worden, den Kopperskoks als Ersatz für F-Kohle einzusetzen. Folglich auch nie daran gedacht worden — auch in Böhlen nicht, — den Kopperskoks zu extrahieren. Bevor wir uns ernsthaft mit den Versuchen beschäftigten, habe ich im VEB Schwefelsäure- und Ätznatronwerk Nünchritz angefragt, ob die Möglichkeit bestünde, mit schwefelangereicherten Koppers-Feinkoks wie Lautamasse zur Schwefelsäureerzeugung einzusetzen.

Sowohl der zuständige Betriebsleiter der Schwefelsäurefabrik wie auch der Werkleiter selbst haben mir damals zugesichert, daß der Anfall an beladenem Koppers-Feinkoks weniger als 2% der Gesamtmenge der in Nünchritz eingesetzten Kiese beträgt. Wenn man den Koks diesen Kiesen zuschlägt, wird es wahrscheinlich möglich sein, den im Koks enthaltenen Schwefel wirtschaftlich zu verarbeiten.

Von Herrn Dr. BANKOWSKI wurde angedeutet, daß auch Versuche im Gange waren, den Feinkoks zur Schwefelkohlenstoff-Erzeugung einzusetzen. Die im VEB Zellwoll- und Zellstoffwerk Wittenberge bereits früher angelaufenen Versuche mußten vorerst eingestellt werden. Es wäre wichtig, die Versuche dort oder an anderer Stelle wieder aufzunehmen.

Zum Schluß möchte ich noch einmal auf das Abrösten des Kokes zurückkommen. Ich bin der Meinung, daß, wenn bisher die Möglichkeit bestanden hat, Lautamasse abzurösten, in Zukunft auch die Möglichkeit bestehen sollte, Kopperskoks an den die gleiche Schwefelmenge gebunden ist, abzurösten. Bei meinen Verhandlungen im Schwefelsäure- und Ätznatronwerk Nünchritz wurde mir gesagt, daß es früher vorkam, daß man Kiesen, die keine ausreichende Wärme-

tönung brachten, Koks zuschlagen mußte. Aus diesem Grunde halte ich es für möglich, daß man den mit Schwefel beladenen Koppers-Feinkoks in den Schwefelsäurefabriken vielleicht auch in den Papierfabriken, die ihre eigene Schwefelsäure erzeugen, zum Einsatz bringen kann.

Prof. Dr.-Ing. GRUSON, Freiberg:

Ich danke Herrn STRELLER für seine Ausführungen. Ich bin allerdings nicht ganz seiner Meinung. In Papierfabriken, die auf Kalziumbisulfit hinarbeiten, wird die Kohlensäure stören. Aber das ist eine Frage, die noch der Klärung bedarf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Kopperskoks unter allen Bedingungen, unter denen er untersucht wurde, sich bewährt hat und damit seinem Einsatz in der Technik nichts mehr im Wege steht.

Endgültig zu klären wird noch die Frage der Verwendung des schwefelbeladenen Kokses sein, für die aber bereits reale Aussichten bestehen. Nachdem nun die eigentliche Forschungsarbeit auf diesem Gebiet abgeschlossen zu sein scheint, ist den einführenden Werken viel Erfolg für die kommende Arbeit zu wünschen.

FREIBERGER FORSCHUNGSSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

Reihe A Bergbau, Aufbereitung und Verwertung bergbaulicher Rohstoffe

A 48 Brennstofftechnische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik

I. Wissenschaftliche Tagung, 3.—4. November 1955 in Leipzig

Format 17 × 24 cm — 160 Seiten — 67 Bilder — 4 Tabellen — DM 12,50

Erschienen Juli 1956

BILKENROTH: Über den Einfluß einiger naturgebundener Bestandteile der Rohbraunkohle auf die Qualität ihrer Veredlungsprodukte — RADEMACHER: Entwicklung der Verfahrenstechnik der Braunkohlenbriketterzeugung unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung von Einsatzbriketts für die Braunkohlenkokereien — RAMMLER/BILKENROTH: Aufgaben der Braunkohlenveredlung — BECHER: Aufgaben der Energiewirtschaft auf dem Gebiete der Gasanwendung — STIMMEL: Einsatz fester und gasförmiger Brennstoffe für die Energieerzeugung.

A 49 Brennstofftechnische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik

I. Brikettiertechnisches Kolloquium, 25.—26. November 1955 in Freiberg

Format 17 × 24 cm — 172 Seiten — 87 Bilder — 21 Tabellen — DM 12,50

Erschienen Juli 1956

RADEMACHER: Einige Studien zur Frage der Arbeitsproduktivität und der Betriebskosten in Braunkohlenbrikettfabriken — RAMMLER/BAUNACK: Faktoren der Rolligkeit der Braunkohle und ihr Einfluß auf die Trocknerfüllung — MAYER: Betriebssicherheit und Entstaubungsanlagen in den Brikettfabriken, von der Praxis aus gesehen — RAMMLER/GLÖCKNER: Untersuchungen an Kühltrommeln in Brikettfabriken — RAMMLER/BAUNACK: Fragen der Brikettbildung auf Grund von Untersuchungen mit der hydraulischen Presse — RIESCHEL: Untersuchungen an Betriebspresen zur Feinkornbrikettierung.

A 51 Brennstofftechnische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik

Kolloquium Chemie der Kohle, 23.—24. März 1956 in Freiberg

Format 17 × 24 cm — 128 Seiten — 44 Bilder — 31 Tabellen — DM 10,50

Erschienen Oktober 1956

KAUFMANN: Die Oktanzahl von Vergaserkraftstoffen und Wege zu deren Verbesserung — SCHÄFER: Beiträge zur Kenntnis des Steinkohlenteerpeches — CHRIST: Phenole im Trinkwasser und ihre Beseitigung — BEMMANN: Über die Entölung von Phenosolvanextrakten — DIERICHS/PREU: Kritische Betrachtungen zum Cumolverfahren.

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

Reihe A Bergbau, Aufbereitung und Verwertung bergbaulicher Rohstoffe

A 67 Brennstofftechnische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik

Arbeitsausschuß Brikettierung, Sitzung am 29. Juni 1956 in Leipzig

Format 17 × 24 cm — 44 Seiten — 11 Bilder — 5 Tabellen — DM 4,60
Erschienen Juni 1957

HOLLWEG: Die Arbeitsproduktivität der Brikettfabriken des Reviers Halle im Jahre 1955 —
HERRMANN: Zur Entwicklung der spezifischen Kennziffern in unseren Brikettfabriken.

A 68 Brennstofftechnische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik

Kolloquium Feste Brennstoffe, 30.—31. August 1956 in Dresden

Format 17 × 24 cm — 148 Seiten — 119 Bilder — 9 Tabellen — DM 12,—
Erschienen Oktober 1957

BOIE: Neuere Erkenntnisse bei der Gestaltung von Feuerräumen — SCHÄDLICH: Ergebnisse von
Untersuchungen an Versuchszyklonfeuerungen — LANGHEINRICH: Fliehkraftentstauber für
Feuerungsanlagen — DOBREFF: Untersuchungen des Zerkleinerungsvorganges in pneumatischen
Prallmühlen — TREU: Entwicklungsstand des Ventilator-Kohlenstaubmühlenbaues in der Deut-
schen Demokratischen Republik — SCHOEL: Die Schwingfeuerung und die bisherigen Ergebnisse
ihrer Entwicklung.

A 69 Brennstofftechnische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik

Kolloquium Gaserzeugung, 8. November 1956 in Leipzig

Format 17 × 24 cm — 72 Seiten — 47 Bilder — 5 Tabellen — DM 8,—
Erschienen Dezember 1957

v. PORTATIUS: Neuere Entwicklung der Vergasungstechnik nach Winkler — GRÜNERT: Gleich-
gewichte und Bilanzen der Brennstoffvergasung, Theorie und Anwendung — BANKOWSKI: heuti-
ger Stand der nassen Gasentschwefelung — GRUSON: Zur Erzeugung von metallurgischem Stein-
kohlenkoks.

A K A D E M I E - V E R L A G . B E R L I N

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

Reihe A Bergbau, Aufbereitung und Verwertung bergbaulicher Rohstoffe

A 70 Brennstofftechnische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik

Kolloquium Gasanwendung, 14. November 1956 in Leipzig

Format 17 × 24 cm — 62 Seiten — 7 Bilder — 1 Tabelle — DM 6,—
Erschienen Oktober 1957

BECHER: Technologie industrieller und gewerblicher Produktionsprozesse — KIESEL: Die Lage der Gasversorgung — SCHICHT: Gasfach und Infrarottechnik — HOFMANN: Industrieofen-Systematik — OECHELHAEUSER: Begriffsbestimmung im Gasfach.

A 76 Brennstofftechnische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik

Kolloquium Einsatz von Heiz- und Brennölen in der Deutschen Demokratischen Republik am 28. Februar 1957 in Dresden

Format 17 × 24 cm — 112 Seiten — 77 Bilder — 20 Tabellen — DM 10,—
Erschienen Februar 1958

HEYDE: Die Entwicklung des Heizölverbrauchs in der Welt — RIEDEL: Über die Stellung der Heizöle im zukünftigen Energiehaushalt und die technologischen Möglichkeiten der Heizölbereitstellung — OEHMICHEN: Verwendung von Schwerölen in Brennkammern — STIMMEL: Zur Frage der Ölfeuerung für Dampfkessel — SCHÖNFELDER: Stadtgaserzeugung aus flüssigen Brennstoffen.

A 80 Brennstofftechnische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik

Kolloquium Chemie der Kohle, 12. bis 13. April 1957 in Freiberg

Format 17 × 24 cm — 160 Seiten — 79 Bilder — 62 Tabellen — DM 15,—
Erschienen Januar 1958

DIERICH/HEINICHEN: Die Eigenschaften eines bei der Druckextraktion einer Braunkohle entstandenen Peches — BIRTHLER: Der Einsatz eines Platin-Tonerde-Katalysators in der DHD-Anlage — GÜNTHER: Einfluß verschiedener Vorbehandlungen auf die Aktivität eines Oxyd-Sulfid-Mischkatalysators (Auszug) — TANNENBERGER: Erfahrungen und analytische Probleme beim Einsatz von Lauchhammer-Teer in der Hochdruckhydrierung — PIRSCHER: Über die Weiterverarbeitung der Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese — LISSNER/GÖBEL: Untersuchungen zur Charakteristik von Braunkohlen, insbesondere von Schwelkohlen — HULTSCHIG: Über die Chromatographie von Gasen und leichten Kohlenwasserstoffen — KRAFT: Über Harnstoff-Adduktion an definierten Kohlenwasserstoffen — SCHÄFER: Die chemische Struktur der Steinkohle.

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

A 78

GASANWENDUNG

GEORG HOFMANN

Brennerfeuerungen für Industrieöfen

Format 17 × 24 cm — 72 Seiten — 31 Bilder — 2 Tabellen — DM 5,50

Erschienen April 1957

Im modernen Industrieofenbau werden die Brennerfeuerungen immer mehr an Bedeutung gewinnen. Unter Brennerfeuerungen werden solche Feuerungen verstanden, die mit einem Brenner ausgerüstet sind, bei denen also — im Gegensatz zu den Rostfeuerungen — Brennstoff und Luft in der Schwebe verbrennen. Brennerfeuerungen werden angewendet für feste, staubförmige, flüssige und gasförmige Brennstoffe. Trotz der verschiedenen physikalischen Beschaffenheit der genannten Brennstoffarten zeigen die Brennerfeuerungen der Form und dem Wesen nach große Ähnlichkeit. Da es an einer zusammenfassenden Darstellung der miteinander vergleichbaren Brennerfeuerungen fehlt, ist der Versuch gemacht worden, sie Kohlenstaub-, Öl- und Gasfeuerungen gegenüberstellend zu betrachten. Unter den Brennerfeuerungen werden die Gasfeuerungen in Zukunft die größte Bedeutung haben.

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N