

Institut für Bergbauwissenschaften
Bergbauakademie Freiberg/Sa.
Ungültig

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

A 292

ANGEWANDTE NATURWISSENSCHAFTEN

RICHARD SCHRADER UND MITARBEITER

**Ein neues Verfahren
zur Herstellung von Gasreinigungsmasse
aus Eisenoxiden durch mechanische Aktivierung**



VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE

FFH
A 292
d

1964

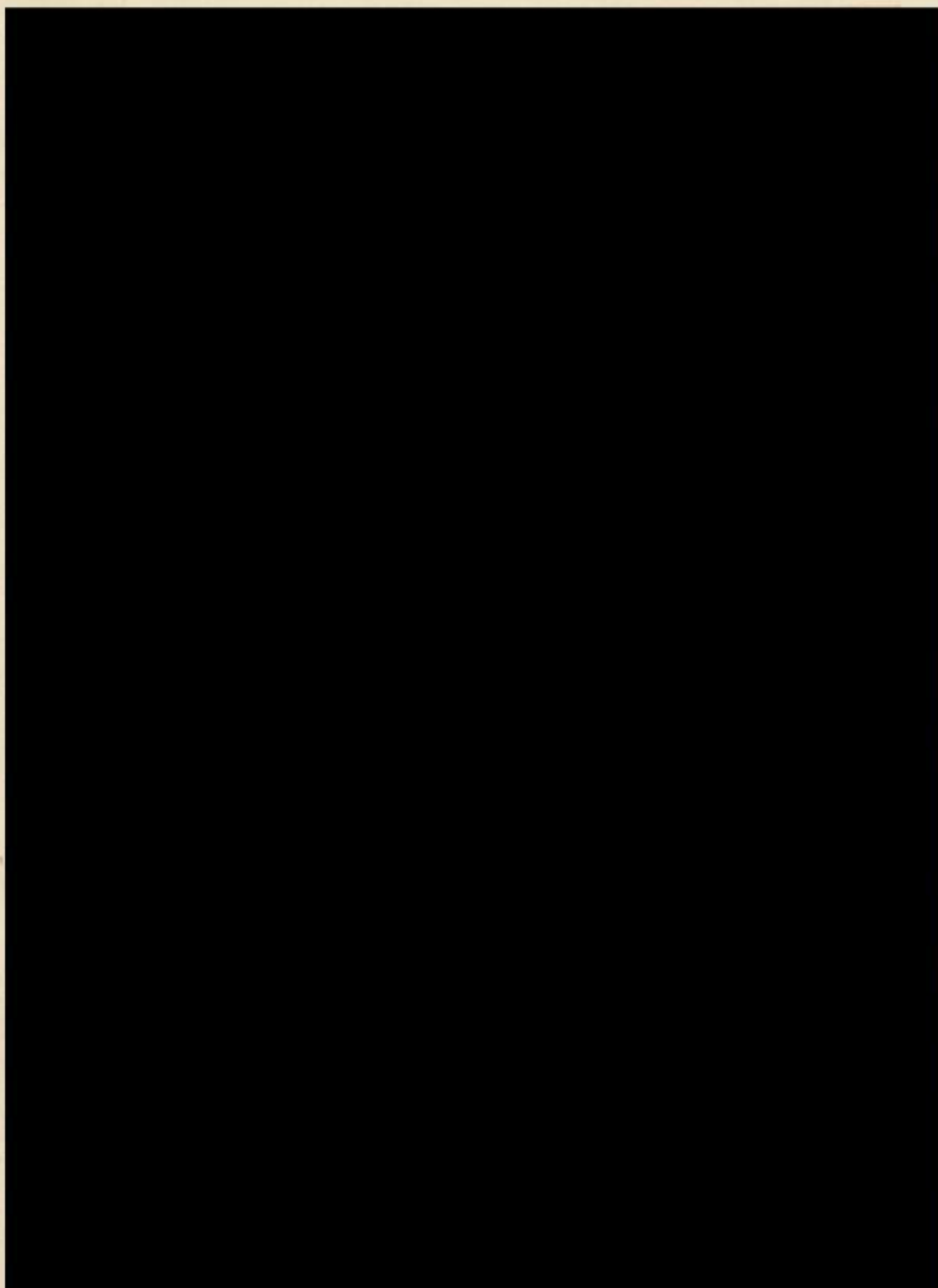


FREIBERGER FORSCI
A 292

TU BERGAKADEMIE FREIBERG



XV XVI 1142 . A292D



STADT-UND-LAND-ANWANDUNG
1874

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

A 292

ANGEWANDTE NATURWISSENSCHAFTEN

**Ein neues Verfahren
zur Herstellung von Gasreinigungsmasse
aus Eisenoxiden durch mechanische Aktivierung**

Von

RICHARD SCHRADER UND MITARBEITERN



VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie - Leipzig

Freib. Forsch.-H.	A 292	S. 1-138	59 Bilder	42 Tabellen	Leipzig, Februar 1964
-------------------	-------	----------	-----------	-------------	-----------------------

INHALT

RICHARD SCHRADER und GOTTFRIED TETZNER Die mechanische Aktivierung	5
RICHARD SCHRADER und HUBERT HENNEK Die Schwingmühle als mechanisches Aktivierungsaggregat und die modifizierte Methode Hofsäss	15
RICHARD SCHRADER und GOTTFRIED TETZNER Magnetit als Gasreinigungsmasse	21
RICHARD SCHRADER, HUBERT HENNEK, SIEGFRIED SEIFERT und DIETER PETZOLD Die Aktivierung von Kiesabbrand zur Absorption von Schwefelwasserstoff . .	57
RICHARD SCHRADER und HANS-GEORG SCHMIDT Der Einsatz von aktiviertem Kiesabbrand als Gasreinigungsmasse	75
RICHARD SCHRADER, KURT REINHARD, GERHARD OBERLÄNDER, WERNER FUNKE und EGON HANKE Aktivierter Kiesabbrand als Gasreinigungsmasse unter technischen Bedingungen	91
RICHARD SCHRADER, DIETER PETZOLD und HANNCHEN FRITZSCHE Kostenrechnung für ein Verfahren zur Herstellung von Gasreinigungsmasse durch mechanische Aktivierung von Kiesabbränden	115



XVI 1142 d
A 292

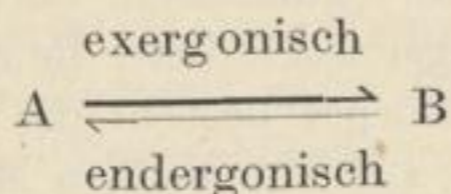
Das Manuskript wurde am 6. 8. 1962 zum Druck übergeben

„Freiberger Forschungshefte“, Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften. Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Wrana. — Verlag: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig W 31, Karl-Heine-Str. 27 (Fernruf 4 44 41). — Die Freiberger Forschungshefte erscheinen in zwangloser Folge in den Reihen A, B, C und D. Ausführliches Verzeichnis aller lieferbaren Hefte von der Bergakademie Freiberg oder dem VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. — Vertrieb: in der Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel; in der Deutschen Bundesrepublik und in Westberlin durch den Buchhandel (Auslieferung KUNST UND WISSEN, Erich Bieber, Stuttgart 8, Wilhelmstraße 4—6); in Österreich durch den Globus-Buchvertrieb, Wien I, Salzries 16; im übrigen Ausland durch eine Importbuchhandlung, den Deutschen Buch-Export und -Import, GmbH, Leipzig C 1, Postschließfach 276, oder den Verlag.
Gesamtherstellung: Gutenberg Buchdruckerei und Verlagsanstalt, Betrieb der VOB „Aufwärts“, Weimar, Marienstraße 14. — Lizenz-Nr. VLN 152-915/104/64. — Printed in Germany. — Alle Rechte vorbehalten. — ES: 20 D 4

Die mechanische Aktivierung

Von RICHARD SCHRADER und GOTTFRIED TETZNER

Der Chemiker unterscheidet, von der Energieseite betrachtet, 2 Reaktionsarten: die exergonische und die endergonische. Die exergonische Reaktion verläuft unter Abgabe freier Energie und damit freiwillig, die endergonische nur unter Aufnahme von Energie und damit unfreiwillig. Für ein Ausgangssystem A und ein Endsystem B lassen sich die Verhältnisse schematisch folgendermaßen darstellen:



Die Mehrzahl der chemischen Reaktionen leitet man so, daß die Energieänderungen in Form von Wärme freigemacht oder als Wärme aufgenommen werden. Obwohl exergonische Reaktionen unter Abgabe von freier Energie prinzipiell freiwillig ablaufen, bedürfen sie, wie die Erfahrung zeigt, einer gewissen, von außen zugeführten Energie, der Aktivierungsenergie. Diesen Energiebetrag gewinnt man am Ende der Reaktion vollständig wieder. Auch die Aktivierungsenergie wird bei chemischen Reaktionen im allgemeinen dem System als Wärme angeboten.

Die notwendige Aktivierungsenergie bzw. die erforderliche Energie einer endergonischen Reaktion kann man aber auch in einer anderen Form als der Wärme dem System zur Verfügung stellen.

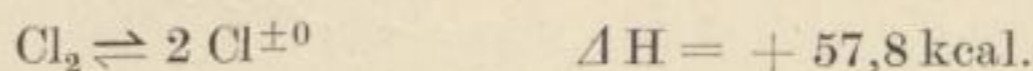
Für die exergonisch verlaufende Chlorknallgas-Reaktion



gelingt die Aktivierung z. B. durch Bestrahlung, also durch Lichtenergie. Allerdings vermag nicht Licht jeder Wellenlänge diese Reaktion zu katalysieren. Bestrahlt man das Gasmisch nacheinander mit Licht immer kürzer werdender Wellenlängen des sichtbaren Bereichs, so stellt man empirisch fest, daß die Gasmischung erst bei Belichtung mit blauem Licht explosionsartig reagiert. Das Wärmeäquivalent des

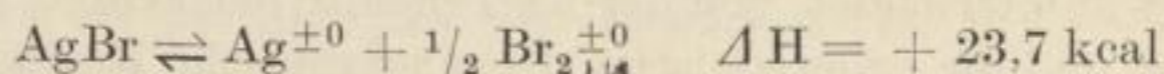
¹ Minusvorzeichen: Energieabgabe bei der Reaktion
Plusvorzeichen: Energieaufnahme bei der Reaktion.

blauen Lichtes mit einer Wellenlänge von 450 nm beträgt 63,5 kcal. Diese Wärmemenge entspricht der Bindungs- bzw. Dissoziationsenergie eines Moles Chlor von 57,8 kcal.



Die Aktivierungsenergie des blauen Lichtes dient also der Lösung der Hauptvalenzbindung der Cl_2 -Molekeln. Die Chlorradikale setzen sich dann in einer Kettenreaktion mit Wasserstoff-Molekeln zu Chlorwasserstoff um. — Rotes Licht mit einer Wellenlänge von 700 nm und einem Energieäquivalent von nur 40,8 kcal vermag Chlormolekeln nicht aufzuspalten.

Die endergonische Zerfallsreaktion von Silberbromid



läuft bekanntlich durch Einwirkung von sichtbarem Licht auf eine Photoplatte ab. Alle Wellenlängen des sichtbaren Gebietes von rot bis blau sind also einem höheren Energiebetrag äquivalent als zur Aufspaltung von Silberbromid gebraucht wird.

Welche anderen Energieformen eignen sich, chemischen Reaktionen der verschiedensten Systeme Aktivierungsenergie bzw. die zum Ablauf benötigte Energiemenge zu übertragen? Für Festkörper besteht die Möglichkeit, die erforderliche Energie als mechanische Energie, z. B. über einen Mahlprozeß, zuzuführen.

Bei der Katalyse der Chlorknallgasreaktion beruhte die Aktivierung durch blaues Licht in der Trennung einer Hauptvalenzbindung. Es ergibt sich die Frage, ob durch einen Mahlprozeß eines Festkörpers ebenfalls Hauptvalenzen gelöst werden, so daß sinngemäß durch eine solche Aktivierung eine exergonische Reaktion anläuft.

Im folgenden soll geprüft werden, ob die bei der Schwingmahlung auftretenden Druckkräfte ausreichen, um z. B. einen idealen Kristall zu zerkleinern, also die Netzebenen des Gitters zu zerreißen. Ein Auftrennen von Netzebenen bedeutet bei Ionenkristallen die Lösung von Hauptvalenzbindungen. Als Modell soll zunächst das Salz Lithiumfluorid dienen, das von den einwertigen Salzen die höchste Gitterenergie mit -247 kcal pro Mol aufweist.

Berechnen wir zuerst die Kraft eines Kugelstoßes in einer Schwingmühle [1] nach LIEBOLD [2] bei der Verwendung von Stahlkugeln. Folgender Ansatz gilt für den elastischen Stoß:

$$p = 1,5 \cdot C \left(7,072 \sqrt{\frac{E \cdot \gamma}{g}} \cdot 2 v_a \right)^{1/3} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

p = Druckkraft bei einem Kugelstoß

E = Elastizitätsmodul; für Stahl = 2100000 kp/cm²

C = Materialkonstante = $\frac{1}{\pi} \left(\frac{2E}{3(1-\mu^2)} \right)^{2/3}$

μ = Poissonsche Konstante = $\frac{E}{2G} - 1$

G = Gleitmodul; für Stahl = 810000 kp/cm²

$$\begin{aligned} \gamma &= \text{Wichte; für Stahl} = 0,00786 \text{ kp/cm}^3 \\ g &= \text{Erdbeschleunigung} = 980,7 \text{ cm/s}^2 \\ v_a &= \text{Abwurfgeschwindigkeit der Kugeln:} = \frac{30 \text{ g}}{n} \\ n &= \text{Erregerfrequenz, Drehzahl des Motors/min} = 1470 \text{ U/min} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich ein Druck von 666 kp/mm^2 . Diese Größe stellt einen unteren Grenzwert dar. Da beim Zusammenstoß zweier Kugeln der Verlauf der Stoßkraft nicht bekannt ist, wurde er als konstant angenommen. — Für Porzellankugeln erhält man unter sonst gleichen Verhältnissen eine Stoßkraft von 228 kp/mm^2 . ($E = 750000 \text{ kp/cm}^2$, $G = 300000 \text{ kp/cm}^2$, $\gamma = 0,0024 \text{ kp/cm}^3$).

Berechnen wir nunmehr die Zugkraft, die aufgebracht werden muß, um einen Lithiumfluoridkristall zu zerreißen. Dabei gehen wir von einem Gedankenversuch nach EUCKEN [3] aus, indem wir 1 Mol ideal kristallisiertes Lithiumfluorid, das wir uns zur Vereinfachung der Rechnung als Kugel vorstellen, dehnen. Das Lithiumfluoridgitter befindet sich im Ruhezustand im Energieminimum, oder, was das gleiche besagt, seine Gitterenergie erreicht einen Maximalwert. In diesem Ruhezustand nimmt 1 Mol Lithiumfluorid mit einem Molekulargewicht von 25,94 und einer Dichte von $2,295 \text{ g/cm}^3$ bei 20°C einen Raum V_0 von $11,3 \text{ cm}^3$ ein. Die Gitterenergie U ergibt sich in diesem Zustand unter Berücksichtigung der anziehenden und abstoßenden Kräfte und bei Vernachlässigung der van der Waalsschen Kräfte und der Nullpunktenergie zu:

$$U = \alpha' \cdot V_0^{-1/3} \left(1 - \frac{1}{m} \right) \quad (2)$$

Dabei bedeuten:

$$\begin{aligned} U &= \text{Gitterenergie} \\ \alpha' &= \text{modifizierte Madelungsche Zahl.} \\ &\quad \text{Für NaCl-Gitter (LiF-Gitter)} = 617,4 \text{ kcal/Mol} \\ V_0 &= \text{Molvolumen} \\ &\quad \text{LiF bei } 20^\circ\text{C} = 11,3 \text{ cm}^3 \\ m &= \text{Abstoßungsexponent} \\ &\quad \text{Für NaCl-Gitter (LiF-Gitter)} = 9 \end{aligned}$$

Dehnt man dieses kugelförmig gedachte Molvolumen V_0 , so muß Arbeit zur Überwindung der Gitterkräfte geleistet werden. Je weiter das Gitter zu einem größeren Volumen V gedehnt wird, um so mehr entfernen sich die Ionen voneinander, bis sie im Grenzfall als freibewegliche „Gasteilchen“ auftreten. Die Arbeit A , die zur Gittererweiterung von V_0 auf V geleistet werden muß, ist offenbar die Differenz zwischen der Gitterenergie bei V_0 und der Gitterenergie bei V .

$$A = \alpha' V_0^{-1/3} \left(1 - \frac{1}{m} \right) - \alpha' V^{-1/3} \left[1 - \frac{1}{m} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{m-1}{3}} \right] \quad (3)$$

In diese Gleichung setzen wir alle bekannten Größen ein, so daß eine übersichtlichere Funktion zwischen der Volumenarbeit A und dem gedehnten Volumen V resultiert:

$$A = 245 - 617 V^{-1/3} + 44100 V^{-3} \quad (4)$$

Bei freier Wahl verschiedener Volumen V erhält in graphischer Darstellung die Funktion A/V die Form des Bildes 1. Beim Volumen $V_0 = V = 11,3 \text{ cm}^3$ beträgt die Volumenarbeit selbstverständlich 0 kcal/Mol. Bei einer Dehnung des Ausgangsvolumens V_0 nimmt der zur Vergrößerung des Volumens um eine Volumeneinheit erforderliche Arbeitsbetrag bis zu einem bestimmten Volumen V_Z laufend zu. Von

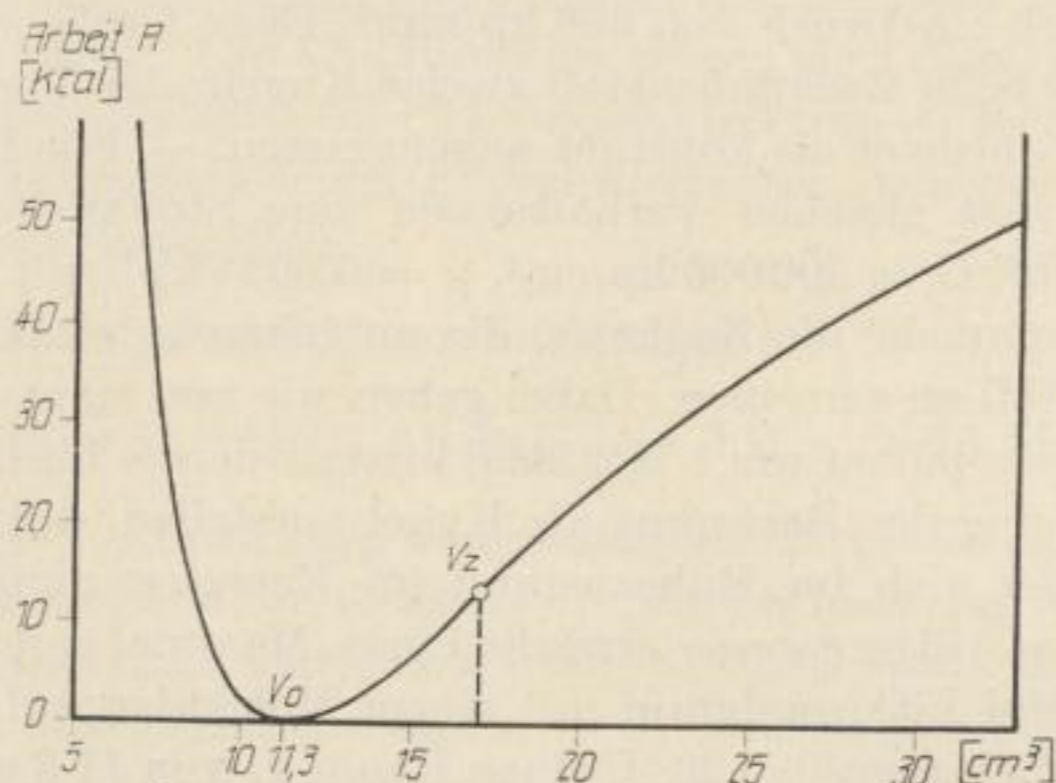


Bild 1. Volumenarbeit A in Abhängigkeit vom Volumen eines Mol LiF

da ab tritt eine Abnahme des Arbeitsbetrages ein. Dieses Volumen V_Z entspricht somit dem Wendepunkt des rechten Kurvenastes. Der Abfall der Gitterarbeit nach dem Wendepunkt kann durch die Annahme verständlich gemacht werden, daß die Hauptarbeit zur Erweiterung des Abstandes der Ionen geleistet ist und eine zusätzliche Trennung geringerer Energie bedarf. Der Wendepunkt stellt also die Zerreißgrenze des Gitterverbandes dar. Um die Größe des Molvolumens an der Zerreißgrenze V_Z exakt zu ermitteln, wird Gleichung 4 differenziert. Dem Differentialquotienten dA/dV kommt die Bedeutung eines Druckes p zu, da das Produkt $p \cdot V$ eine Arbeitsgröße darstellt. p entspricht dem erforderlichen Zug (Kraft), um das Lithiumfluoridgitter zu zerreißen.

$$A = 245 - 617 \cdot V^{-1/3} + 44100 V^{-3} \quad (4)$$

$$\frac{dA}{dV} = p = 206 \cdot V^{-4/3} - 132300 V^{-4} \quad (5)$$

Eine graphische Darstellung dieser p/V -Funktion zeigt Bild 2. Wir erkennen, daß bei $V = 11,3 \text{ cm}^3$, also beim nicht beanspruchten Gitter der Zug erwartungsgemäß $= 0$ ist. Eine Gitterkompression erfordert hohe Drücke. Der Zug p , der für die Gitterdehnung verlangt wird, durchläuft ein Maximum an der Zerreißgrenze. Das Molvolumen an der Zerreißgrenze V_Z finden wir durch erneute Differenzierung der Gleichung 5 und Nullsetzung:

$$p = 206 \cdot V^{-4/3} - 132300 V^{-4}$$

$$\frac{dp}{dV} = -275 \cdot V_Z^{-7/3} + 529200 V_Z^{-5} = 0$$

$$V_Z = 17,1 \text{ cm}^3$$

Ein Mol Lithiumfluorid muß also bei 20 °C von 11,3 auf 17,1 cm³ gedehnt werden, bis ein Zerreißen der Bindungen eintritt. Die dazu erforderliche Arbeit A erhält man durch Einsetzen des Zerreißvolumens V_z in Gleichung 4 zu $A_z = 13,1$ kcal/Mol. Der notwendige Zug p_z ergibt sich aus Gleichung 5 (Einsetzen von V_z) zu

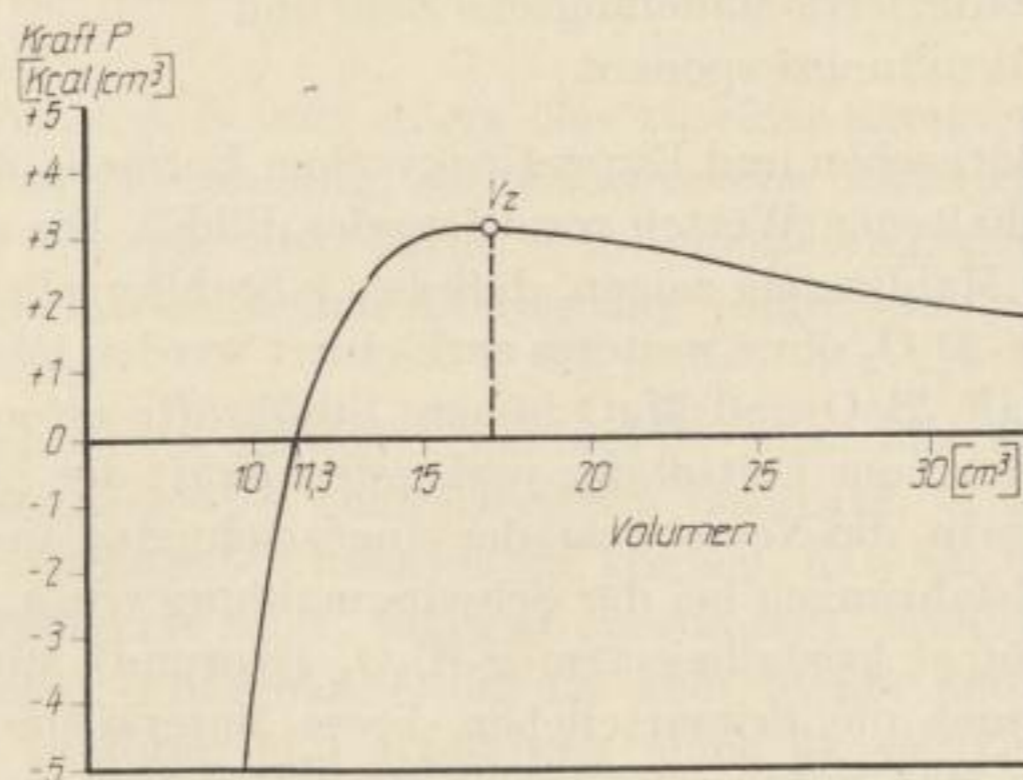


Bild 2. Zerreißkraft p in Abhängigkeit vom Volumen eines Mol LiF

3,132 kcal/cm³. Rechnen wir diese ungewöhnliche Dimension eines Zuges (Druck) unter Beachtung des Energieäquivalentes zwischen kcal und mkp um in kp/mm²:

$$1 \text{ kcal} = 426,78 \text{ mkp} = 42678 \text{ cm} \cdot \text{kp}$$

$$p_z = 3,132 \text{ kcal/cm}^3 \cdot 42678 \text{ cm} \cdot \text{kp} = 133670 \text{ kp/cm}^2$$

$$p_z = 1337 \text{ kp/mm}^2$$

Zur Lösung der Bindung in einem Lithiumfluoridkristall muß also eine Kraft von 1337 kp/mm² aufgebracht werden. Für die Stoßkraft der Stahlkugeln in der Schwingmühle berechneten wir aber nur 666 kp/mm².

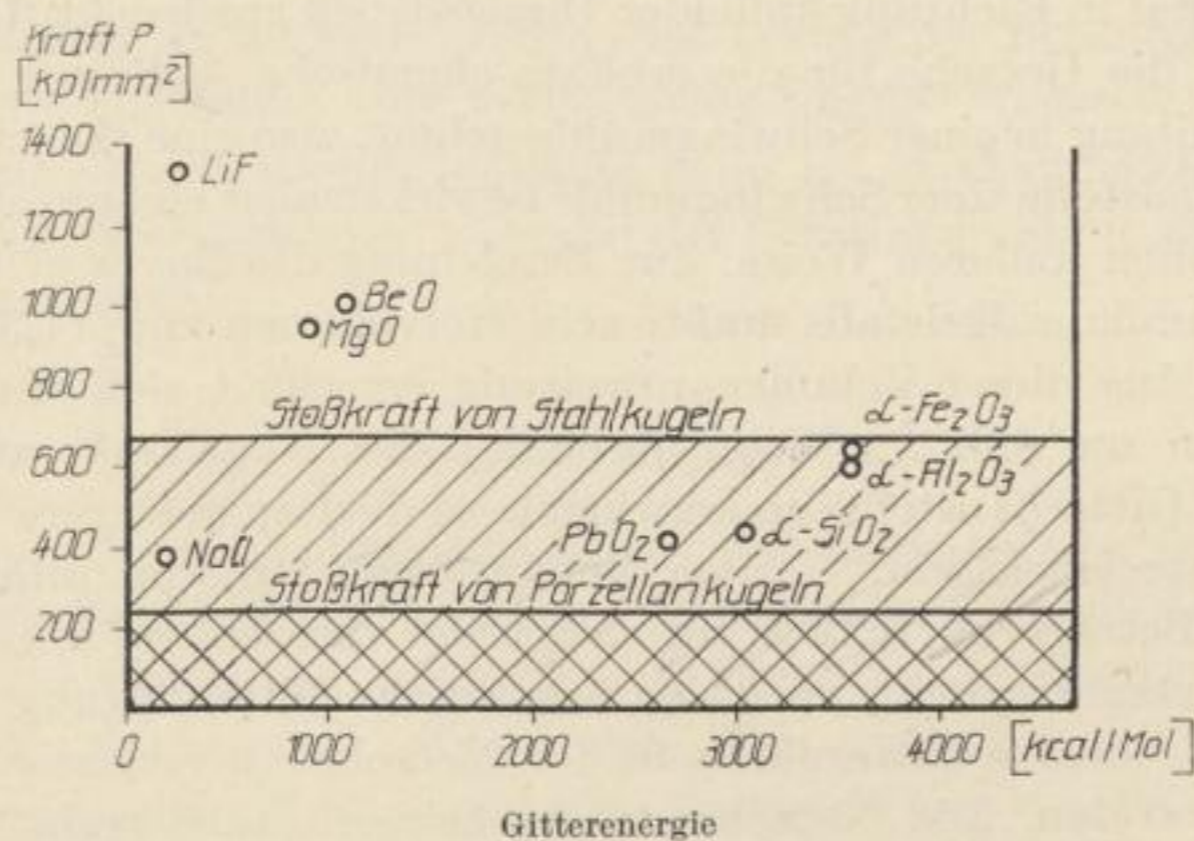


Bild 3. Zerreißkraft p , über der Gitterenergie aufgetragen, für verschiedene anorganische Substanzen

Um allgemeinere Aussagen über die Trennung von Hauptvalenzbindungen machen zu können, wurden auch für andere Gittertypen mit anderen Gitterenergien die erforderlichen Zerreißkräfte nach dem o. a. Rechengang ermittelt. Die Berechnung der notwendigen Größen

$$\begin{aligned} \alpha' &= \text{modifizierte Madelungsche Zahl und} \\ m &= \text{Abstoßungsexponent} \end{aligned}$$

erfolgte mittels der Bornschen und Kapustinskyschen Formeln [4] (Ableitung siehe Anhang). Aus den erhaltenen Werten resultiert das Bild 3. Die ebenfalls eingetragenen Stoßkräfte der Mahlkugeln zeigen, daß durch Stahlkugeln z. B. NaCl, PbO₂, α -SiO₂, α -Fe₂O₃ und α -Al₂O₃ ohne weiteres zerkleinert werden können, während für die Zerteilung von LiF, BeO und MgO höhere Stoßkräfte erforderlich sind. Porzellankugeln mit etwa einem Drittel der wirkenden Kraft der Stahlkugeln sollten gar nicht in der Lage sein, die Netzebenen der eingezeichneten anorganischen Stoffe zu trennen. Unsere Erfahrungen bei der Schwingmahlung von z. B. auf Grund der Herstellung nahezu ideal kristallisiertem α -Al₂O₃ (Korund) mit Porzellankugeln beweisen aber, daß auch die Primärteilchen dieses Materials zerkleinert werden, wozu allerdings lange Mahlzeiten erforderlich sind. Wir schließen daraus, daß die oben gemachte Annahme konstanter Stoßkräfte beim Zusammenprall der Kugeln nicht zutrifft, sondern vielmehr erhebliche Spannungsspitzen auftreten. Beim Mahlen von α -Al₂O₃ mit Porzellankugeln müssen Druckspitzen von etwa 600 kp/mm² vorhanden sein. Bei Annahme einer glockenförmigen Verteilungsfunktion der Stoßdrücke treten diese Spannungsspitzen, die das Zerreißen des Gitters bedingen, sehr selten auf, was die lange Mahldauer erklärt. Bisher fehlen noch systematische experimentelle Untersuchungen, welche Stoffe durch Schwingmahlung eben noch zerkleinert werden können, bzw. bei welcher Gitterenergie die Mahlstöße noch die Netzebenen zu trennen vermögen.

Wenn einem Festkörper auf mechanischem Wege Energie zugeführt wird, so steigt sein Gehalt an innerer Energie, der sich in einer Teilchenverkleinerung vom kompakten Material in Richtung kolloider Dimensionen ausdrückt. Diese Teilchenverkleinerung ist die Ursache für die erhöhte chemische Aktivität dieses Stoffes. Durch die Behandlung in einer Schwingmühle gelingt also eine „mechanische Aktivierung“. Die Kugelstöße einer Schwingmühle bewirken aber eine mechanische Aktivierung noch in einer anderen Weise. Zur Erreichung des Zuges p_z für die Zerreißung eines Lithiumfluoridkristalls mußte sein Molvolumen von 11,3 auf 17,1 cm³ gedehnt werden. Aus dieser Volumenaufweitung errechnet sich ein Auseinanderücken der Ionen um 0,32 Å. Wenn die Kraft der Kugelstöße ausreicht, diese Verschiebung der Gitterbausteine zu erzwingen, so dürften geringere Verrückungen noch leichter zu erreichen sein. Werden die Gitterbausteine im Lithiumfluoridkristall um kleinere Beträge als 0,32 Å gegeneinander verschoben, so tritt zwar keine Zerreißung der Netzebenen ein, aber eine beachtliche Gitterstörung in dem Sinne, daß die Ionen ihre idealen Gitterplätze in den Netzebenen verlassen und auf Zwischengitterplätze treten. Die Netzebenen erscheinen „aufgeraut“. Eine solche Aufrauhung von Netzebenen erhöht ebenfalls die innere Energie der Festkörper und damit seine Reaktionsfreudigkeit. Der Schwingmahlstoß vermag also Gitterstö-

rungen mechanisch zu erzeugen. Da aber der gittergestörte Zustand als der energiereichere freiwillig in den energieärmeren Idealzustand übergeht, kann der Kugelstoß auch die Aktivierungsenergie liefern für den Sprung des deplazierten Ions in seine Normallage. Welche von den beiden gegensätzlichen Möglichkeiten — Gitterstörung oder Gitterausheilung — tatsächlich realisiert wird, muß das Experiment entscheiden.

Um einen Festkörper z. B. mit einem Gas zu einer exergonischen Reaktion zu bringen, erscheint es zweckmäßig, die erforderliche Aktivierungsenergie vorher durch mechanische Energie, also durch Schwingmahlung, dem Festkörper zuzuführen. Nach dieser „mechanischen Aktivierung“ läuft dann die vorher gehemmte Reaktion freiwillig ab.

Die neuen Möglichkeiten, die dem Chemiker die mechanische Aktivierung seiner Stoffe eröffnen, lassen sich aber noch erweitern. HEDVALL [5] und andere haben an vielen Beispielen experimentell nachweisen können, daß ein Festkörper dann besondere Reaktionsfähigkeit zeigt, wenn er gerade eine Modifikationsänderung erfährt (Hedvall-Effekt). Phasenänderung ist aber nichts anderes als Aufhebung einer bestehenden Bindung und Knüpfung einer neuen. Unsere Überlegungen haben erwiesen, daß bei der Schwingmahlung von Kristalliten Hauptvalenzbindungen gelöst werden. Wenn man also die Schwingmahlung eines Festkörpers, dessen Netzebenen gerade zerrissen werden, dessen Bindungen zum Teil nicht abgesättigt und somit aktiv auftreten, mit einer chemischen Reaktion koppelt, so sind besondere Wirkungen zu erwarten. Chemische Reaktionen, die unter der Einwirkung von mechanischer Energie ablaufen, faßt man unter dem Oberbegriff „Mechanochemie“ zusammen.

Unter Ausnutzung des Hedvall-Effektes gelingen chemische Reaktionen deshalb, weil bei dem Wechsel der Modifikation (Enantiotropie, Monotropie) eines Reaktanten sich die Bindungen lösen bzw. umgruppieren, wobei hochaktive, reaktionsfähige Zwischenzustände auftreten. Dieser Modifikationswechsel wird durch Wärme oder magnetische Felder erreicht. Man kann die Mechanochemie grundsätzlich den Hedvall-Effekten an die Seite stellen. Zur Lösung der Bindungen wird den bisherigen Prinzipien gegenüber aber mechanische Energie eingesetzt.

Eine Festkörper-Gas-Reaktion verläuft dann als mechanochemische Reaktion in der Weise, daß der Festkörper während der Schwingmahlung mit dem darübergeleiteten Gas reagiert.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Exergonische Reaktionen können durch Schwingmahlung ausgelöst werden, wobei die den Festkörpern zugeführte mechanische Energie über Teilchenverkleinerung und Erzeugung von Gitterstörungen als Aktivierungsenergie wirkt.
2. Endergonische Reaktionen nehmen zum Ablauf die bei der Schwingmahlung mechanisch zugeführte Energie auf. Die Verkleinerung von Primärteilchen, also die Trennung von Netzebenen, muß bereits als eine endergonische Reaktion aufgefaßt werden.

3. Die Stoßkräfte bei der Schwingmahlung mit Stahlkugeln liegen etwa in der gleichen Größenordnung wie die Zerreißkräfte der heteropolaren Bindungen. Die unbekanntenen Spannungsspitzen dürften noch höhere Werte annehmen. Damit ist die Schwingmahlung prinzipiell geeignet, auch endergonische Reaktionen zu erzwingen, die beachtliche Energiebeträge erfordern [7].

Anhang

1. Berechnung der modifizierten Madelungschen Zahl α' :
Zugrunde liegt die Bornsche Gleichung:

$$U = \frac{A \cdot N_L \cdot z_K \cdot z_A \cdot e_0^2}{a} \left(1 - \frac{1}{m}\right)$$

- U = Gitterenergie
A = Madelungsche Zahl
 N_L = Loschmidtsche Zahl
 z_K = Wertigkeit des Kations
 z_A = Wertigkeit des Anions
 e_0 = Elementarladung
a = kürzester Ionenabstand

Nach KLEMM [6] gilt für a näherungsweise: $a = r_K + r_A$

Zwischen dem kürzesten Ionenabstand a und dem Molekularvolumen V besteht folgende Beziehung:

$$a = \sqrt[3]{\frac{V}{N_L \cdot \beta}}$$

- V = Molvolumen
 $\beta = \frac{\text{Gitterkonstante}}{\text{kürzester Ionenabstand}} = \frac{a_0}{a}$

Es ergibt sich für U:

$$U = \frac{A \cdot N_L^{4/3} \cdot \sqrt[3]{\beta} \cdot z_K \cdot z_A \cdot e_0^2}{\left(1 - \frac{1}{m}\right)}$$

Das Produkt der Madelungschen Zahl A mit den Gliedern $N_L^{4/3}$, $\sqrt[3]{\beta}$ und e_0 wird als modifizierte Madelungsche Zahl α' bezeichnet:

$$\alpha' = A \cdot N_L^{4/3} \cdot \sqrt[3]{\beta} \cdot e_0^2$$

Die Madelungsche Zahl A läßt sich näherungsweise nach KAPUSTINSKY [4] berechnen:

$$A = \frac{n \cdot A}{2}$$

- A = nach KAPUSTINSKY ein für alle Gittertypen binärer Stoffe konstanter Wert (1,74)
n = Ionenzahl des Moleküls

Die Berechnung von α' erfolgt somit nach der Formel:

$$\alpha' = \frac{n \cdot A}{2} \cdot N_L^{4/3} \cdot \sqrt[3]{\beta \cdot e_0^2}$$

2. Berechnung des Abstoßungsexponenten m:

Die Bornsche Gleichung bildet wieder den Ausgang.

$$U = -\frac{A N_L \cdot z_K \cdot z_A \cdot e_0^2}{a} \left(1 - \frac{1}{m}\right)$$

Für die Madelungsche Zahl A wird nach KAPUSTINSKY $A = \frac{n \cdot A}{2}$ gesetzt, der kürzeste Ionenabstand a durch $(r_K + r_A)$ ausgedrückt und die Gleichung nach m aufgelöst:

$$m = \frac{1}{1 + \frac{2 U (r_K + r_A)}{n \cdot A \cdot N_L \cdot z_K \cdot z_A \cdot e_0^2}}$$

Die erforderlichen Gitterenergien U stammen aus Berechnungen nach dem Born-Haberschen Kreisprozeß (Literatur).

3. Erforderliche Einzeldaten und die Werte für α' , m und p_z :

	LiF	NaCl	α -Fe ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	MgO	BeO	PbO ₂	SiO ₂	Dimension
n	2	2	5	5	2	2	3	3	—
z _K	1	1	3	3	2	2	4	4	—
z _A	1	1	2	2	2	2	2	2	—
r _A /KZ	1,33/6	1,82/6	1,25/4	1,25/4	1,33/6	1,25/4	1,25/3	1,33/	Å
r _K /KZ	0,70/6	0,97/6	0,64/6	0,51/6	0,66/6	0,33/4	0,79/6	0,39/4	Å
U	— 253	— 183	— 3575	— 3586	— 908	— 1080	— 2665	— 3061	kcal/ Mol
a ₀	4,02	5,63	5,43	5,13	4,20	3,53	4,15	4,15	Å
β	2	2	2,86	2,92	2,1	2,25	2,05	2,4	—
Mol Gew.	25,94	58,45	159,70	101,94	40,32	25,02	239,2	60,06	—
Dichte	2,295	2,163	5,74	3,9	3,65	3,025	9,375	2,651	g/ml
V ₀	11,3	27,0	30,4	26,2	11,0	8,27	25,5	22,8	ml
α'	617	617	1741	1751	627	642	934	986	kcal
m	9	8	5	4	5	4	5	4	—
p _z	1337	392	644	640	956	1100	438	644	kp/ mm ²

Ionenradien (r_A, r_K) nach AHRENS (LANDOLT-BÖRNSTEIN) auf entsprechende Koordinationszahl (KZ) korrigiert.

LITERATUR

- [1] DRP 619662; 620721; 620722; 628736; 635659; 678779; 678979; 701744; 701745; 703759.
- [2] LIEBOLD, R.: Die Technik 7 (1952) S. 113—118.
- [3] EUCKEN, A.: Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II, S. 2, Leipzig 1949.
- [4] KAPUSTINSKY, A. F.: Z. f. phys. Chem. 22 (1933) S. 257.
- [5] HEDVALL, A.: Einführung in die Festkörperchemie, Braunschweig 1952.
- [6] KLEMM, W.: Z. f. phys. Chem. 12 (1931) S. 1.
- [7] GROHN, H., FRIEDRICH, H., PAUDERT, R.: Z. f. Chem. 2 (1962) S. 24—25.

Die Schwingmühle als mechanisches Aktivierungsaggregat und die modifizierte Methode HOFSSÄSS

VON RICHARD SCHRADER UND HUBERT HENNEK

Die Schwingmühle

Die mechanische Aktivierung von Eisenoxiden erfolgte in Schwingmühlen [1]. Diese Schwingmühlen bestehen aus federnd aufgehängten Schlitten oder Schwingrahmen mit den Mahlbehältern, die durch umlaufende Unwuchtmassen in Kreisschwingungen versetzt werden. Den Antrieb der Unwuchtmassen übernimmt ein Elektromotor über eine elastische Kupplung. Im Innern der Mahltöpfe befinden sich als Mahlhilfskörper Stahl- bzw. Porzellankugeln. Infolge der Kreisschwingung der Mahltöpfe beschreiben die Mahlhilfskörper parabolische Kurven. Die Mahlwirkung bzw. die mechanische Aktivierung des Mahlgutes beruht auf den sehr energiereichen Stößen der Mahlhilfskörper. Außerdem tritt eine reibende Beanspruchung auf.

Wir verwendeten die 2-Gefäß-Laborschwingmühlen mit $2 \times 0,3$ l Nutzinhalt der Firma Siebtechnik GmbH, Mülheim (Ruhr), und die 2-Gefäß-Laborschwingmühlen LS-06 und LS-16 des VEB KEFAMA, Katzhütte (Thür.). Vergleichende Untersuchungen an diesen Mühlen, die bei einer Frequenz von ca. 1400 U/min und einer Amplitude der Kreisschwingung von 1,5 bis 2 mm arbeiten, zeigten übereinstimmende Ergebnisse.

Als Mahlgefäße benutzten wir die üblichen Stahl- und Porzellangefäße sowie für Sonderfälle einen Mahltopf aus Messing. Im Labormaßstab kamen hauptsächlich Porzellankugeln von 9 bis 12 mm Durchmesser als Mahlhilfskörper zum Einsatz. Der Füllgrad der Mahltöpfe mit Mahlhilfskörpern betrug konstant 70%.

Für Versuchsmahlungen im technischen Maßstab stand uns die Rohrschwingmühle Palla 35 U der Firma Klöckner-Humboldt-Deutz AG, Köln, zur Verfügung. Im Gegensatz zu den diskontinuierlich arbeitenden Laborschwingmühlen sind die Rohrschwingmühlen für kontinuierlichen Betrieb eingerichtet. Die Palla 35 U besteht aus zwei waagrecht übereinanderliegenden Mahlzy lindern von 350 mm Durchmesser und 2200 mm Länge, die miteinander fest verbunden und auf Gummipuffern gelagert sind. Zwischen den Mahlzy lindern läuft die Welle mit den Unwuchtscheiben. Die Amplitude der senkrecht zur Mahlzy linderachse gerichteten Kreisschwingung läßt sich durch Verstellung der Unwuchtscheiben innerhalb bestimmter Grenzen variieren.

Das Mahlgut wird der Mühle an einem Ende des Mahlzylinders aufgegeben, durchläuft diesen und kann bei Bedarf noch den zweiten Zylinder durchlaufen. Schließlich können die Mahlbehälter unterteilt werden, so daß entsprechend der gewünschten Feinheit des Mahlgutes die Verweilzeit gewählt werden kann. Als Mahlhilfskörper werden gewöhnlich Stahl- oder Porzellankugeln eingesetzt, die je nach Aufgabekorngröße und Eigenschaften sowie geforderter Endfeinheit des Materials in ihrem Durchmesser zwischen 6 und 30 mm schwanken. Die Rohrschwingmühlen sind sowohl für trockene als auch für nasse Mahlung bestens geeignet. Die Leistung der Rohrschwingmühlen kann mehrere Tonnen pro Stunde betragen.

Die modifizierte Methode HOFSSÄSS

Die Prüfung der verschiedenen Massen auf ihre Eignung als Gasreinigungsmasse erfolgte im Labor mit reinem Schwefelwasserstoff nach der dynamisch-volumetrischen Methode nach HOFSSÄSS [2]. Obwohl sich die Methode HOFSSÄSS hinsichtlich der Konzentration an Schwefelwasserstoff, der Strömungsgeschwindigkeit, der Menge an Untersuchungssubstanz und der Schichtdicke wesentlich von den im praktischen Betrieb herrschenden Bedingungen unterscheidet, liefert sie jedoch Relativergebnisse, die eine Entscheidung zulassen, inwieweit sich das entsprechende Material für Entschwefelungszwecke eignet.

Die Beschwefelungsapparatur

Den Aufbau der Beschwefelungsapparatur einschließlich der Einrichtung zur Herstellung des Schwefelwasserstoffes zeigt Bild 1. Die Apparatur besteht aus

- a) dem Teil zur Entwicklung und Bevorratung von reinem Schwefelwasserstoff (1 bis 11)
- b) der Meßeinrichtung (12 bis 16).

Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff (H_2S) geschieht durch thermische Hydrolyse einer Mischung von gleichen Teilen einer Kaliumhydrogensulfid-(KHS) und einer gesättigten Magnesiumchloridlösung ($MgCl_2$). Für einen Ansatz von ca. 30 l reinem H_2S sind ca. 350 ml jeder Lösung erforderlich. Die KHS-Lösung wird stets neu bereitet, indem man Schwefelwasserstoff (Kippscher Apparat — Eisensulfid + Salzsäure) in frisch aus Ätzkali und abgekochtem destilliertem Wasser bereitete Kalilauge bis zur Sättigung einleitet. Dadurch schließt man einen nennenswerten Gehalt an Kohlendioxid im Schwefelwasserstoff aus. Zur Entfernung von Wasserdampf durchströmt der im Kolben 1 entwickelte Schwefelwasserstoff den Kühler 2 mit der Vorlage 3. Reste von Sauerstoff absorbiert die frisch beschwefelte Lautamasse im Rohr 4. Zur Reinheitsprüfung wird der Schwefelwasserstoff über die entsprechend gestellten Hähne H2, H3, H4 und H5 durch die mit konzentrierter Kalilauge gefüllten Waschflaschen 10 und 11 geleitet. Die Waschflasche 9 dient wegen der hohen Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Kalilauge als Rückschlagsicherung. Steigen in den mit konz. Kalilauge gefüllten Waschflaschen keine Bläschen mehr auf, d. h., der entwickelte Schwefelwasserstoff ist frei von Luft, so kann er für die Versuche benutzt werden. Durch Senken der Ni-

veauflaschen 6 und 8 und entsprechende Stellung der Hähne H3 und H4 füllt man die mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllten Vorratsgefäße 5 und 7 nacheinander mit reinem Schwefelwasserstoff. Die Meßeinrichtung besteht aus den beiden Bunte-Büretten 13 und 15 mit den dazugehörigen Niveaugefäßen 12 und 16. Als Sperr-

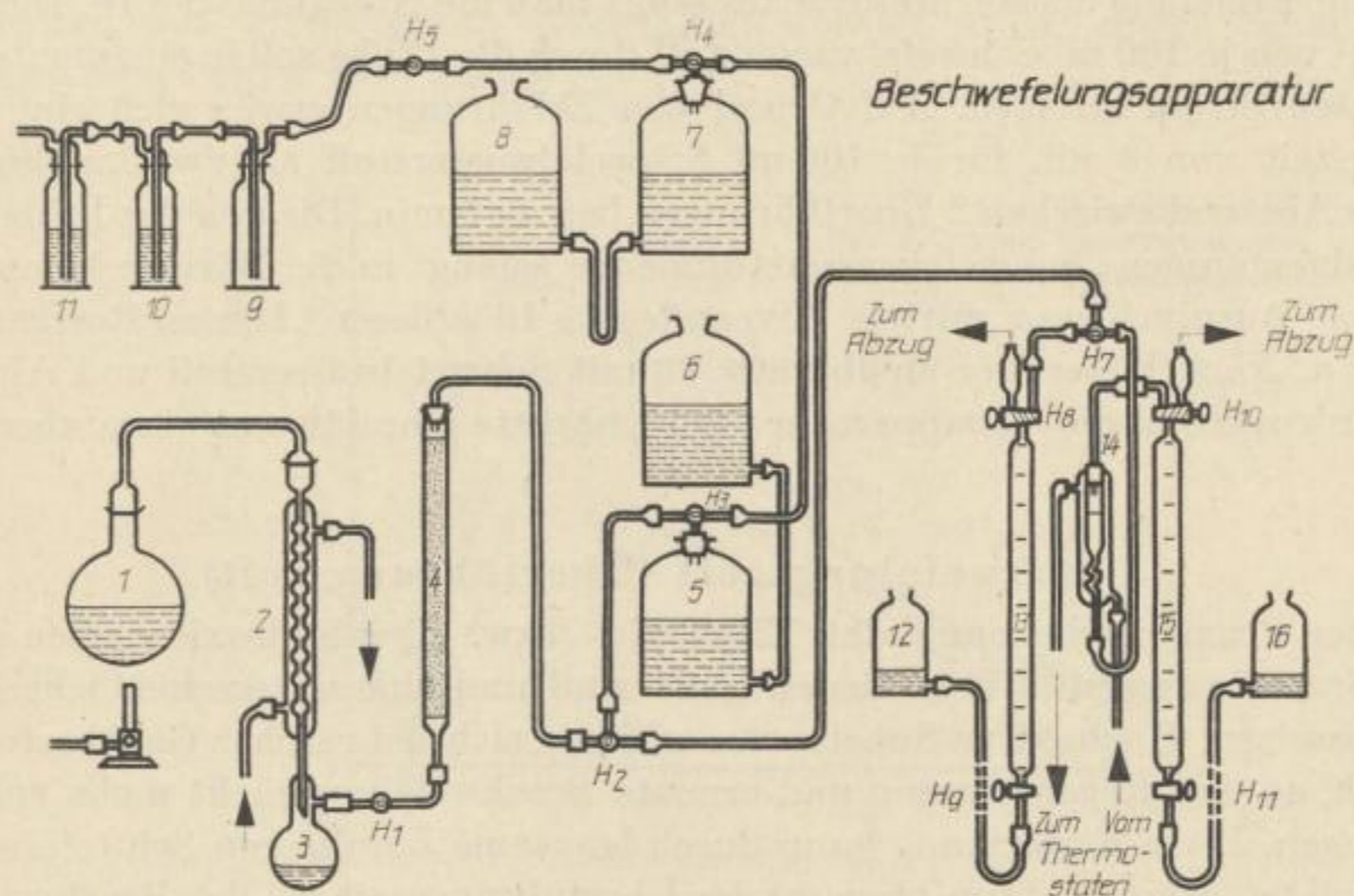


Bild 1. Aufbau der Beschwefelungsapparatur und der Entwicklungsapparatur für 100%igen Schwefelwasserstoff

flüssigkeit dient hier ebenfalls gesättigte Kochsalzlösung. Die Aufnahme der Probemasse und die Beschwefelung derselben erfolgt im Beschwefelungsröhrchen 14.

Die Probemasse, jeweils 4 oder 6 g, wurde mit der gleichen oder doppelten Menge Seesand innig vermischt und mit Wasser angefeuchtet. Der Wasserzusatz bei 4 g Substanzeinwaage und 8 g Seesand betrug 0,7 ml. Der Verschnitt der Proben, speziell der mechanisch aktivierten Proben, erwies sich als sehr günstig, da die reine, aktivierte Masse dem Gas einen hohen Strömungswiderstand entgegensetzt und bei Wasserzusatz zu Verschmierungen neigt. Bei diesem o. a. Verschnittverhältnis und Wasserzusatz zeichnet sich die Probe durch eine krümelige Konsistenz und gute Gasdurchlässigkeit aus. Hohlraumbildungen beim Einfüllen in das Beschwefelungsröhrchen lassen sich durch leichtes Andrücken der Probe vermeiden.

Die Beschwefelung der Probe erfolgte teils in einfachen, teils in Beschwefelungsröhrchen mit Heizmantel, dessen Form aus Bild 1 (14) ersichtlich ist. Der Heizmantel gestattet, in Verbindung mit einem Thermostaten die Probemasse und den Schwefelwasserstoff auf beliebige Temperaturen zu bringen.

Durchführung einer Beschwefelung

Die Beschwefelung wird so durchgeführt, daß nach der Verdrängung der Luft aus den Leitungen durch Schwefelwasserstoff über die Hähne H7 und H8 bei geöffnetem Hahn H9 die Meßbürette 13 durch Senken der Niveauflasche mit

Schwefelwasserstoff gefüllt wird. Den Überdruck in der Meßbürette bläst man durch kurzes Öffnen des Hahnes H8 bei geschlossenem H9 ab. Nach Heben der Niveauflasche 12 wird der Schwefelwasserstoff über die entsprechend gestellten Hähne H7, H8 und H10 durch die Probemasse im Beschwefelungsröhrchen geleitet. Zur Erzielung eines Unterdruckes senkt man die Niveauflasche 16. Die Überführung¹ von je 100 ml Schwefelwasserstoff durch die Probe soll in einem möglichst konstanten Strom erfolgen. Auf Grund von Erfahrungen erwies sich eine Überführungszeit von 3 min für je 100 ml Schwefelwasserstoff als zweckmäßig. Der zeitliche Abstand zwischen 2 Überführungen betrug 1 min. Die von der Probemasse nicht aufgenommene Schwefelwasserstoffmenge gelangt in die Bürette 15 und läßt sich nach Ausnivellieren mittels Niveauflasche 16 ablesen. Dieses Restgas wird verworfen. Nach Füllen der Meßbürette 13 mit Schwefelwasserstoff und Abblasen des Überdruckes ist die Meßapparatur für die nächste Überführung einsatzbereit.

Beschwefelungszeit (Überführungszeit)

Aus der Praxis ist bekannt, daß Eisenoxid- bzw. Eisenhydroxidmassen gegenüber Schwefelwasserstoff verschieden aktiv sind und eine unterschiedliche Kapazität aufweisen. Hochaktive Substanzen erhitzen sich bei rascher Gasüberführung erheblich, so daß Regenerierung und erneute Beschwefelung nicht mehr vollständig gelingen. Diese Erwärmung kann durch langsame Zufuhr von Schwefelwasserstoff gemildert werden. Damit kommt der Überführungszeit bei der Beschwefelung erhebliche Bedeutung zu.

Zur Ermittlung der günstigsten Überführungszeit wurde deshalb eine Meßreihe von 2, 3 und 4 min an einer Probe von mechanisch aktiviertem Kiesabbrand bei 40 °C ausgeführt. Das Ergebnis zeigen Bild 2 und die Tabelle 1. Daraus ist ersichtlich, daß die Überführungszeit die Aktivitäts-² und Kapazitätswerte² der Probe-

Tabelle 1. Einfluß der Überführungszeit auf die Schwefelwasserstoffaufnahme bei einer Beschwefelung

Überführungszeit	2 min	3 min	4 min
H ₂ S-Aufnahme [ml]	434	532	665
H ₂ S-Aufnahme [%] (3 min = 100% gesetzt)	81,5	100	125

¹ Das einmalige Überleiten von 100 ml Schwefelwasserstoff durch die Probe wird im folgenden als 1 Überführung bezeichnet, 15 Überführungen werden 1 Beschwefelung genannt.

² Als Aktivität wird die aufgenommene H₂S-Menge (in ml) bezogen auf 100 ml überführtes H₂S bezeichnet. Die Aktivität kann in Prozenten ausgedrückt werden; z. B. wenn 100 ml H₂S überführt werden und die Probe 30 ml davon aufnimmt, beträgt die Aktivität 30%.

Als Kapazität wird die aufgenommene H₂S- oder S-Menge bei einer oder mehreren Beschwefelungen bezeichnet.

masse wesentlich beeinflusst. Für Vergleichsmessungen muß deshalb die Standardisierung der Überführungszeit gefordert werden. Aus diesem Grunde wurde für alle unsere Messungen eine Überführungszeit von 3 min festgelegt (siehe „Durchführung einer Beschwefelung“). Bei den vorliegenden Messungen konnte die Überführungszeit auf ± 10 s genau eingehalten werden, so daß durch diesen Faktor keine größeren Fehler zu erwarten sind.

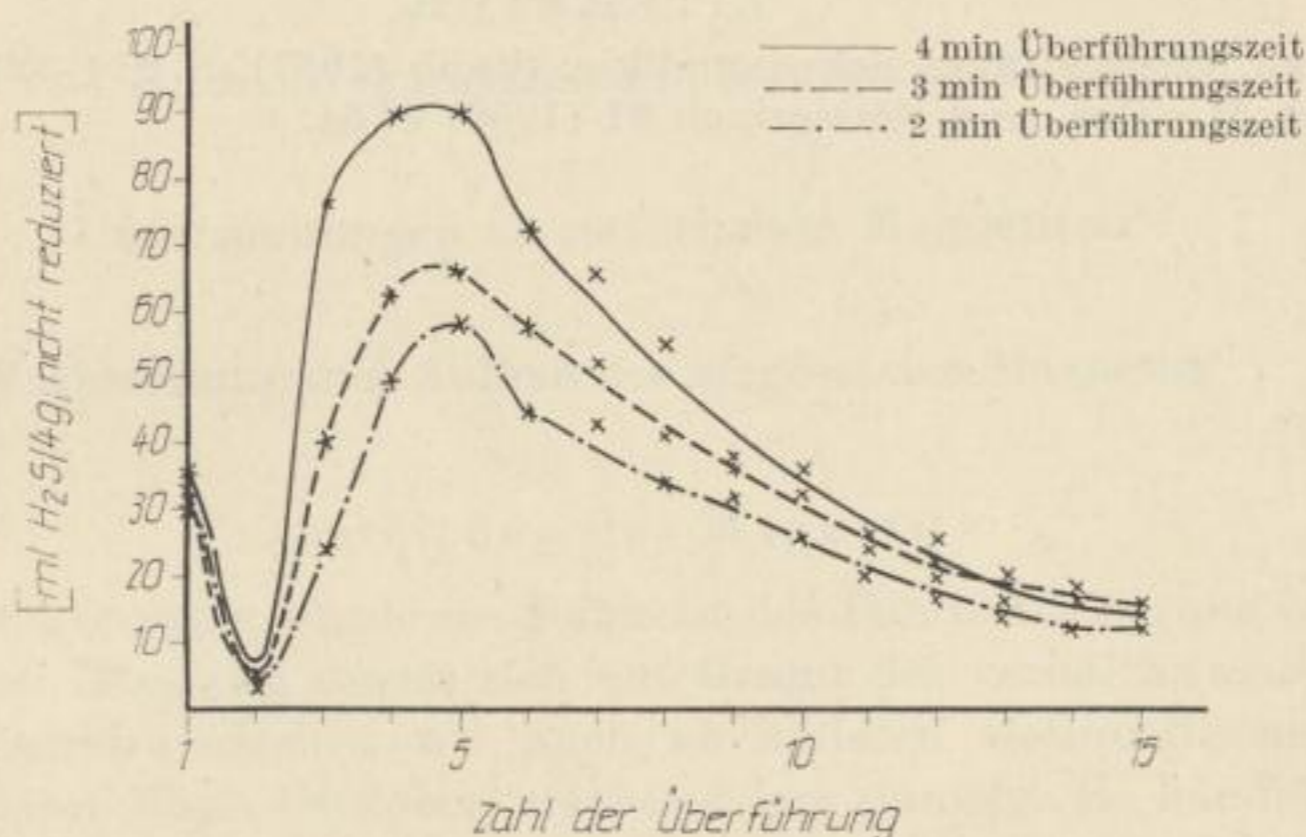


Bild 2. Einfluß der Überführungszeit auf die Schwefelwasserstoffaufnahme von aktiviertem Kiesabbrand nach der Methode Horsäss

Die Regenerierung

Nach jeder Beschwefelung, die aus der Summe von 15 einzelnen Überführungen besteht, wurde die Probemasse zur Regenerierung aus dem Beschwefelungsröhrchen in eine flache Porzellanschale gebracht, schwach befeuchtet, mit einem Uhrglas bedeckt und ca. 24 Stunden an der Luft stengelassen. Der Verlauf der Regenerierung läßt sich leicht an Hand des Farbtones der Masse verfolgen. Die angegebene Zeit reicht erfahrungsgemäß für den Regenerationsvorgang völlig aus. Die meisten Proben regenerieren sogar innerhalb kürzerer Zeit vollständig. Andererseits wurde beobachtet, daß einige Probemassen auch über 24 Stunden nicht vollständig durchregenerierten.

Die einzelnen Probemassen wurden nach jeder Regenerierung für die nächste Beschwefelung mit so viel Wasser angerührt, daß wieder eine krümelige, lockere Masse für den Einsatz vorlag. Eine allgemein gültige Menge Wasser läßt sich dafür nicht angeben.

Die Ergebnisse der einzelnen Überführungen in den nachstehenden Kurven und Tabellen wurden nicht auf Normalbedingungen reduziert. Zur Berechnung der Schwefelaufnahmen der Probemassen erfolgte eine Reduzierung des absorbierten

Gasvolumens durch Multiplikation mit dem konstanten Faktor 0,9, der die Temperatur- und Druckverhältnisse unter Laborbedingungen in ausreichendem Maße wiedergibt.

Der Korrekturfehler liegt innerhalb des Meßfehlers dieses modifizierten Hofsäßverfahrens, der für eine Überführung auf $\pm 5\%$ geschätzt wird.

LITERATUR

- [1] GRÜNDER, W.: 25 Jahre Schwingmühle. Staub (1957), S. 214—233.
[2] Hofsäss, M.: Gas- und Wasserfach 91 (1950) S. 54.

Magnetit als Gasreinigungsmasse

Von RICHARD SCHRADER und GOTTFRIED TETZNER

Untersuchungen an natürlichen Magnetiten

Vorbereitung und Aufbau des eingesetzten Magnetits

Vorbereitung des Magnetits

Für die Untersuchungen wurde ein Magnetit des Fundortes Kiruna in Schweden eingesetzt. Dieser Magnetit erwies sich auf Grund des verhältnismäßig geringen Gehaltes an Fremdsubstanzen wie auch an anderen eisenoxidischen Anteilen gegenüber weiteren Magnetitproben als besonders günstig. Es handelte sich um einen etwa 750 g schweren Brocken, der von Adern tonartiger Substanz durchzogen wurde. Die Zerkleinerung des Magnetitbrockens erfolgte im Stahlmörser und ging infolge der Sprödigkeit der Substanz verhältnismäßig leicht vor sich. Zwischendurch wurde das Zerkleinerungsgut gesiebt und so das Magnetitpulver mit einer Korngröße $\leq 100 \mu\text{m}$ abgetrennt, so daß am Ende des Prozesses die gesamte Substanz in diesem Korngrößenbereich vorlag. Um ein möglichst reines Magnetitpulver zu erhalten, kam anschließend eine magnetische Scheidung der gesamten Substanz zur Anwendung. Das Magnetitpulver wurde dazu in dünner Schicht portionsweise auf Glanzpapier ausgebreitet und darüber die etwa 50 cm^2 große Fläche eines starken Elektromagneten gebracht.

Von der Reinigung auf nassem Wege (Flotation) wurde kein Gebrauch gemacht, weil eine anschließende Trocknung des Magnetitpulvers unter Umständen zu Veränderungen der Ausgangssubstanz hätte führen können.

Das auf dem beschriebenen Weg erhaltene Magnetitpulver stellte ein grauschwarzes Pulver feinkristalliner, harter Teilchen der Größe bis zu $100 \mu\text{m}$ Durchmesser dar.

Chemische Analyse des Magnetits

Sowohl von dem ursprünglichen Magnetit als auch von dem aufbereiteten Magnetit wurden der Eisen(II)- und der Gesamteisengehalt mit N/10 Kaliumpermanganatlösung nach REINHARDT-ZIMMERMANN ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle 1. Analyse von Kiruna-Magnetit

		natürliche Magnetitprobe	aufbereitete Magnetitprobe
Eisen(II)-Gehalt	[%]	14,9	16,0
Eisen(III)-Gehalt	[%]	36,8	37,4
Gesamteisen	[%]	51,7	53,4

Die erhaltenen Werte zeigen einen über das stöchiometrisch definierte Verhältnis des Fe(II)- zum Fe(III)-Gehalt der Verbindung Fe_3O_4 hinausgehenden Fe(III)-Gehalt. Es wurde deshalb angenommen, daß der Überschuß an Fe(III) auf vorhandenes Fe_2O_3 zurückzuführen ist. Unter diesem Gesichtspunkt wurde die prozentuale Zusammensetzung der Magnetitproben hinsichtlich der eisenoxidischen Bestandteile auf Grund der in Tabelle 1 aufgeführten Analysendaten errechnet (Tabelle 2).

Tabelle 2. Phasenmäßige Zusammensetzung von Kiruna-Magnetit¹

Phase		natürliche Magnetitprobe	aufbereitete Magnetitprobe
Fe_3O_4	[%]	62	67
Fe_2O_3	[%]	10	8
Eisenoxide	[%]	72	75

Die als Gangart bezeichneten nicht-eisenoxidischen Nebenprodukte betragen bei den aufbereiteten Magnetitproben somit immer noch 25%.

Röntgenographische Phasenanalyse

Da auf Grund der chemischen Analysendaten keine exakten Angaben über die Phasenzusammensetzung des eingesetzten Magnetits gegeben werden können, erschien eine röntgenographische Phasenanalyse als besonders wertvoll und aussichtsreich, zumal es sich bei der zu untersuchenden Substanz praktisch um ein eisenoxidisches Mischprodukt handelt. Bei der röntgenographischen Phasenanalyse ist allerdings in diesem Fall zu beachten, daß bei den Eisenoxiden nur Anteile ab etwa 2%, bei der Gangart ab etwa 10% erfaßt werden können.

Zur Durchführung der Phasenanalyse wurde von dem lufttrockenen, fein zerriebenen Magnetitpulver eine normale DEBYE-SCHERRER-Aufnahme unter folgenden Aufnahmebedingungen hergestellt: Co-Röhre (Eisenfilter), 30 kV, 10 mA, 10 Stunden Belichtungszeit, Präparat gedreht.

¹ Die Werte wurden auf ganze % gerundet.

Die Aufnahmeauswertung erfolgte hinsichtlich Lage und Intensität der gefundenen Interferenzlinien, wobei die Intensität nur geschätzt wurde. Es ergab sich das in Bild 1 a dargestellte Strichdiagramm. Unter Berücksichtigung der Lage und Intensität der einzelnen Interferenzlinien konnte auf Grund der in Bild 1 ebenfalls abgebildeten Strichdiagramme von Fe_3O_4 (Bild 1 b) und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Bild 1 c) eine Zuord-

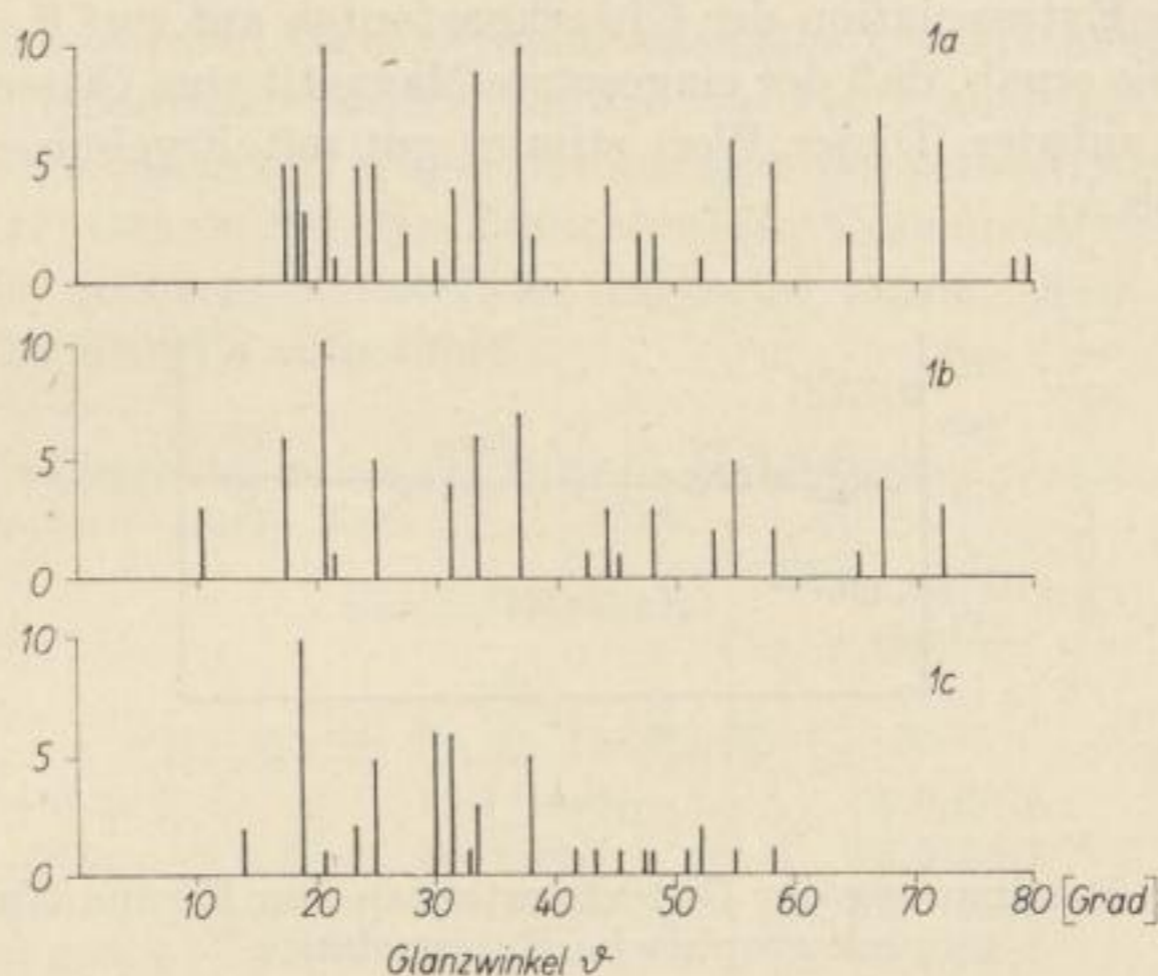


Bild 1. Röntgendiagramm von Kiruna-Magnetit (1a), Fe_3O_4 (1b) und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1c)

nung durchgeführt werden. Sie läßt erkennen, daß neben dem als Hauptbestandteil vorliegenden Fe_3O_4 noch $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in röntgenographisch erfaßbaren Mengen anwesend ist. Die nicht in Bild 1 a indizierbaren Linien sind auf Grund einer von der reinen Gangart gemachten Aufnahme als deren Linien erkannt worden. FeO , $\alpha\text{-FeO} \cdot \text{OH}$ und auch $\beta\text{-FeO} \cdot \text{OH}$ sind nicht vorhanden.

Zusammenfassend ergab die orientierende Phasenanalyse, daß — wie die analytischen Untersuchungen schon zeigten — ein verhältnismäßig reiner Magnetit mit nur geringem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil vorlag. Andere Eisenoxide waren nicht vorhanden.

Gitterkonstantenbestimmung

Zur Charakterisierung des einwandfreien Gitteraufbaus des eingesetzten Magnetits erfolgte eine exakte Gitterkonstantenbestimmung nach STRAUMATIS [1]. Dazu wurde eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme mit asymmetrischer Filmeinlegung und mit einem Präparatröhrchen von 0,4 mm \varnothing durchgeführt.

Um die graphische Extrapolation besser vornehmen zu können, wurden vor der Berechnung der Gitterkonstanten für die einzelnen hkl's die auf dem Debyeogramm ausgemessenen Durchmesser der Interferenzringe mittels der nachfolgend aufgeführten HADDINGSchen Formel [2] für den Absorptionseinfluß korrigiert.

$$2 b_{\text{korr.}} = 2 b_{\text{gem.}} - r (1 + \cos \vartheta_{\text{gem.}})$$

- $b_{\text{gem.}}$ = gemessener Radius des Interferenzringes
 $b_{\text{korr.}}$ = korrigierter Radius des Interferenzringes
 r = Radius des Präparatstäbchens
 $\vartheta_{\text{gem.}}$ = Glanzwinkel auf Grund des $b_{\text{gem.}}$ -Wertes berechnet.

Die graphische Extrapolation der Gitterkonstanten auf $\cos^2 \vartheta = 0$ ist in Bild 2 wiedergegeben. Sie ergab, daß der eingesetzte Magnetit eine Gitterkonstante a von $8,384 \text{ \AA} \pm 0,001$ aufwies. Dieser Wert stimmt gut mit Ergebnissen von HÄGG [3] überein ($a = 8,38 \text{ \AA}$).

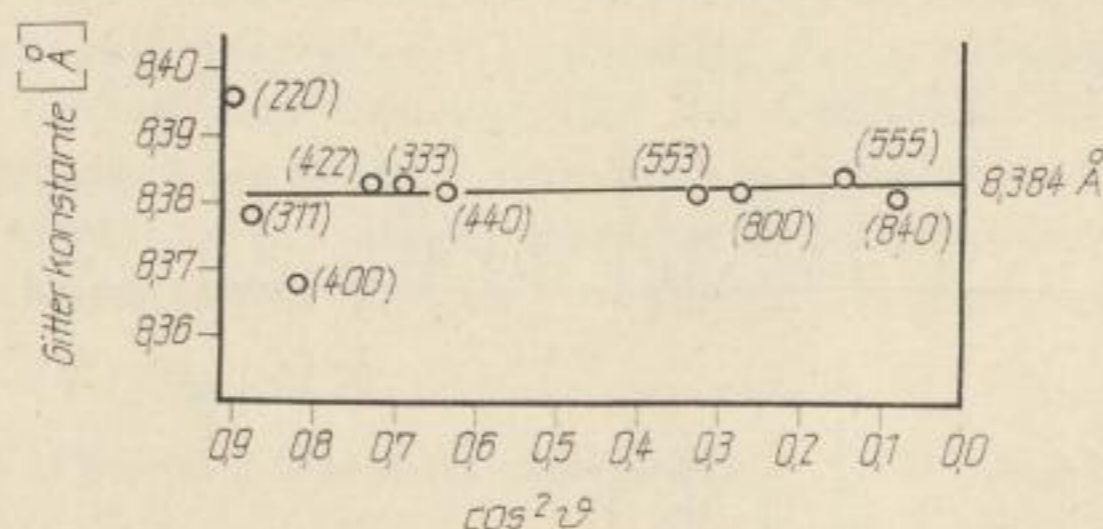


Bild 2. Bestimmung der Gitterkonstanten von Kiruna-Magnetit durch graphische Extrapolation

Aufbereitung der Mahlproben des Magnetits

Von dem vorbereiteten Magnetitpulver wurde mit der Schwingmühle „Vibrator“, Siebtechnik GmbH, Mülheim (Ruhr), je eine Mahlserie gefahren. Unter Berücksichtigung anderer Mahlergebnisse waren folgende Mahlzeiten für die einzelnen Chargen festgelegt worden:

1 Minute, 5, 10, 20, 60 und 300 Minuten

Es handelt sich hierbei ausschließlich um Trockenmahlungen. Ein Festbacken der Substanz beim Mahlen trat nicht auf.

Als Mahlbehälter diente ein Messingbehälter mit einem Fassungsvermögen von 400 ml. Als Mahlkörper kamen Porzellankugeln (10 mm \varnothing) zum Einsatz unter Beachtung der geforderten 70%igen Raumauffüllung des Mahlbehälters. Die Anwendung von Stahlkugeln, die einen besseren Mahleffekt ergeben [4], [5], erschien nicht angebracht, da eine chemische Umsetzung zwischen den Mahlkörpern und dem Mahlgut, die unter den Bedingungen des Schwingmahlprozesses stattfinden kann, ausgeschlossen werden sollte.

An Substanz wurden je Mahlvorgang 20 g des lufttrockenen Magnetitpulvers eingesetzt, also nur etwa $\frac{1}{5}$ der maximal möglichen Einsatzmenge. Nach dem Mahlen erfolgte die Trennung des Mahlgutes von den Porzellankugeln durch Absieben.

Meßergebnisse der Untersuchungen an Magnetitproben

Eisen(II)- und Gesamteisengehalt

Die Ergebnisse der als Doppelbestimmungen durchgeführten Eisen(II)- und Gesamteisenbestimmungen für die verschiedenen Mahlproben gibt die Tabelle 3 wieder. Zum Vergleich sind in die Tabelle auch die Werte des ungemahlten Magnetits aufgenommen worden. Da der Gesamteisengehalt wahrscheinlich infolge unterschiedlichen Abriebanteils vom Mahlen her von Probe zu Probe schwankt, wurde der besseren Vergleichbarkeit wegen der aus den Doppelbestimmungen errechnete mittlere Eisen(II)-Gehalt auf den dazugehörigen Gesamteisengehalt bezogen, für den ebenfalls der errechnete Mittelwert angesetzt wurde. Diese Werte sind in der letzten Spalte der Tabelle aufgeführt.

Tabelle 3. Analyse der einzelnen Schwingmahlchargen von Kiruna-Magnetit

Probe	Eisen(II)-gehalt [%]	Gesamteisen- gehalt [%]	Eisen(II)-Gehalt bezogen auf Gesamteisen
Magnetit ungemahlen	16,1/16,0	53,0/53,8	29,9
Magnetit 1 min. gem.	16,0/16,4	52,8/53,1	30,6
Magnetit 5 min gem.	16,1/16,2	52,8/53,3	30,5
Magnetit 10 min. gem.	15,5/16,0	53,3/53,4	29,8
Magnetit 20 min gem.	15,5/16,4	53,1/52,8	30,1
Magnetit 60 min gem.	15,9/15,7	53,1/53,8	29,6
Magnetit 300 min gem.	16,3/15,7	53,6/52,7	30,0

Wie aus der Tabelle zu erkennen ist, liegen die gefundenen Werte zum Großteil im Fehlerbereich der Methode. Es läßt sich kein Gang feststellen. Daraus ist zu folgern, daß bei dem Mahlprozeß keine chemischen Umsetzungen oder Veränderungen hinsichtlich des Eisen(II)-Gehaltes und damit des Verhältnisses Eisen(II) zu Eisen(III) eintraten, zumindest nicht in analytisch einwandfrei erfaßbarem Maß.

Aktives Eisen nach RAIMONDO

Unter dem „aktiven Eisen nach RAIMONDO“ wird allgemein der Eisenanteil verstanden, der nach 2stündiger Behandlung der Probe mit Eisessig und danach weiterer 2stündiger Behandlung mit 20%iger Essigsäure in dem essigsäuren Extrakt zu finden ist. Es wurde nach der von SCHUSTER gegebenen Vorschrift [6] gearbeitet. Die durchgeführten Untersuchungen haben die folgenden Werte (Tabelle 4) für die verschiedenen Proben ergeben.

Die Ergebnisse zeigen, daß der RAIMONDO-Eisengehalt bei natürlichem Magnetit unter 1% liegt, also sehr gering ist. Des weiteren läßt die Versuchsreihe unter Berücksichtigung einer Meßgenauigkeit von etwa $\pm 0,1\%$ einen gewissen, wenn auch geringen Anstieg des RAIMONDO-Eisens erkennen. Allerdings ist die absolute Zunahme so gering, daß eine entscheidende Wirkung auf das Gesamtverhalten der Substanz von dieser Seite her kaum erwartet werden kann.

Tabell 4. Aktives Eisen nach RAIMONDO in den einzelnen Schwingmahlchargen von Kiruna-Magnetit

Probe	aktives Eisen nach RAIMONDO [%]
Magnetit ungemahlen	0,31
Magnetit 1 min. gem.	0,50
Magnetit 5 min gem.	0,59
Magnetit 10 min gem.	0,60
Magnetit 20 min gem.	0,93
Magnetit 60 min gem.	1,07
Magnetit 300 min gem.	0,83

Röntgenographische Untersuchungen

An den schwinggemahlenden Proben wurden röntgenographische Untersuchungen der Primärteilchengrößen und Gitterverzerrungen sowie der Gitterstörungen durchgeführt. Die ersten beiden Werte gewinnt man aus der Breite der Interferenzen, den dritten Wert aus ihren Intensitäten. Die entwickelten Röntgenaufnahmen werden photometriert, anschließend mittels Röntgenintensitäts-Galvanometerausschlagskurven umgezeichnet. Nach der Ausmessung der Linienbreiten (Halbwertsbreiten) erfolgen rechnerische Korrekturen und schließlich die Bestimmung der Primärteilchengrößen und Gitterverzerrungen. — Die Flächen der Photometerkurven der einzelnen Interferenzen stellen ein Maß für deren Intensität dar. Ihre Werte gestatten die Berechnung der Gitterstörungen, die man sich anschaulich als eingefrorene Wärmeschwingungen oder als „Aufrauungen der Netzebenen“ vorstellen kann.

Entwicklung einer neuen Feinstrukturkammer

Die Bestimmung der Teilchengrößen und Gitterverzerrungen läßt sich mittels der fokussierenden Plättchenmethode nach KOCHENDÖRFER durchführen. Diese Methode hat sich in vergleichenden Untersuchungen [7], [8] gegenüber anderen Verfahren (LAUE-BRILL-, BRILL-PELZER-Verfahren) am besten bewährt. Für die Ermittlung der wärmeschwingungsähnlichen Gitterstörungen hingegen sind Aufnahmen nach dem SEEMANN-BOHLIN-Verfahren [9] [10] mit einer Guinierkammer zweckmäßig, da dabei sämtliche Interferenzen gleichzeitig aufgenommen werden. Aufnahmen allein nach dem SEEMANN-BOHLIN-Verfahren auszuwerten und daraus unter Berücksichtigung eines Schrägheitsfaktors die Gitterstörung [11] [12] und gleichzeitig auch die Teilchengröße und Gitterverzerrung zu bestimmen, ist nicht möglich, da infolge des Schrägauffalls der abgebeugten Strahlen eine Verbreiterung der Interferenzen in Abhängigkeit vom Anstellwinkel des Primärstrahls und vom Glanzwinkel der jeweiligen hkl eintritt.

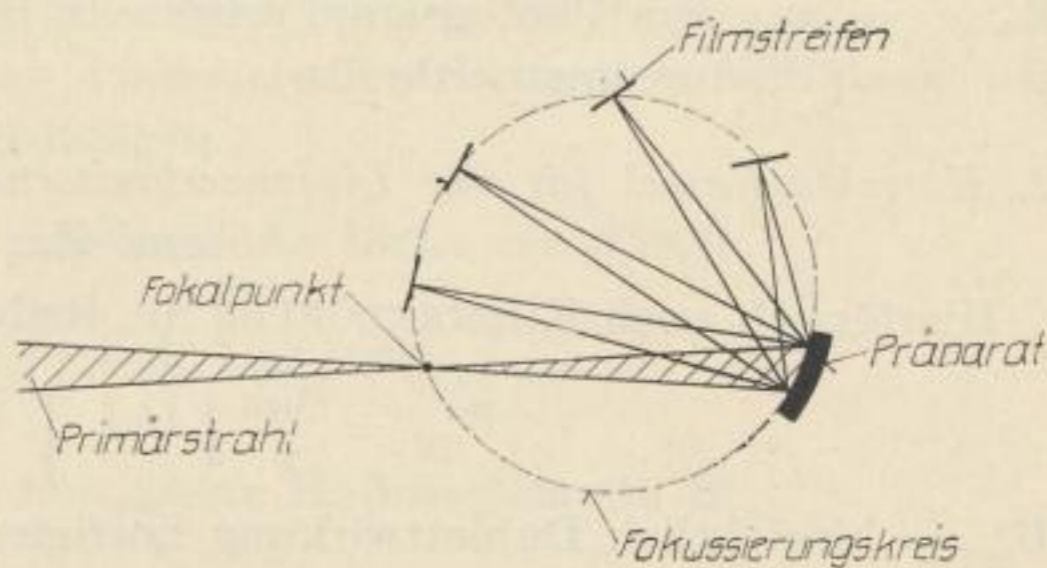
Die bisherige Verfahrensweise, in getrennten Aufnahmen die Teilchengröße-Gitterverzerrung und die Gitterstörung zu ermitteln, bringt allerdings einen großen

Zeitaufwand mit sich. Es wurde daher versucht, ein Aufnahmeverfahren zu entwickeln, bei dem es möglich ist, aus einer Aufnahme Teilchengröße, Gitterverzerrung und Gitterstörung ohne zusätzliche Korrekturen gegenüber den bisherigen Verfahren zu bestimmen.

Unsere Überlegungen ergaben, daß als Kernprinzip einer solchen Aufnahme-technik auf jeden Fall das SEEMANN-BOHLIN-Verfahren fungieren muß, da nur bei diesem alle hkl's einer Substanz unter gleichen Aufnahmebedingungen aufgenommen und zudem fokussiert erhalten werden. Letztere Tatsache ist für die Genauigkeit der Teilchengrößen- und Gitterverzerrungsbestimmung von Bedeutung, da in diesem Fall der Verbreiterungseinfluß durch Präparatgröße und -form gleich Null wird [7] [13] und damit die diesem Verbreiterungseinfluß entsprechende Korrektur wegfällt. Die Garantie gleicher Aufnahmebedingungen ist die Voraussetzung zur quantitativen Gitterstörungsbestimmung nach der Auswertemethode von FRICKE und GWINNER [14]. Einen schwerwiegenden Nachteil des normalen SEEMANN-BOHLIN-Verfahrens bedeutet allerdings der in Abhängigkeit vom Glanzwinkel schräge Auffall der reflektierten Strahlen auf den Film. Dieser Nachteil mußte unbedingt beseitigt werden.

Unter Beachtung der angeführten Tatsachen und Überlegungen wurde nun eine neue Feinstrukturkammer von uns entwickelt, die im Prinzip nach dem SEEMANN-BOHLIN-Verfahren arbeitet, bei der aber der Strahlenauffall für jede hkl senkrecht zum Film erfolgt [15]. Der Unterschied gegenüber der normalen SEEMANN-BOHLIN-Kammer besteht darin, daß die geschlossene Kammerwand in einzelne Wandstückchen aufgelöst wird. Diese Wandstückchen nehmen wie üblich den Film auf, der in diesem Fall aus einzelnen kleinen Blättchen besteht. Auf dem Fokussierungskreis lassen sich die Wandstückchen verschieben, so daß man für jede aufzunehmende Interferenz, deren Glanzwinkel bekannt ist, die Filmstellung fixieren kann. Wie beim klassischen SEEMANN-BOHLIN-Verfahren gestattet eine Belichtung, gleichzeitig mehrere Interferenzen aufzunehmen. Die Wandstückchen sind aber nicht nur verschiebbar, sondern um ihre Längsachse auch verdrehbar. Das Wandstück mit Film dreht man so, daß senkrecht Auftreffen des reflektierten Röntgenstrahles erreicht wird. Diese Lage wird leicht durch Justierung gefunden. Der neue Kammertyp kann sowohl für Durchstrahlungs- wie auch für Rückstrahlverfahren verwendet werden. Auf Grund der andersartigen Filmanordnung machte sich allerdings eine von der bisherigen Bauart vollkommen abweichende Kammerneukonstruktion notwendig. Eine schematische Darstellung für die Rückstrahlmethode zeigt Bild 3.

Bild 3
Schematische Darstellung
der selbstentwickelten Feinstruktur-
kammer (Rückstrahlmethode)



Bestimmung der Teilchengröße und Gitterverzerrung

Die Primärteilchengröße und die Gitterverzerrung einer Substanz kommen röntgenographisch in der Breite der Interferenzlinien zum Ausdruck. Auf Grund mathematischer Untersuchungen ist der funktionelle Zusammenhang dieser Größen bekannt.

Bestimmung der Halbwertsbreite

Als Maß für die Breite einer Interferenzlinie wird zweckmäßigerweise die Halbwertsbreite genommen. Darunter versteht man die Breite einer Interferenz, die an der Stelle gemessen wird, an der die Intensität $I_{\max/2}$ beträgt. Die aus den umgezeichneten Photogrammen der Interferenzlinien bestimmbaren Halbwertsbreiten B_0 stellen allerdings noch nicht die für die Berechnung der Primärteilchengröße und Gitterverzerrungen notwendige physikalische Halbwertslinienbreite b dar, sondern sind sowohl durch geometrische Faktoren als auch durch röntgenographische Einflüsse zusätzlich verbreitert. Die gemessenen Halbwertsbreiten B_0 müssen daher, z. B. nach KOCHENDÖRFER [16], korrigiert werden. Folgende Verbreiterungseinflüsse sind zu berücksichtigen:

1. Photometerspaltbreite
2. $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Strahlung
3. Präparatbreite und -form
4. endliche Breite der Blende
5. Spektrallinienbreite.

Spätere Untersuchungen von FRICKE und HEINLE bei Zählrohrmessungen [17] und von LANG beim photometrischen Verfahren [8] haben ergeben, daß auch die Präparathöhe auf die Linien verbreiternd wirkt und unter bestimmten Umständen eine Korrektur verlangt.

Nachstehend sind die KOCHENDÖRFERSCHEN Korrekturformeln, soweit sie für diese Untersuchungen gebraucht werden, übersichtsmäßig aufgeführt und die bei unseren Aufnahmebedingungen notwendig gewordenen Abänderungen herausgestellt.

1. *Korrekturformel für die Photometerspaltbreite*

Es gilt:

$$B_{\text{red}}^p = \frac{B_0}{2} \left(1 + \sqrt{1 - p/B_0} \right)$$

B_{red}^p = hinsichtlich Photometerspaltbreite korrigierte Halbwertsbreite

B_0 = aus dem Photogramm ermittelte Halbwertsbreite

p = Photometerspaltbreite

2. *Korrekturformel für die Linienverbreiterung durch die Dublettbestandteile $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$*

Hierfür gilt nach KOCHENDÖRFER die Reduktionsfunktion:

$$B_{\text{red}}^\alpha = \frac{B_{\text{red}}^p}{2} \left(1 + \sqrt{1 - s'_\alpha/B_{\text{red}}^p} \right)$$

B_{red}^α = hinsichtlich Dublettwirkung korrigierte Halbwertsbreite B_{red}^p

Unter der Bedingung, daß $s_{\alpha'}/B_{\text{red}}^p \leq 8/9$ und das Intensitätsverhältnis der $K\alpha_1$ zur $K\alpha_2$ -Strahlung 2:1 ist, gilt für $s_{\alpha'}$ (wobei $s_{\alpha'} = 4/3 s_{\alpha}$ ist)

$$s_{\alpha} = 2 R \cdot \frac{\lambda_{\alpha_2} - \lambda_{\alpha_1}}{\lambda_{\alpha_1}} \cdot \text{tg } \vartheta \quad (1)$$

s_{α} = Dublettabstand $K\alpha_1 - K\alpha_2$ auf dem Film,

λ_{α_1} bzw. λ_{α_2} = Wellenlänge der $K\alpha_1$ - bzw. $K\alpha_2$ -Strahlung, ϑ = Glanzwinkel

Die Berechnungsformel für s_{α} gilt nur für die Aufnahmeverfahren mit zentrisch angeordnetem Präparat, da bei diesem der Abstand Präparat — Film für alle Interferenzlinien dem Radius der Kammer entspricht. Bei der Aufnahmetechnik nach SEEMANN-BOHLIN, wie sie für diese Untersuchungen in Betracht kam, ist der Abstand Präparat — Film sowohl vom Glanzwinkel der jeweiligen hkl als auch von der Kammereinstellung abhängig. Der in der KOCHENDÖRFERSCHEN Formel für s_{α} (1) enthaltene Faktor R (Kammerradius) muß daher in diesem Fall einen winkelabhängigen Ausdruck darstellen.

Er lautet

$$R = 2 R_F \cdot \cos (180^\circ - 2 \vartheta - \varepsilon)$$

R_F = Radius des Fokussierungskreises der Kammer

ε = Anstellwinkel der Kammer

Da bei diesen Untersuchungen mit einem Monochromator gearbeitet wurde, mußte eine weitere Abänderung an der Korrekturformel vorgenommen werden. Für s_{α} gilt somit in unserem Fall:

$$s_{\alpha} = \cos (180^\circ - \varepsilon - 2 \vartheta) A + 2 R_F \cdot \text{tg} (2 \vartheta_{\alpha_2} - 2 \vartheta_{\alpha_1} - C)$$

wobei

$$A = \frac{\pi (a + b)}{180} \cdot \frac{(\vartheta_{\text{Qu}\alpha_2} - \vartheta_{\text{Qu}\alpha_1})}{\cos \varepsilon}$$

$$C = (\vartheta_{\text{Qu}\alpha_2} - \vartheta_{\text{Qu}\alpha_1})$$

a = Abstand Monochromatorkristall — Fokuspunkt

b = Abstand Fokuspunkt — Präparat

ϑ_{α_1} bzw. ϑ_{α_2} = die den jeweiligen Netzebenen des Präparates entsprechenden Glanzwinkel für die $K\alpha_1$ - bzw. $K\alpha_2$ -Strahlung.

$\vartheta_{\text{Qu}\alpha_1}$ bzw. $\vartheta_{\text{Qu}\alpha_2}$ = die der reflektierenden Netzebene des Monochromator-Quarz-Kristalls entsprechenden Glanzwinkel für die $K\alpha_1$ - bzw. $K\alpha_2$ -Strahlung.

3. Korrekturformel für die Präparatbreite und -form

Diese Korrektur entfällt bei allen fokussierend arbeitenden Verfahren und entfiel somit auch bei diesen Untersuchungen.

4. Korrekturformel für die endliche Breite der Blende

$$B_{\text{red}}^D = \frac{B_{\text{red}}^{\alpha}}{2} \left(1 + \sqrt{1 - D/B_{\text{red}}^{\alpha}} \right)$$

B_{red}^D = hinsichtlich Blendenbreite korrigierte Halbwertsbreite B_{red}^{α}

D = Breite der Spaltblende

Da bei unseren Untersuchungen mit einem Monochromator gearbeitet wurde, entspricht die Breite der Fokallinie der Breite der sonst vorhandenen Spaltblende.

5. Korrekturformel für die Spektrallinienbreite

Hierfür gilt:

$$b = \frac{B_{\text{red}}^D}{2} \left(1 + \sqrt{1 - s' \Delta\lambda / B_{\text{red}}^D} \right)$$

b = physikalische Halbwertsbreite der Interferenz

$s' \Delta\lambda$ = ergibt sich unter der Voraussetzung, daß

$s' \Delta\lambda / B_{\text{red}}^D \leq 0,8$ ist, nach:

$$s' \Delta\lambda = 1,6 s \Delta\lambda = 3,2 R \cdot (\Delta\lambda / \lambda) \cdot \text{tg } \vartheta$$

$\Delta\lambda / \lambda$ = natürliche Spektrallinienbreite

Auch in dieser Formel mußte auf Grund des bei diesen Untersuchungen angewandten SEEMANN-BOHLIN-Aufnahmeprinzips für R der Ausdruck

$$R = 2 R_F \cdot \cos (180^\circ - 2 \vartheta - \varepsilon)$$

eingesetzt werden.

Für $s' \Delta\lambda$ galt daher:

$$s' \Delta\lambda = 6,4 R_F \cdot \cos (180^\circ - 2 \vartheta - \varepsilon) \cdot (\Delta\lambda / \lambda) \cdot \text{tg } \vartheta$$

6. Korrektur für die Präparathöhen

Diese Korrektur kommt nur dann in Betracht, wenn beim Photometrieren die Spalthöhe verhältnismäßig groß gewählt wird. Dabei wirkt nämlich die besonders bei den ersten Linien stärker in Erscheinung tretende Linienkrümmung verbreiternd. Da bei unseren Untersuchungen eine Spalthöhe von 1 mm ausreichte, fällt die Korrektur sehr klein aus.

Der Verbreiterungseffekt durch die Präparathöhe läßt sich aber auch dadurch eliminieren, daß die aus verschiedenen hkl 's ($\vartheta < 45^\circ$) erhaltenen Teilchengrößenwerte auf $\vartheta = 45^\circ$ extrapoliert werden. Eine hkl dieses Glanzwinkels weist keine Linienkrümmung auf und ist daher in dieser Beziehung fehlerfrei. Die Korrektur der Präparathöhe wurde in dieser Weise vorgenommen.

Berechnung der Primärteilchengröße und Gitterverzerrungen aus der Halbwertsbreite

Durch den unterschiedlichen mathematischen Zusammenhang der Teilchengröße und der Gitterverzerrung mit der Halbwertsbreite ist es möglich, beide Größen für sich aus der Halbwertsbreite b zu bestimmen.

Für die Primärteilchengröße Λ hat v. LAUE [18] unter Annahme würfelförmiger Teilchen die Formel

$$b = \frac{R \cdot \lambda}{\Lambda \cos \vartheta} \quad (2)$$

abgeleitet. Da bei der Röntgenaufnahme eines Präparates $R \cdot \lambda$ und Δ konstant sind, ändert sich die Halbwertsbreite b , wie die Formel erkennen läßt, umgekehrt proportional zum Cosinus des Glanzwinkels ϑ .

$$b = \frac{\text{const.}}{\cos \vartheta}$$

Mit steigendem Glanzwinkel nimmt die Halbwertsbreite somit langsam zu, wenn die Verbreiterung der Interferenzen durch die Teilchengröße bedingt ist.

Unter Gitterverzerrungen werden die Schwankungen der Netzebenenabstände innerhalb der Primärteilchen bzw. von Teilchen zu Teilchen verstanden. Die Differentiation der BRAGGSchen Gleichung ergibt für den Zusammenhang der Gitterverzerrung mit der Halbwertsbreite den Ausdruck

$$b = 4 R \cdot \text{tg } \vartheta \cdot \frac{da}{a} \quad (3)$$

a = Netzebenenabstand

da = Schwankung des Netzebenenabstandes

Die Halbwertsbreite b ändert sich demnach proportional zum Tangens ϑ :

$$b = \text{const.} \cdot \text{tg } \vartheta$$

Mit steigendem Glanzwinkel steigt die Halbwertsbreite somit sehr rasch an, wenn die Verbreiterung der Interferenzen auf Gitterverzerrungen zurückgeht.

Bei allen Präparaten muß also überprüft werden, nach welchen Funktionen sich die Halbwertsbreiten mit steigendem Glanzwinkel ändern.

Wenn die Halbwertsbreite (Verbreiterung der Interferenzen) allein durch Teilchengrößen bedingt ist, dann muß gemäß Formel 2 das Produkt aus Halbwertsbreite b und $\cos \vartheta$ einen konstanten Wert ergeben.

$$b \cdot \cos \vartheta = \text{const.} \quad (4)$$

Wird dagegen die Halbwertsbreite nur von Gitterverzerrungen verursacht, dann muß der Quotient aus der Halbwertsbreite b und $\text{tg } \vartheta$ konstant sein.

$$\frac{b}{\text{tg } \vartheta} = \text{const.} \quad (5)$$

Wenn Teilchengröße und Gitterverzerrung gemeinsam die Linienbreite beeinflussen, dann müssen die gesuchten Größen nach den hier nicht aufgeführten KOCHENDÖRFERSchen Gleichungen [16] aus den Halbwertsbreiten b zweier Interferenzen berechnet werden.

Für die Auswertung der bei unseren Untersuchungen erhaltenen Halbwertsbreiten mußte der in den Formeln 2 und 3 enthaltene Wert R dem angewandten Aufnahmeverfahren entsprechend durch den Ausdruck

$$2 R_F \cdot \cos (180^\circ - 2 \vartheta - \varepsilon)$$

ersetzt werden. Die Bedingungsgleichung (4) ist sinngemäß abzuändern in

$$\frac{b \cdot \cos \vartheta}{\cos (180^\circ - 2 \vartheta - \varepsilon)} = \text{const.} \quad (6)$$

und die Formel 5 in

$$\frac{b}{\text{tg } \vartheta \cdot \cos (180^\circ - 2 \vartheta - \varepsilon)} = \text{const.} \quad (7)$$

Meßmethodik

Für die Untersuchungen wurden die 4 Interferenzlinien (311), (400), (511) und (440) ausgewählt und nach dem Rückstrahlverfahren in der neu entwickelten Kammer aufgenommen. Als günstigste Einstellung ergab sich die asymmetrische Rückstrahlaufnahme mit einem Anstellwinkel $\varepsilon = 71^\circ$.

Da die Intensitätsunterschiede der festgelegten hkl's ziemlich groß sind und andererseits aber mit einer Aufnahme sämtliche hkl's in einer auswertbaren Form aufgenommen werden sollten, machte sich eine entsprechende Schwächung der starken Linien (311) und (400) mittels zweier verschieden starker Aluminiumfolien notwendig. Um die Gewähr zu haben, daß die Schwächungsbedingungen auch immer die gleichen sind, wurden die Aluminiumfolien bei jeder Aufnahme in der gleichen, durch Marken definierten Weise eingesetzt. Die Photometrierung der erhaltenen Interferenzlinien erfolgte mittels des auf Registrierung umgebauten Schnellphotometers (Zeiss) unter folgenden Bedingungen:

Breite der Spaltblende: 0,30 mm, entspricht infolge der 11fachen Vergrößerung der Aufnahme einer

effektiven Spaltbreite: 0,027 mm

Effektive Spalthöhe: 1,00 mm

Für das Verhältnis Laufgeschwindigkeit des Films zur Laufgeschwindigkeit des Registrierpapiers war die Übersetzung 1:50 gewählt worden.

Die Photometerkurven mußten anschließend umgezeichnet werden, um die Nichtlinearität des Galvanometerausgangs vom Photometer mit der Schwärzung des Filmes auszugleichen. Zu diesem Zweck wurde vorher mit dem Röntgengerät eine Schwärzungstreppe aufgenommen, mit dem Schnellphotometer die zugehörigen Galvanometerausgänge vermessen und graphisch die Beziehung Röntgenintensität/Galvanometerausgang aufgezeichnet.

Eine auf 0,005 mm genaue Bestimmung der Halbwertsbreiten B_0 war aus den umgezeichneten Photometerkurven gerade noch erreichbar, was einer Genauigkeit im ungünstigsten Fall von 3,5% entspricht.

Meßergebnisse

Die gemessenen Halbwertsbreiten, der Einfluß der oben genannten Korrekturen auf diese Breiten und die daraus errechneten Teilchengrößen gehen aus Tabelle 5 für die 60 min gemahlene Magnetcharge hervor.

Tabelle 5. Bestimmung der röntgenographischen Teilchengröße
Beispiel: 60 min Mahlcharge

ϑ	hkl	Halbwertsbreite		Teilchengröße [Å]	$\frac{b \cdot \cos \vartheta}{\cos (2 \vartheta + \varepsilon)}$	$\frac{b}{\operatorname{tg} \vartheta \cdot \cos (2 \vartheta + \varepsilon)}$
		B_0 [mm]	b [mm]			
20° 40'	(311)	0,440	0,300	275	0,739	2,090
25° 11'	(400)	0,600	0,422	277	0,735	1,721
33° 33'	(511)	0,890	0,587	300	0,657	1,191
37° 00'	(440)	1,020	0,702	297	0,685	1,147

Schließlich wurde überprüft, ob die Verbreiterung der Interferenzen durch Teilchengröße oder durch Gitterverzerrung bedingt ist. Dazu dienten die Formeln 6 und 7. Die erhaltenen Rechenwerte für die 60 min Mahlcharge werden in den letzten beiden Spalten der Tabelle 5 zusammengefaßt.

Eine graphische Darstellung der Funktion der Halbwertsbreite zur Teilchengröße und Gitterverzerrung gibt Bild 4. Wie die in Bild 4 wiedergegebenen Kurven

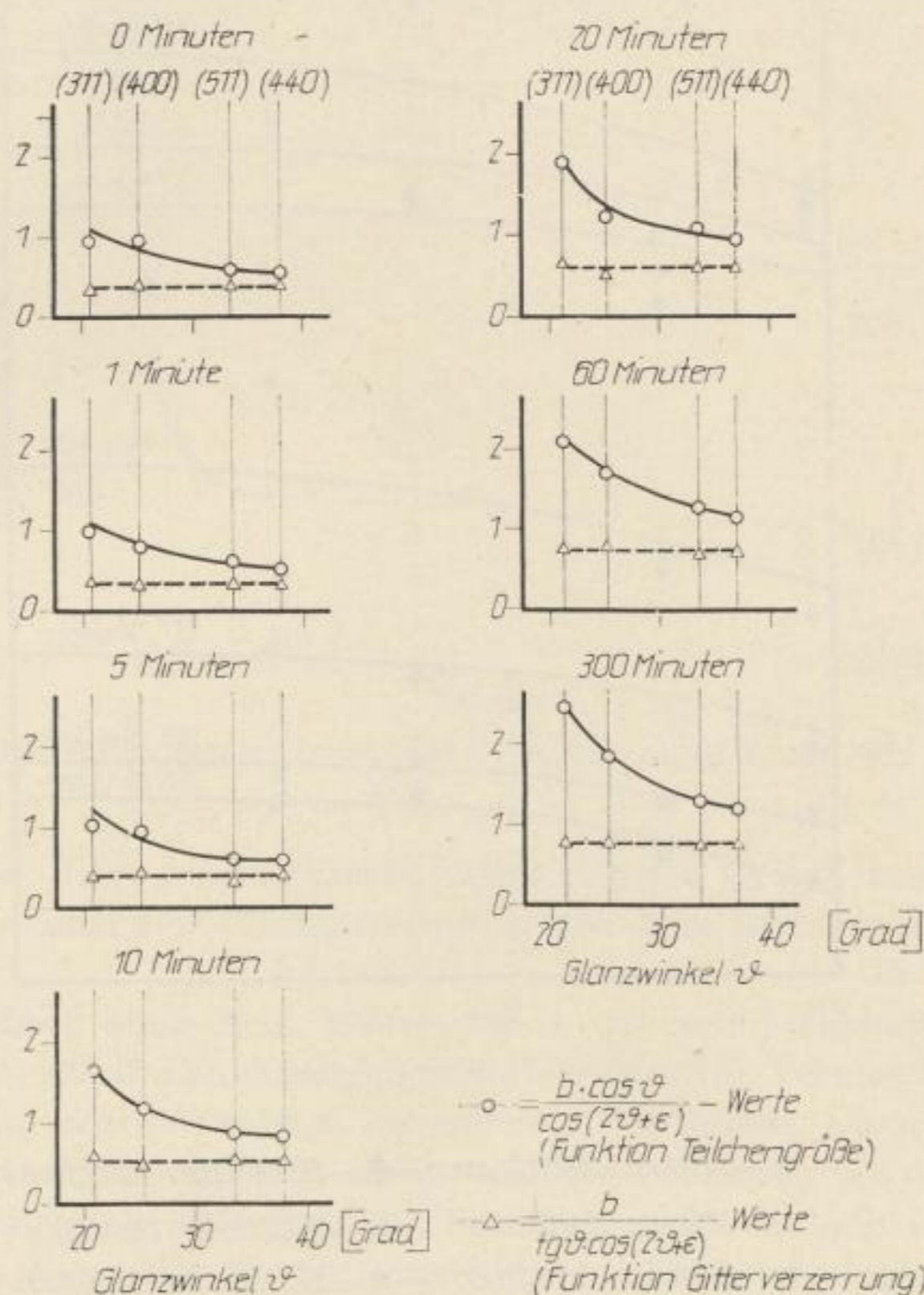


Bild 4. Graphische Untersuchung der Funktion Halbwertsbreite/Glanzwinkel im Hinblick auf Teilchengröße und Gitterverzerrung der Mahlchargen von 0 bis 300 Minuten

der $b \cos \vartheta / \cos(2\vartheta + \epsilon)$ -Werte (Funktion Teilchengröße) für alle Proben übereinstimmend zeigen, sind diese in dem betrachteten Winkelbereich konstant. Das bedeutet also, daß keine Gitterverzerrungen vorlagen und somit die Halbwertsbreitenänderungen allein auf Teilchengrößeneffekte zurückging. Damit aber ist die oben aufgeführte Bedingungsgleichung erfüllt. Die Teilchengrößenberechnung konnte daher nach Formel 2 erfolgen. Der in Bild 4 bei den $b / \operatorname{tg} \vartheta \cos(2\vartheta + \epsilon)$ -Kurven mit zunehmender Mahldauer größer werdende Abfall der Kurven von der Linie (311) nach (440) gibt bereits die beim Mahlvorgang eintretende Teilchenverkleinerung qualitativ wieder.

Die berechneten Teilchengrößenwerte in Abhängigkeit von der hkl bzw. vom Glanzwinkel sind in Bild 5 für die verschiedenen Mahlproben aufgetragen. Zur Ermittlung der mittleren Teilchengröße erfolgte Extrapolation der Werte auf $\vartheta = 45^\circ$ (Beseitigung des Einflusses der Präparathöhe).

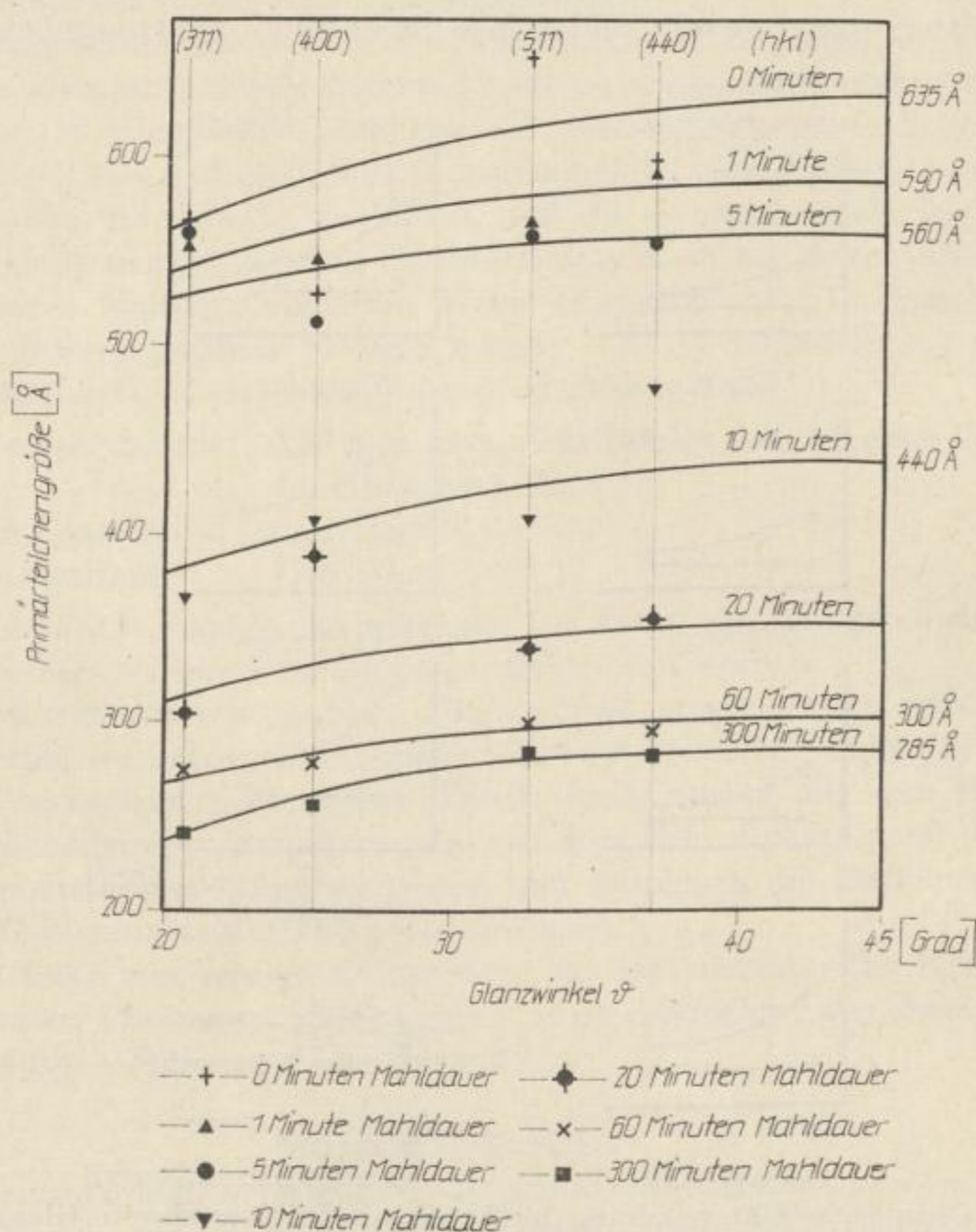


Bild 5. Röntgenographische Teilchengröße der Mahlchargen (graphische Extrapolation auf $\delta = 45^\circ$)

Die so ermittelten Werte für die mittlere Primärteilchengröße der verschiedenen Mahlchargen sind in Bild 6 in Abhängigkeit von der Mahldauer aufgetragen. Die in diesem Bild dargestellte Abhängigkeit der Teilchengröße von der Mahldauer läßt eindeutig erkennen, daß bis zu einer Mahldauer von etwa 20 min der Mahlvorgang von einer starken Primärteilchenverkleinerung begleitet ist. Die Teilchengröße sinkt dabei von 600 Å auf 350 Å, also auf etwa die Hälfte der Ausgangsgröße. Es ist bei den Größenangaben allerdings zu beachten, daß die Genauigkeit dieser Werte nur etwa 20% beträgt.

Bestimmung der Gitterstörungen

Unter dem Begriff „Gitterstörungen“ („Gitteraufrauungen“) sind nach FRICKE LOHRMANN und WOLF jene Veränderungen im Gitteraufbau zu verstehen, die anschaulich dahingehend erklärt werden können, daß vereinzelte Atome im Gitter durch Wärme- oder andere Energieeinwirkungen eine von ihrem idealen Gitter-

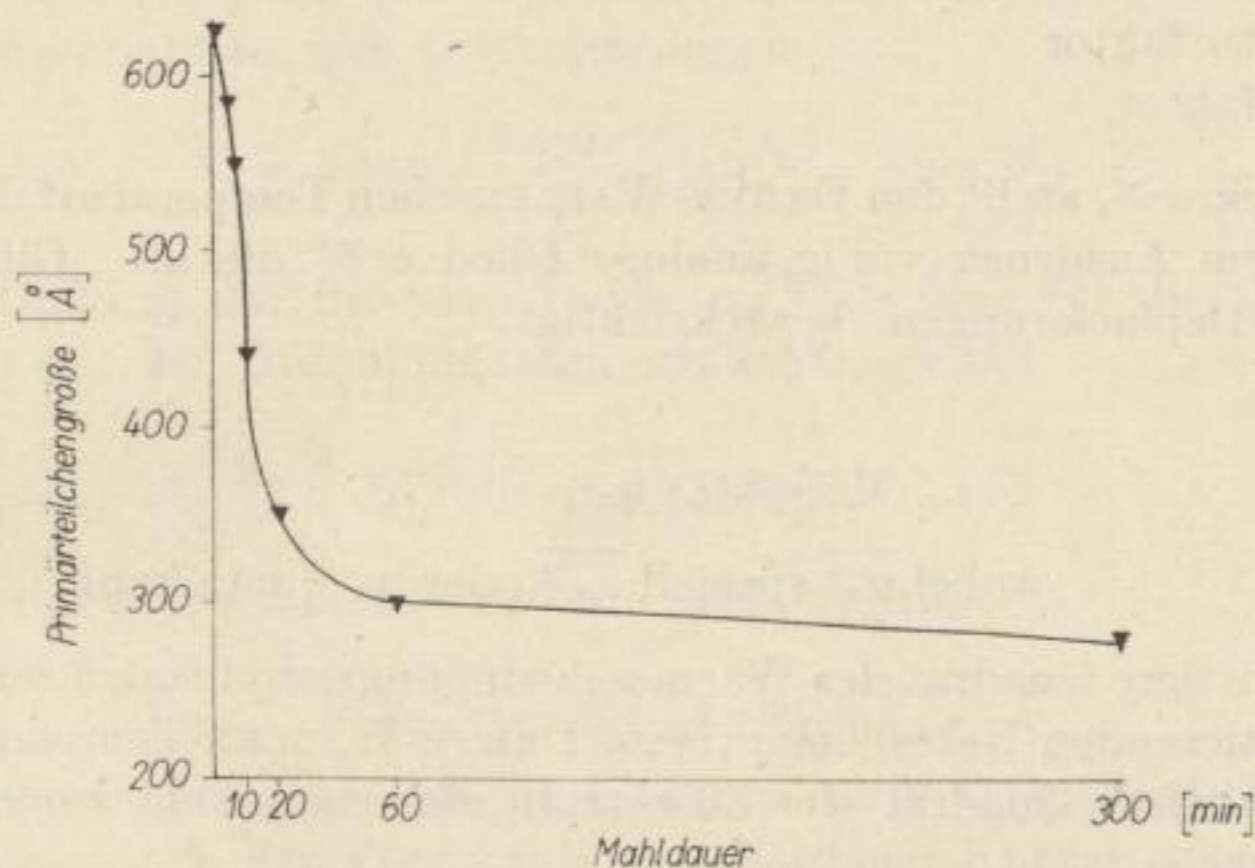


Bild 6. Mittlere Primärteilchengröße in Abhängigkeit von der Mahldauer

punkt abweichende Lage eingenommen haben und auf Grund ihrer, der Versuchstemperatur entsprechenden Wärmebewegung um diese nichtidealen Gitterpunkte schwingen.

Röntgenographisch sind diese Störungen in der mit steigendem Glanzwinkel zunehmenden Intensitätsabnahme der Interferenzen im Vergleich zur Intensität der Linien der ungestörten Probe zu erkennen und erfaßbar. Die rechnerische Auswertbarkeit der Röntgenaufnahme beruht auf der Tatsache, daß diese Intensitätsabnahme mathematisch der gleichen Funktion gehorcht wie jene Intensitätsabnahme, die als Folge der Temperatur für die Wärmeschwingungen gilt. Diese Gitterstörungen werden daher speziell als „wärmeschwingungsähnliche“ Gitterstörungen bezeichnet.

Natürlich läßt sich aus den röntgenographischen Daten nicht die Auslenkung des einzelnen Atoms, sondern nur eine mittlere Störampplitude errechnen. Sie gibt in Å-Einheiten an, um wieviel alle Atome im Mittel aus ihrer idealen Lage verschoben sind.

Berechnung der Gitterstörungsamplitude

Unter Berücksichtigung von wärmeschwingungsähnlichen Gitterstörungen gilt für die Integralintensität einer Interferenzlinie auf dem Film der Ansatz:

$$I_{(hkl)} = K \cdot A \cdot H \cdot L \cdot P \cdot [S \cdot F \cdot e^{-M'} \cdot e^{-M''}]^2$$

K = eine für den ganzen Film konstante und von der Belichtung und Behandlung des Films abhängige Größe (Aufnahmekonstante)

A = Absorptionsfaktor

H = Flächenhäufigkeitszahl

L = Lorentzfaktor

P = Polarisationsfaktor

S = Strukturfaktor

F = Atomfaktor.

Der Ausdruck $e^{-M'}$ stellt den DEBYE-WALLERSchen Temperaturfaktor dar, während das diesem Ausdruck völlig analoge Glied $e^{-M''}$ die als „Gitterstörungen“ bezeichneten Deplacierungen berücksichtigt.

M entspricht:

$$M = 8\pi^2 \cdot \overline{u_x^2} \cdot \sin^2\vartheta/\lambda^2,$$

wobei $\overline{u_x^2}$ speziell $\overline{u_x'^2}$ oder $\overline{u_x''^2}$ sein kann.

$\overline{u_x'^2}$ = das mittlere Quadrat der Wärmeschwingungsamplituden senkrecht zu den reflektierenden Netzebenen (beim DEBYE-WALLER-Temperaturfaktor)

$\overline{u_x''^2}$ = das mittlere Quadrat der Störamplituden senkrecht zur reflektierenden Netzebene.

Für die Bestimmung der Gitterstörungen wurde die nachfolgend beschriebene, von FRICKE und GWINNER ausgearbeitete Methode ausgewählt, da diese aufnahmetechnisch sehr günstig ist und außerdem keine Daten über die Struktur der untersuchten Substanz voraussetzt. Die Tatsache, daß bei diesem Verfahren infolge des Vergleichs des gestörten mit einem als ungestört angenommenen Präparat die Gitterstörungen nicht ihrem absoluten Wert nach erfaßt werden konnte, stellte für unsere Untersuchungen keinen Nachteil dar, da hier nur der Gang der Gitterstörungen im Zusammenhang mit dem Mahlprozeß interessierte.

Bei den genannten Methoden wird zunächst aus den Integralintensitäten zweier Interferenzen I_1 und I_2 ($\vartheta_1 < \vartheta_2$) der Quotient Q_I gebildet, und zwar sowohl vom gestörten ($Q_{I(\text{gest.})}$) als auch vom ungestörten Präparat ($Q_{I(\text{ungest.})}$). Hierbei fällt für beide Quotienten — wie die folgenden Formeln zeigen — die Aufnahmekonstante K heraus:

$$Q_{I(\text{gest.})} = \frac{I_{1(\text{gest.})}}{I_{2(\text{gest.})}} = \frac{K \cdot A_1 \cdot H_1 \cdot L_1 \cdot P_1 \cdot [S_1 \cdot F_1 \cdot e^{-M_1'} \cdot e^{-M_1''}]^2}{K \cdot A_2 \cdot H_2 \cdot L_2 \cdot P_2 \cdot [S_2 \cdot F_2 \cdot e^{-M_2'} \cdot e^{-M_2''}]^2}$$

$$Q_{I(\text{ungest.})} = \frac{I_{1(\text{ungest.})}}{I_{2(\text{ungest.})}} = \frac{K \cdot A_1 \cdot H_1 \cdot L_1 \cdot P_1 \cdot [S_1 \cdot F_1 \cdot e^{-M_1'}]^2}{K \cdot A_2 \cdot H_2 \cdot L_2 \cdot P_2 \cdot [S_2 \cdot F_2 \cdot e^{-M_2'}]^2}$$

In den Ausdrücken für die Intensität der Linien für die ungestörte Probe entfällt das Gitterstörungsglied $e^{-M''}$, da $e^{-2M''} = 1$, denn für dieses wird definitionsgemäß die Gitterstörampplitude $u_x'' = 0$ angenommen, was aber in Wahrheit bei der Probe durchaus nicht der Fall sein muß.

Aus den beiden Quotienten $Q_{I(\text{gest.})}$ und $Q_{I(\text{ungest.})}$ wird nun wiederum der Quotient Q gebildet. Damit fallen alle Intensitätsfaktoren außer dem Störeinfluß weg, und es ergibt sich

$$Q = \frac{Q_{I(\text{gest.})}}{Q_{I(\text{ungest.})}} = \frac{e^{-2M_1''}}{e^{-2M_2''}} = e \exp. 2 (M_2'' - M_1'')$$

und unter Berücksichtigung des ausführlichen Ausdrucks für M'' und unter Annahme richtungsunabhängiger Gitterstörungen

$$Q = e \exp. \frac{16 \pi^2 \overline{u_x''^2}}{\lambda^2} (\sin^2 \vartheta_2 - \sin^2 \vartheta_1).$$

Das mittlere Quadrat der Störampplituden $\overline{u_x''^2}$ als Maß für die Gitterstörungen läßt sich somit aus den Aufnahmedaten ermitteln, gemäß

$$\overline{u_x''^2} = \ln Q \cdot \frac{\lambda^2}{16 \pi^2 (\sin^2 \vartheta_2 - \sin^2 \vartheta_1)}.$$

Durch Radizieren erhält man die mittlere Störampplitude $\overline{u_x''}$.

Messmethodik und Ergebnisse

Für die Integration der Intensitätskurve kam die Wägemethode in Anwendung. Die durch Umzeichnen der Photogramme erhaltenen Kurven wurden dazu sorgfältig auf gutes, in der Dicke sehr gleichmäßiges Transparentpapier übertragen. Nach dem Ausschneiden der Kurven erfolgte die Auswägung der Papierstücke auf der analytischen Waage.

Die erläuterte Quotientenbildung aus den Integralintensitäten (d. h. also den Gewichten der Kurvenstücke) je zweier Interferenzen einer Aufnahme ist für alle möglichen Kombinationen der untersuchten hkl-Linien durchgeführt worden. Von diesen Werten ausgehend, wurde das mittlere Quadrat der Störampplituden und die mittlere Störampplitude berechnet, wie Tabelle 6 als Beispiel zeigt.

Tabelle 6. Bestimmung der röntgenographischen Gitterstörung
Beispiel: (311)/(440)-Netzebenenkombination

Zeit	Intensität [g]		Intensitäts- quotient (311)/(440)	$\log \frac{Q_{(\text{gest.})}}{Q_{(\text{ungest.})}}$	$\overline{u_x''}$
	(311)	(440)			
0	0,1013	0,2248	0,451	0	0
1	0,0659	0,1442	0,457	0,006	0,033
5	0,1108	0,2358	0,469	0,017	0,057
10	0,0708	0,1450	0,488	0,034	0,082
20	0,1002	0,1871	0,537	0,076	0,122
60	0,1508	0,3449	0,437	9,986	— 0,052
300	0,0918	0,2242	0,410	9,958	— 0,091

Für die verschiedenen Netzebenenkombinationen ist der Zusammenhang dieser mittleren Störampplituden (Gitterstörung) mit der Mahldauer der Proben aus Bild 7 zu erkennen.

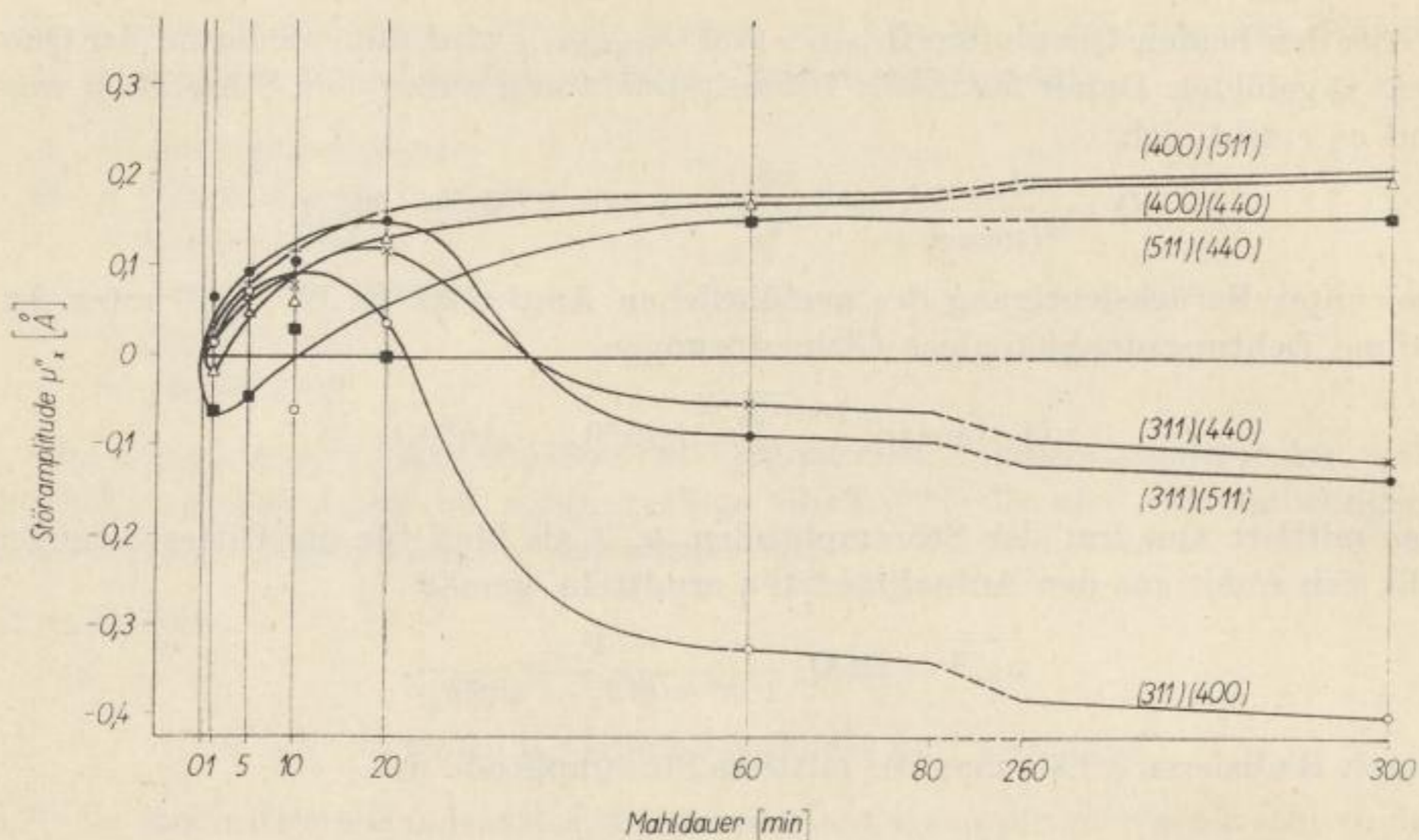


Bild 7. Gitterstörungen für die verschiedenen Netzebenenkombinationen in Abhängigkeit von der Mahldauer

Des weiteren wurde — wie allgemein üblich — aus den mittleren Quadraten der Störampplituden für die gewählten Netzebenenkombinationen der Mittelwert gebildet und daraus die Störampplitude (mittlere Gitterstörung) berechnet. Graphisch ergab sich aus diesen Werten der in Bild 8 dargestellte Kurvengang im Zusammenhang mit der Mahldauer der einzelnen Magnetitchargen.

Die Berechnung der mittleren quadratischen Gitterstörungen führt bei Berücksichtigung der verschiedenen Netzebenen zu unterschiedlichen Werten. Ein ähnliches Ergebnis fand BOAS [19] an Gold (Feilspänen), das ebenfalls im kubischen System kristallisiert.

Die graphische Darstellung der aus der mittleren quadratischen Störampplitude berechneten mittleren Störampplitude (kurz „Gitterstörung“) für die verschiedenen Netzebenenkombinationen in Abhängigkeit von der Schwingmahldauer (Bild 7) läßt die überraschende Tatsache erkennen, daß bis zu einer Mahldauer von 20 min alle Kurven eine im Ausmaß nahezu gleich große Erhöhung der Gitterstörung aufweisen. Bei höheren Mahlzeiten nehmen die aus den Netzebenenkombinationen (311)/(400), (311)/(511) und (311)/(440) berechneten Störampplituden ab, während die der Kombinationen (400)/(511), (400)/(440) und (511)/(440) nur noch eine geringfügige Erhöhung erfahren und deutlich erkennbar einem Grenzwert zustreben. Größenordnungsmäßig überwiegt bei weitem die Gitterstörungsabnahme. Sie führt zu Werten, die erheblich unter denen der ungemahlten Substanz liegen.

Die auftretenden negativen Werte sind dadurch zu erklären, daß bei der Auswertemethode die Ausgangssubstanz in der Gitterstörung gleich Null gesetzt wird. Mit einem hohen Ordnungsgrad des natürlichen ungemahlten Magnetits konnten wir von vornherein rechnen. Er fand seine Bestätigung in der gemessenen Gitter-

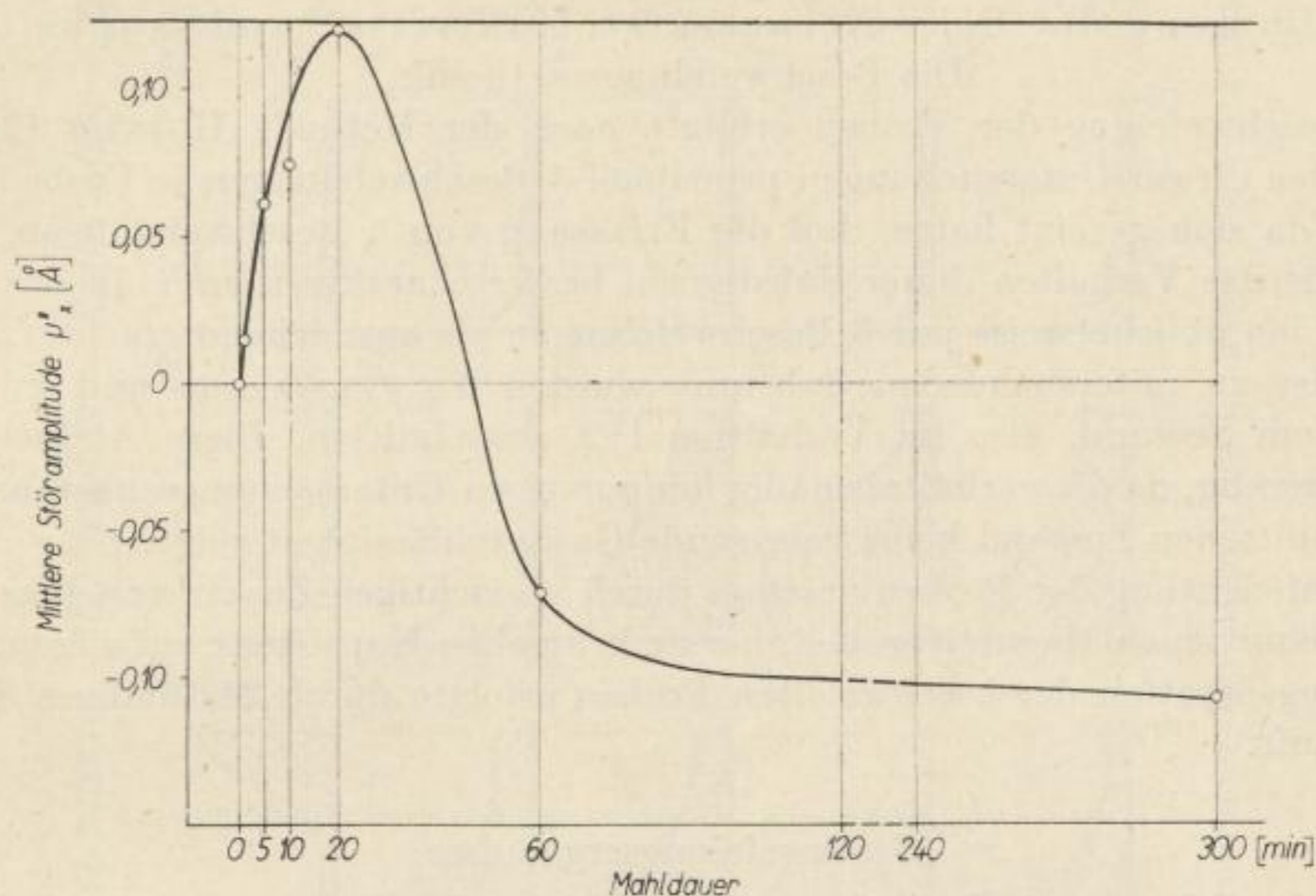


Bild 8. Mittlere Gitterstörung in Abhängigkeit von der Mahldauer

konstante, die dem idealen Wert entsprach. Die „negativen Gitterstörungen“ bei größeren Schwingmahlzeiten sagen aus, daß die gemahlene Probe einen höheren Ordnungszustand aufweisen als die Ausgangsprobe. Wahrscheinlich sind Gitterstörungen der Ausgangsprobe bei der Zerkleinerung des Magnetit-Handstücks mittels Stahlmörser entstanden.

Die Untersuchung des Gitterstörungsverlaufs im Zusammenhang mit den betrachteten Netzebenen bzw. deren Abständen läßt einen funktionellen Zusammenhang erkennen. Die Gitterstörungen nehmen bei höherer Mahldauer um so stärker ab, je größer der Netzebenenabstand d der betrachteten Ebenen ist. So zeigt die Gitterstörungskurve der Kombination (311)/(400) ($d_{(311)} = 2,53 \text{ \AA}$; $d_{(400)} = 2,09 \text{ \AA}$) eine große Gitterstörungsabnahme, während die der Kombination (311)/(511) ($d_{(511)} = 1,63 \text{ \AA}$) bedeutend geringer ist und die der Kombination (311)/(440) ($d_{(440)} = 1,48 \text{ \AA}$) noch niedriger liegt. Auch beim Vergleich der Werte der Kombination (440)/(511) und (400)/(440) mit der Kombination der Netzebenen (511)/(440), also denen mit niedrigstem Netzebenenabstand, stellt man fest, daß die Beeinflussung der Gitterstruktur im Sinne einer Ausheilung um so geringer ist, je kleinere Abstände die betrachteten Netzebenen aufweisen.

Die zusammenfassende Darstellung von Bild 8 sagt aus: Bis 20 min Mahldauer nimmt die mittlere Gitterstörung gegenüber der Ausgangsprobe um $0,12 \text{ \AA}$ zu. — Bei höherer Mahldauer werden die Gitterstörungen wieder kleiner, um schließlich negative Werte anzunehmen. Damit tritt eine Ausheilung der Gitterstörung ein. Die z. B. bei 300 min schwinggemahlene Magnetitprobe weist ein wesentlich geordnetes Gitter auf als die unbehandelte natürliche Probe. — Für die mittlere Gitterstörung der Kristallite sind praktisch die Gitterstörungen der Netzebenen mit großem Abstand ausschlaggebend.

Bestimmung der Schwefelwasserstoffaktivität und -kapazität Die Beschwefelungsmethodik

Die Beschwefelung der Proben erfolgte nach der Methode Hofsäss [20]. Es wurden bei diesen Untersuchungen prinzipiell 5 Beschwefelungen je Probe durchgeführt, da sich gezeigt hatte, daß die Erfassung von 5 Beschwefelungen Werte liefert, die das Verhalten dieser Substanzen besser charakterisieren. In der Industrie werden üblicherweise nur 3 Beschwefelungen als ausreichend erachtet.

Von der zu untersuchenden Substanz wurden 6 g eingewogen und mit 12 g gereinigtem Seesand, also im Verhältnis 1:2, verschnitten. Diese Auflockerung war notwendig, da die verhältnismäßig feinpulvrigen Untersuchungssubstanzen im unverschnittenen Zustand keine genügende Gasdurchlässigkeit zeigten.

Die Anfeuchtung der Proben geschah durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu den verschnittenen Magnetitproben, bis sie krümelige Konsistenz aufwiesen.

Die Regeneration der beschwefelten Proben erfolgte durch 24stündiges Stehen an der Luft.

Beschwefelungsergebnisse

Die Schwefelwasserstoffaufnahme aller Magnetitchargen für die einzelnen Beschwefelungen von 1 bis 5 zeigt Bild 9. Aus jedem kleinen Diagramm kann man für jede Beschwefelung die pro Überführung von 100 ml Schwefelwasserstoff aufgenommene Menge ablesen. Die Volumina wurden nicht reduziert. — Eine Zusammenfassung dieser Diagramme und gleichzeitig eine Erweiterung durch Umrechnung auf die Schwefelaufnahme der magnetitischen Probemasse bringt Tabelle 7. Spalte 2 enthält die Schwefelwasserstoffkapazität jeder Beschwefelung (15 einzelne Überführungen) und die Summe aller 5 Beschwefelungen. Die Gasvolumina wurden reduziert. Spalte 3 gibt die aus den aufgenommenen Gasvolumen errechneten Schwefelmengen in Gramm wieder. Spalte 4 weist die prozentualen Anteile an aufgenommenem Schwefel, bezogen auf 6 g eingesetzten Magnetit (Probemasse), aus. Da den Praktiker auch die Schwefelaufnahme, bezogen auf die ausgebrachte Masse (Magnetit und Schwefel) interessiert, wurden in Spalte 5 diese Werte für die Summe von 5 Beschwefelungen aufgenommen. Die zur Auflockerung verwendete Strecksubstanz Sand blieb unberücksichtigt.

Den Zusammenhang zwischen der Gesamtschwefelwasserstoffaufnahme und der Mahldauer der Proben bringt Bild 10 zum Ausdruck.

Diskussion der Ergebnisse

1. Der für den ungemahlten Magnetit gefundene und in Tabelle 7 aufgeführte Wert für die Gesamtschwefelwasserstoffaufnahme zeigt, daß der natürliche Magnetit an sich schon aktiv war, wenn auch nicht in dem Maße, wie von technisch verwendbaren Gasreinigungsmassen erwartet wird. Diese Tatsache ist insofern auffallend, als auf Grund der Entstehung des natürlichen Magnetits angenommen werden muß, daß es sich hierbei um eine ideal kristallisierte Substanz handelt und solche allgemein inaktiv sind. Im einzelnen sollen zunächst an Hand von Bild 9 die Beschwefelungskurven ungemahlten Magnetits diskutiert werden:

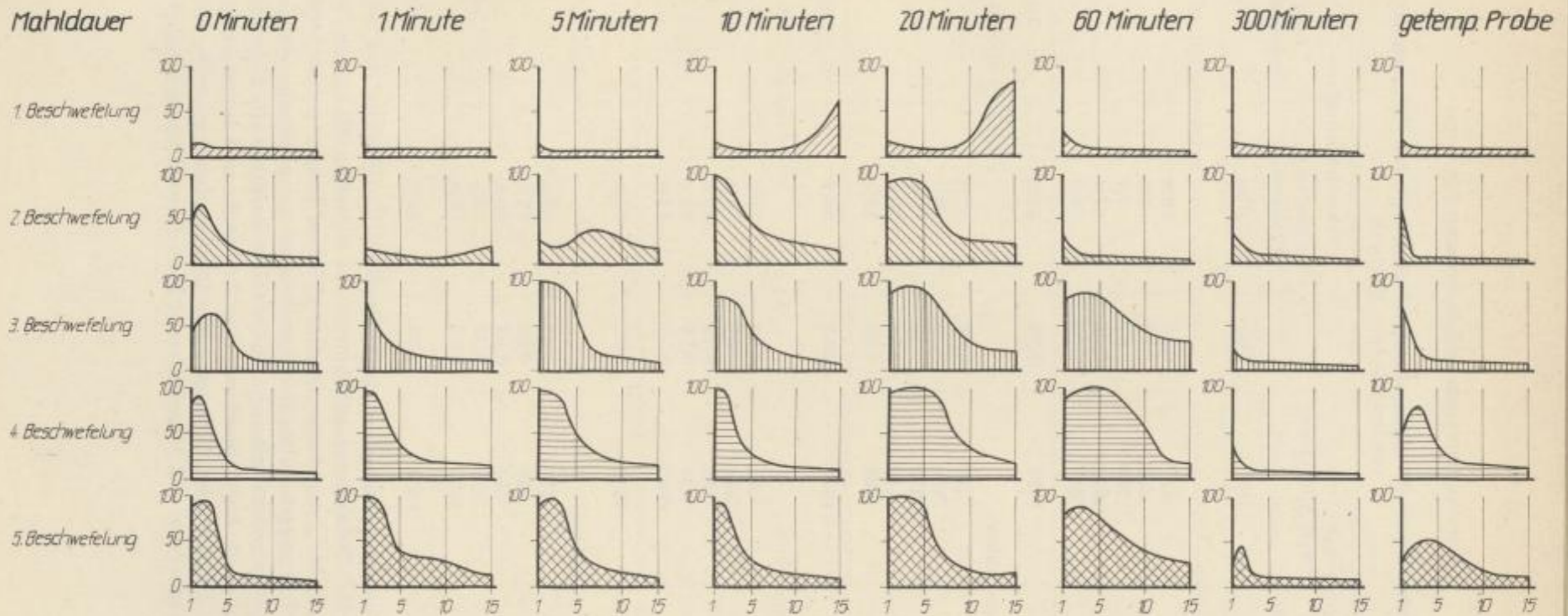


Bild 9. Schwefelwasserstoffaufnahme von natürlichem Magnetit in Abhängigkeit von der Mahldauer, der Anzahl der Überführungen und Beschwefelungen

Tabelle 7. Schwefelwasserstoff- bzw. Schwefelaufnahme der Schwingmahlchargen von natürlichem Magnetit

Zahl der Beschwefelungen	H ₂ S-Aufnahme ² [ml]	Schwefelaufnahme		
		[g]	bez. auf Probemasse [%]	bez. auf Probemasse + S [%]
Magnetit ungemahlen				
1	119	0,17	2,8	
2	248	0,35	5,8	
3	330	0,47	7,7	
4	314	0,45	7,4	
5	382	0,55	8,9	
1—5	1393	1,99	33,2	24,9
Magnetit 1 min gemahlen				
1	55	0,08	1,3	
2	130	0,19	3,1	
3	350	0,50	8,3	
4	449	0,64	10,7	
5	534	0,76	12,7	
1—5	1518	2,17	36,1	26,5
Magnetit 5 min gemahlen				
1	62	0,09	1,5	
2	344	0,49	8,2	
3	502	0,72	12,0	
4	530	0,76	12,6	
5	499	0,71	11,9	
1—5	1937	2,77	46,2	31,6
Magnetit 10 min gemahlen				
1	219	0,31	5,2	
2	476	0,68	11,3	
3	444	0,63	10,6	
4	398	0,57	9,5	
5	397	0,57	9,5	
1—5	1934	2,76	46,1	31,5

Es zeigt sich übereinstimmend bei den 5 Beschwefelungskurven, daß die Proben zu Beginn der H₂S-Behandlung zunehmend bis zu einem Maximum Schwefelwasserstoff absorbieren, um dann etwa im gleichen Tempo zu erschöpfen. Die restlichen Schwefelwasserstoffüberführungen bringen nur noch eine geringe, nahezu konstante H₂S-Aufnahme mit sich. Des weiteren bestätigt die Kurvenbetrachtung in der Richtung 1. bis 5. Beschwefelung die bereits an Luxmassen bekannte, von SIMON und LANG [21] auch für andere Eisenoxide gefundene und in den Untersuchungen von SCHRADER und Mitarbeitern [22] an Kiesabbränden nachgewiesene

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Zahl der Beschwefelungen	H ₂ S-Aufnahme ² [ml]	[g]	Schwefelaufnahme	
			bez. auf Probemasse [%]	bez. auf Probemasse + S [%]
Magnetit 20 min gemahlen				
1	368	0,53	8,8	
2	660	0,94	15,7	
3	811	1,16	19,3	
4	454	0,63	10,8	
5	918	1,31	21,9	
1—5	3211	4,57	76,5	43,3
Magnetit 60 min gemahlen				
1	120	0,17	2,9	
2	109	0,16	2,6	
3	746	1,06	17,8	
4	880	1,26	21,0	
5	720	1,03	17,1	
1—5	2575	3,68	61,4	38,0
Magnetit 300 min gemahlen				
1	73	0,10	1,7	
2	107	0,15	2,5	
3	58	0,08	1,4	
4	83	0,12	2,0	
5	118	0,17	2,8	
1—5	439	0,62	10,5	9,4
Magnetit getempert				
1	69	0,10	1,6	
2	133	0,19	3,2	
3	185	0,26	4,4	
4	353	0,51	8,4	
5	352	0,50	8,4	
1—5	1092	1,56	26,0	21,0

² auf Normalbedingungen reduziert.

Tatsache, daß die regenerierten Produkte gegenüber Schwefelwasserstoff stärker aktiv sind als die jeweiligen Ausgangsprodukte sein können. Als Erklärung für die gefundene Selbstaktivierung kann auch für Magnetite die Umwandlung des bei der Beschwefelung gebildeten Eisen(III)-sulfids in je nach Regenerationsmethode mehr oder weniger gittergestörte und somit aktive Eisen(III)-hydroxide herangezogen werden, zumal bei der Regeneration der untersuchten Proben diese in zunehmendem Maße eine rostbraune Farbe annahmen, während die Ausgangssubstanz grau-

schwarz vorlag. Die erstaunliche Tatsache, daß die Selbstaktivierung bis zur 5. Beschwefelung anhält und evtl. noch weiterhin auftreten würde, läßt darauf schließen, daß die eingesetzte Magnetitsubstanz verhältnismäßig große Sekundärteilchen besaß. Es muß bei der Beschwefelung angenommen werden, daß nur eine in der Dicke begrenzte Oberflächenschicht der Teilchen zur Reaktion mit dem

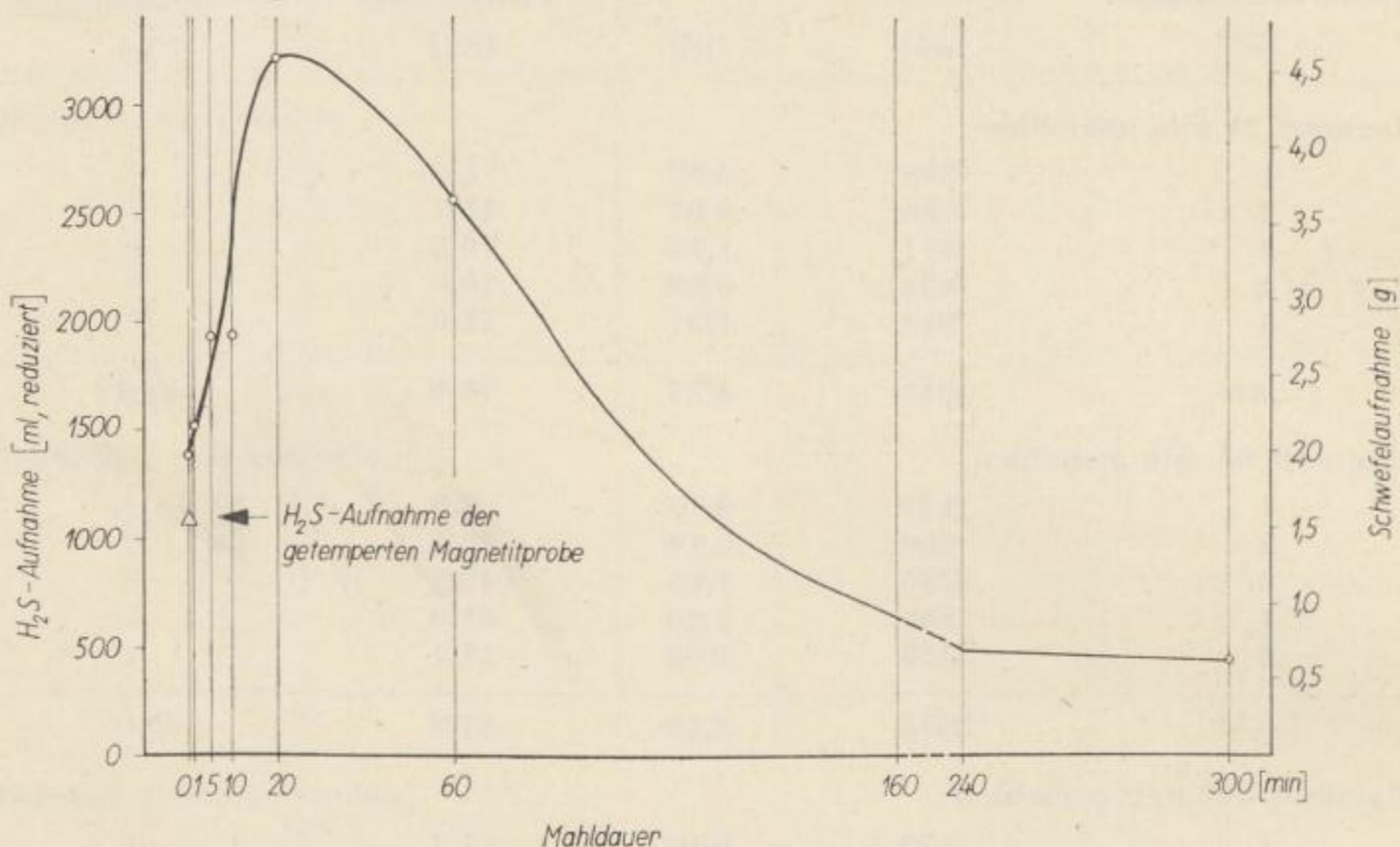


Bild 10. Gesamtkapazität an Schwefelwasserstoff bzw. Schwefel von natürlichem Magnetit in Abhängigkeit von der Mahldauer je 6 g Probemasse

Schwefelwasserstoff kommt, weil diese Schicht infolge ihrer größeren Raumbeanspruchung gleichzeitig das Innere der Teilchen nach außen hin abschirmt. Es bleibt somit anfangs ein Großteil der Substanz an dem Beschwefelungsvorgang vollkommen unbeteiligt. Bei der Regeneration aber tritt Sekundärteilchenverkleinerung (wenn auch nicht unbedingt durch Spaltung, so aber doch durch die Oberflächenabtragung) und damit eine Erhöhung des bei der nächsten Beschwefelung der Reaktion zugänglichen Substanzanteils und damit der Aktivität ein.

2. Eine Betrachtung der ersten Beschwefelung der einzelnen, durch unterschiedliche Mahlzeit charakterisierten Proben (Bild 9) läßt erkennen, daß die Schwingmahlung die Anfangsaktivität der Proben beeinflusst. Bei 20 min Mahldauer zeichnet sich ein Maximum in der Anfangsaktivität ab. Des weiteren ist zu ersehen, daß die Aktivität der über diese Zeit hinaus gemahlten Proben kleiner als die der Ausgangssubstanz wird. Daß dieser Effekt hierbei nicht — wie bei diesen Werten angenommen werden könnte — durch Meßfehler vorgetäuscht wurde, geht aus Bild 10 hervor, in dem die bedeutend zuverlässigere Gesamtschwefelwasserstoffaufnahme aufgetragen ist und den gleichen Gang zeigt.

Interessant ist das Studium des Verlaufs der Schwefelwasserstoffaufnahme. Die Schwefelwasserstoffaufnahme bei der ungemahlten Probe ist grundsätzlich verschieden gegenüber den durch Mahlen stark aktivierten Proben (z. B. die 10-min-

bzw. die 20-min-Probe). Zwar nehmen auch diese (vgl. Bild 9) anfangs solange Schwefelwasserstoff auf, bis die Proben oberflächlich mit Schwefelwasserstoff beladen sind, was äußerlich an der hauchartig verlaufenden Schwarzfärbung der Probe erkannt werden konnte; dann aber erfolgt über eine gewisse Anzahl Überführungen nur eine geringe, konstante Schwefelwasserstoffaufnahme. In dieser Periode konnte eine langsame Erwärmung der Proben festgestellt werden. Im Anschluß hieran springt die Probe plötzlich erneut an und nimmt in einem gegenüber der Anfangsaufnahme erheblich größerem und von Überführung zu Überführung zunehmendem Maße Schwefelwasserstoff auf. Da auf Grund der vorgegebenen Untersuchungsbedingungen die Beschwefelungen bei 15 Überführungen abgebrochen werden mußten, konnte nicht das bei der weiteren Schwefelwasserstoffbeladung zu erwartende und in Untersuchungen an Kiesabbränden nachgewiesene Aufnahme-maximum gefunden werden. Andererseits ergab sich gerade durch diese angewandte Untersuchungsmethode die wertvolle Tatsache, daß die Erscheinung des „Anspringens“ durchaus nicht allein bei der ersten Beschwefelung zum Ausdruck kommen muß. Wie nämlich die Kurven der 1. und 2. Beschwefelung der 1 min bzw. 5 min gemahlten Proben erkennen lassen, zeigt sich bei der ersten Beschwefelung noch eine vollkommene Inaktivität der Proben, während bei der 2. Beschwefelung sowohl die charakteristische Anfangsaktivität als auch das Anspringen — bei der 5-min-Probe in erhöhtem Maße — auftreten.

3. Der Vergleich der Beschwefelungen der verschiedenen Mahlproben in der Richtung 1. bis 5. Beschwefelung läßt im Großen und Ganzen erkennen, daß der Verlauf der Schwefelwasserstoffaufnahme — abgesehen vom Anspringeffekt — gleichförmig vor sich geht. Im einzelnen zeigt sich, daß bei der 1 min gemahlten Probe genauso wie bei der ungemahlten eine mit jeder Regeneration zunehmende Schwefelwasserstoffkapazität auftritt, während die durch den Mahlprozeß aktivierten Proben in der Abhängigkeit der Schwefelwasserstoffkapazität von der Beschwefelung und Regeneration ein Maximum durchlaufen.

Die 300 min gemahlene Probe zeigt eine selbst gegenüber der ungemahlten Probe gut erkennbare, ausgesprochene Passivität. Die Tendenz der mit zunehmender Beschwefelung und Regeneration stattfindenden Kapazitätserhöhung, wie bei der ungemahlten bzw. 1 min gemahlten Probe, kommt auch hier wieder zum Ausdruck. Die Erscheinung, daß die 300 min gemahlene Probe eine gegenüber der ungemahlten Ausgangssubstanz geringere Schwefelwasserstoffaufnahme aufweist, bestätigt die gefundene Feststellung, daß der natürliche Magnetit von vornherein aktiv vorlag.

4. Um diese Tatsache noch von anderer Seite her zu beweisen, wurde eine ungemahlene Magnetitprobe 5 Stunden bei 400 °C unter Stickstoffatmosphäre getempert. Mit Absicht war die Temperatur nur auf 400 °C festgesetzt worden, damit auf keinen Fall eine die Meßergebnisse verfälschende Phasenänderung eintreten kann. Die Beschwefelungsergebnisse dieser durch das Tempern gegenüber dem natürlichen grau-schwarzen Magnetit rot-violett aussehenden Proben sind in Tabelle 7 mit aufgeführt. Des weiteren ist der Beschwefelungswert in Bild 10 ebenfalls graphisch dargestellt. Dies läßt eindeutig erkennen, daß der Temperprozeß eine

erhebliche Kapazitätsabnahme verursacht hat. Erst nach der 3. Regeneration, also bei der 4. Beschwefelung, zeigt sich das beim ungemahlten und nicht getemperten Produkt bereits bei der 1. Beschwefelung auftretende Maximum. Ansonsten ist auch bei dieser Probe die wiederholt festgestellte Aktivierung durch Regeneration zu verzeichnen.

Eine Gegenüberstellung der entsprechenden Beschwefelungskurven für den getemperten und den 300 min gemahlten Magnetit lassen den nahezu gleichen Verlauf der Kurven deutlich werden. Quantitativ betrachtet ist die 300 min gemahlene Probe mit 439 ml Schwefelwasserstoffkapazität bei 5 Beschwefelungen gegenüber der getemperten Probe mit 1092 ml noch inaktiver (vgl. Tabelle 7). Auf Grund des analogen Wirkungseffektes des Temperprozesses und der Schwingmahlung mit einer Mahldauer von 300 min wird die Schlußfolgerung nahe gelegt, daß es sich bei beiden Prozessen um ihrem Wesen nach ähnliche Vorgänge handeln muß. Das bedeutet, daß der Effekt der Schwingmahlung der Gitterausheilung durch Temperaturwirkung entspricht. Die Annahme, die ihrem Wesen nach wärmeschwingungsähnlich definierte Gitterstörung für den Aktivitätseffekt verantwortlich zu machen, erscheint daher direkt zwingend.

5. Vollkommen eindeutig kommen in Bild 10 die auf Grund der vorangegangenen Diskussion bekannten Tatsachen zum Ausdruck:

- a) Ungemahlener, natürlicher Magnetit vermag Schwefelwasserstoff zu absorbieren.
- b) Schwingmahlung von Magnetit führt zu einer mechanischen Aktivierung gegenüber Schwefelwasserstoff. Mit steigender Schwingmahlzeit nimmt bis zu 20 min Mahldauer die Kapazität zu, um darüber hinaus wieder abzuklingen.
- c) Eine Temperprobe von natürlichem, gemörsertem Magnetit liegt in ihrer Schwefelwasserstoffaufnahme zwischen der nicht gemahlten und der am längsten gemahlten 300 min Charge.

Untersuchungen an Laugerückstandsmasse (LRS-Masse)

Aufbau der LRS-Masse

Allgemeines

Bei der hydrometallurgischen Nickelgewinnung fällt ein stark magnetisches Eisenoxidgemisch als Laugerückstandsmasse (LRS-Masse) an. Bei dem genannten Verfahren wird das stark eisenhaltige Nickelerz im Drehrohrofen mit Koks zu einer Nickel-Eisen-Luppe reduziert. Nach Zerkleinerung des Reaktionsproduktes wird die Luppe mittels Magnetscheidung von der Schlacke getrennt. Danach erfolgt eine oxydative Behandlung der Luppe in der Art, daß die Eisenbestandteile in Eisenoxide (hauptsächlich Fe_2O_3) übergeführt, das metallische Nickel aber möglichst nicht angegriffen werden. Da letzteres doch nicht ganz der Fall ist, erfolgt anschließend nochmals eine Reduktion des Röstgutes. Hierbei wird das beim Oxydationsprozeß

gebildete Nickeloxid wieder zu Nickel reduziert. Zugleich tritt aber auch eine weitgehende Umwandlung des Eisen(III)-oxids in Magnetit ein. Bei der anschließenden oxydierenden Laugung (Luftsauerstoff) des zuletzt erhaltenen Produktes in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumkarbonat wird das Nickel in Form des Nickelkomplexes $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ aus der Masse herausgelöst. Der nach der Saugzellenfiltration anfallende Rückstand stellt die hauptsächlich magnetische, noch stark ammoniakhaltige Laugerückstandsmasse dar. Beim Lagern gibt sie verhältnismäßig leicht die adhärierende Feuchtigkeit ab, und die Masse zerfällt dann in staubfeines, schwarz-braunes Pulver.

Chemische Analyse der LRS-Masse

Die bei 20 °C getrocknete Laugerückstandsmasse wurde, wie der natürliche Magnetit, auf den Eisen(II)- und Eisen(III)-Gehalt untersucht. Es ergaben sich folgende auf ganze Zahlen gerundete Werte (Tabelle 8):

Tabelle 8. Analyse der LRS-Masse

Eisen(II)-Gehalt	34 %
Eisen(III)-Gehalt	30 %
Gesamteisengehalt	64 %

Das Verhältnis des Eisen(II)-Anteils zum Gesamteisen bzw. zum Eisen(III)-Anteil der Proben läßt schon überschlagsmäßig erkennen, daß die Proben nicht rein magnetitisch sein können, sondern daß noch zweiwertige Eisenoxidanteile zu erwarten sind. Eine Rechnung zeigte, daß von den gefundenen 34% Eisen(II) auf Grund des Eisen(III)-Gehaltes nur 15% in Form des Magnetits vorliegen (ideale Zusammensetzung des Magnetits vorausgesetzt). Die restlichen 19% wären der Phase FeO zuzuordnen. Unter diesen Annahmen ergab sich für die LRS-Masse folgende phasenmäßige Zusammensetzung (Tabelle 9):

Tabelle 9. Phasenmäßige Zusammensetzung von LRS-Masse

Fe_3O_4	62 %
FeO	24 %
Eisenoxide	86 %

Eine ebenfalls durchgeführte qualitative röntgenographische Phasenanalyse bestätigte das Vorliegen von FeO neben Magnetit als Hauptbestandteil.

Aufbereitung der Mahlproben der LRS-Masse

Um eine gute Vergleichbarkeit der Mahlergebnisse der LRS-Reihen mit denen der Magnetitserie zu gewährleisten, wurden für diese Serien die gleichen Mahlzeiten wie für die Magnetitproben festgelegt.

Folgende Mahlserien wurden durchgeführt:

1. Trockenmahlung der 10 Stunden bei 130 °C getrockneten LRS-Masse
2. Naßmahlung der filternassen LRS-Masse

An Substanz kamen bei der 1. Mahlserie jeweils 80 g zum Einsatz. Diese Menge entspricht etwa $\frac{2}{3}$ der maximal möglichen Einsatzmenge und damit einer im technischen Maßstab durchaus noch wirtschaftlich tragbaren Mahlfüllung. Die Einbeziehung dieses Faktors in die LRS-Versuche entsprang der Zielstellung, die Ergebnisse als Grundlage für Versuche im technischen Maßstab verwerten zu können.

Für die Naßmahlung kamen jeweils 50 g der filternassen Substanz, mit 50 ml aufgeschwemmt und als Suspension in den Mahlbehälter überführt, zum Einsatz. Nach dem Mahlprozeß wurde die schmierige Mahlschubstanz mit Wasser aus dem Mahlbehälter herausgespült, die Aufschwemmung eine Zeitlang stehengelassen und danach das sedimentierte Mahlgut auf einer kleinen Nutsche abfiltriert und an der Luft getrocknet.

Meßergebnisse der Untersuchungen an den LRS-Proben

Eisen(II)- und Gesamteisengehalt

Es wurden von allen beiden Mahlserien Bestimmungen des Eisen(II)- und Gesamteisengehaltes durchgeführt. Es ergaben sich für den Eisen(II)-Gehalt, bezogen auf den Gesamteisengehalt, die in Tabelle 10 zusammengefaßt aufgeführten Werte.

Tabelle 10. Fe(II)-Gehalt, bezogen auf Gesamt-Fe-Gehalt von LRS-Masse der einzelnen Schwingmahlchargen

Mahldauer	Fe(II)-Gehalt [%]	
	130 °C getrocknet trocken gemahlen	filternaß naßgemahlen
ungemahlen	52,2	54,6
1 min gemahlen	52,3	
5 min gemahlen	52,9	53,4
10 min gemahlen	52,7	54,8
20 min gemahlen	53,2	54,7
60 min gemahlen	52,0	54,6
300 min gemahlen	52,7	52,8

Wie bei den Untersuchungen an der Mahlserie des Magnetits, so konnte auch bei diesen Bestimmungen festgestellt werden, daß das Verhältnis Eisen(II)-/Gesamteisengehalt unter Berücksichtigung der Inhomogenität der Proben allgemein nur innerhalb der Fehlergrenzen schwankt. Vor allem läßt sich kein Zusammenhang mit dem Mahlprozeß erkennen. Bei den 300 min gemahlten Proben der filternassen Mahlserie trat ein außerhalb der Meßgenauigkeit liegender Abfall des Eisen(II)-Gehaltes auf. Es ist anzunehmen, daß infolge der langen Mahldauer und der Gegen-

wart der Feuchtigkeit beim Mahlen eine merkliche Oxydation stattfindet. Daß der Feuchtigkeitsgehalt der Probe in dieser Hinsicht bestimmt mit in Betracht gezogen werden muß, legt die Tatsache nahe, daß der Effekt nicht bei der Mahlserie mit der bei 130 °C getrockneten LRS-Masse auftrat.

Aktives Eisen nach RAIMONDO

Die Ergebnisse der RAIMONDO-Eisenbestimmung der verschiedenen Mahlserien sind in Tabelle 11 verzeichnet.

Tabelle 11. Aktives Eisen nach RAIMONDO für die einzelnen Schwingmahlchargen der LRS-Masse

Mahldauer	130 °C getrocknet, trocken gemahlen [%]	filternaß, naßgemahlen [%]
ungemahlen	18,4	18,2
1 min gemahlen	19,1	20,0
5 min gemahlen	20,1	18,0
10 min gemahlen	20,4	18,1
20 min gemahlen	21,9	20,6
60 min gemahlen	21,5	21,0
300 min gemahlen	19,8	31,8

Im Gegensatz zu den natürlichen Magnetiten ließ sich bei den LRS-Proben ein erheblicher Anteil RAIMONDO-Eisen erfassen. Es lag nahe, diesen Anteil dem in der LRS-Masse enthaltenen Eisen(II)-oxid zuzuschreiben, denn diese Verbindung war im natürlichen Magnetit nicht gefunden worden. Die Gegenüberstellung des nach RAIMONDO gefundenen aktiven Eisens mit dem berechneten FeO-Anteil zeigte, daß der FeO-Gehalt nicht allein ausreicht, um die gefundenen RAIMONDO-Werte zu erklären. Man muß aber beachten, daß die Annahme eines wirklich in der Zusammensetzung Fe_3O_4 vorliegenden Magnetitanteils — zumal bei diesen technischen Produkten — nicht voll zuzutreffen braucht. Es ist durchaus möglich und wahrscheinlich, daß der Berechnung nach in Form von Fe_3O_4 gebundene FeO-Anteile bei der RAIMONDO-Eisenbestimmung mit erfaßt werden und diese den hohen Wert verursachen.

Unter Berücksichtigung des Fehlerbereichs der RAIMONDO-Eisenbestimmung läßt die vergleichende Betrachtung der Meßergebnisse der Mahlserien erkennen, daß der Gehalt an aktivem Eisen durch den Mahlprozeß nicht beeinflußt wird. Das entspricht der schon an den natürlichen Magnetitproben gemachten Erfahrung. Allein die 300 min gemahlene Probe der Naßmahlserie ergab einen gegenüber den anderen Werten erheblich höheren Anteil an RAIMONDO-Eisen, was darauf zurückgeführt werden könnte, daß infolge der langen Naßmahlung wahrscheinlich hydroxidische Gruppen in die Substanz eingebaut werden. Erst eingehendere Versuche gestatten darüber klare Aussagen zu machen.

Bestimmung der Schwefelwasserstoffkapazität

Die Beschwefelungsergebnisse der verschiedenen Mahlserien sind in der Tabelle 12 aufgeführt (5 Beschwefelungen mit je 15 Überführungen zu je 100 ml reinem Schwefelwasserstoff) und in Bild 11 graphisch dargestellt. Die Schwefelwasserstoffvolumen wurden reduziert.

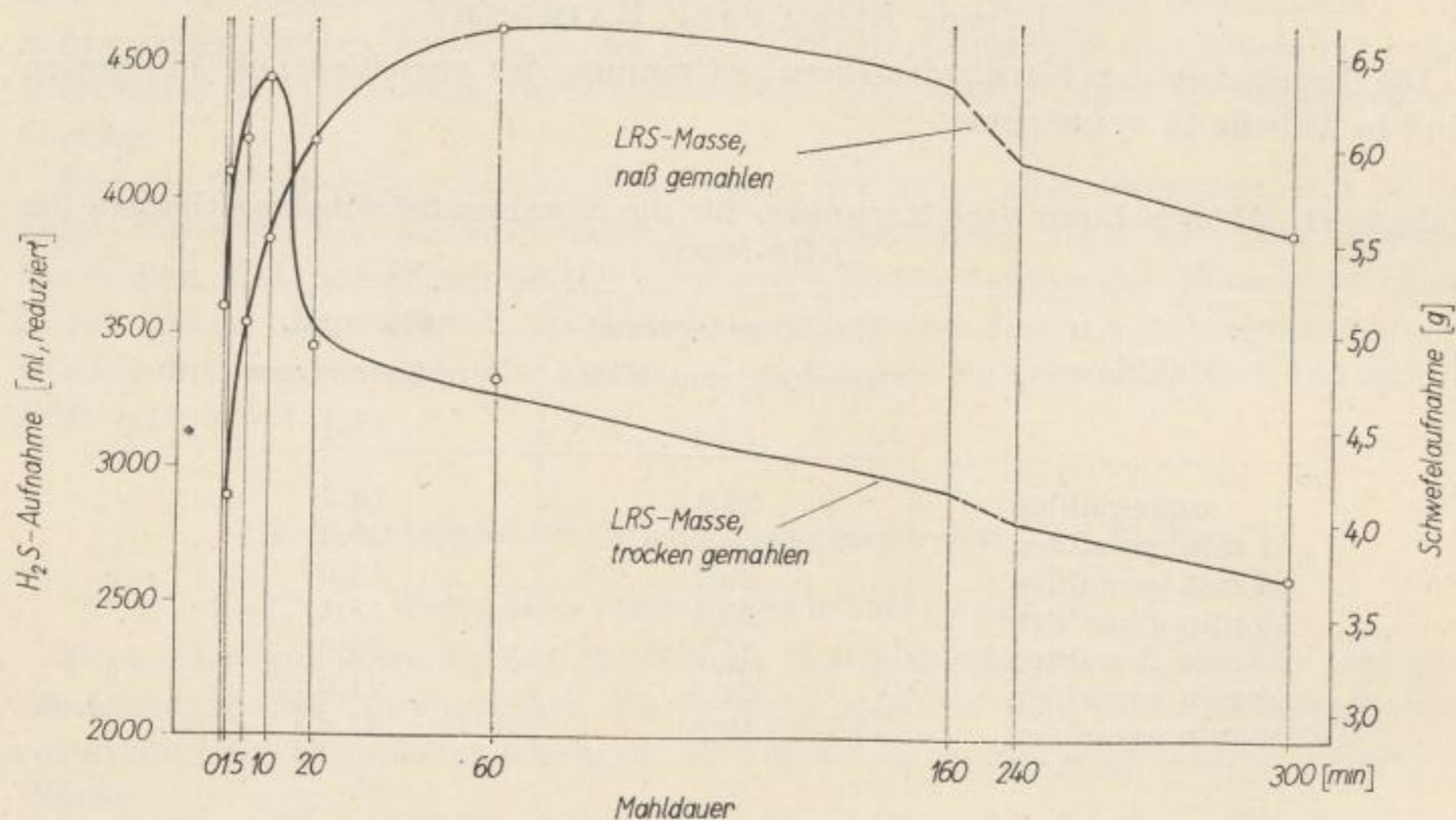


Bild 11. Gesamtkapazität an Schwefelwasserstoff bzw. Schwefel von naß- und trocken-gemahlener behandelte LRS-Masse in Abhängigkeit von der Mahldauer je 6 g Probemasse

Wie auf Grund früherer Untersuchungsergebnisse des Institutes an ähnlichen Massen zu erwarten war, zeigte auch die LRS-Masse bereits ungemahlen (0-min-Probe) eine beträchtliche Schwefelwasserstoffkapazität, die bei Berücksichtigung von 5 Beschwefelungen bereits über der Kapazität einer normalen Luxmasse lag.

Eine Betrachtung des Verlaufs der beiden Kurven von Bild 11 zeigt prinzipielle Übereinstimmung. Beide Meßreihen bestätigen wiederum die grundlegende Tatsache, daß die Schwingmahlung entscheidend auf die Aktivität der Proben gegenüber Schwefelwasserstoff einwirkt. Wie beim natürlichen Magnetit, so tritt auch bei den LRS-Proben in Abhängigkeit von der Mahldauer ein Maximum der Schwefelwasserstoff-Aufnahme auf. Des weiteren läßt die graphische Darstellung der Trockenmahlserie wiederum klar die Tatsache erkennen, daß bei langer Mahldauer die Kapazität auf Werte absinkt, die weit unter den Werten der Ausgangssubstanz liegen. Im Kurvenzug der Naßmahlserie kommt dieser Effekt nicht ohne weiteres zum Ausdruck. Das Maximum der Schwefelwasserstoff- bzw. Schwefelaufnahme scheint hier nach längerer Mahldauer auf 60 min verschoben und wesentlich verbreitert zu sein. Die 300-min-Mahlcharge deutet aber bereits den Rückgang der

Tabelle 12. Schwefelwasserstoff- bzw. Schwefelaufnahme der Schwingmahlchargen der verschiedenen LRS-Massen

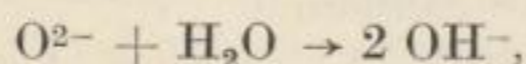
LRS-Masse, 130 °C getrocknet, trocken gemahlen	H ₂ S-Aufnahme		Schwefelaufnahme	
	[ml]	[g]	bez. auf Probemasse [%]	bez. auf Probemasse + S [%]
ungemahlen	3602	5,14	85,6	46,2
1 min gemahlen	4167	5,95	99,2	48,7
5 min gemahlen	4287	6,12	101,9	50,4
10 min gemahlen	4460	6,37	106,2	51,6
20 min gemahlen	3446	4,92	82,0	44,9
60 min gemahlen	3348	4,78	81,4	44,4
300 min gemahlen	2602	3,72	62,0	38,2
LRS-Masse, filternaß, naß gemahlen				
1 min gemahlen	2895	4,13	68,9	40,7
5 min gemahlen	3564	5,08	84,6	45,9
10 min gemahlen	3854	5,50	91,6	47,8
20 min gemahlen	4224	6,03	100,5	50,1
60 min gemahlen	4638	6,62	110,4	52,3
300 min gemahlen	3870	5,52	93,6	47,8

Schwefelkapazität an, der sich vermutlich nach längerer Mahldauer weiter verstärkt. Wie der gesamte Kurvenverlauf erkennen läßt, geht der Aktivierungsprozeß gegenüber der Trockenmahlung langsamer vor sich.

Im einzelnen betrachtet zeigt die Kapazitätskurve der Mahlserie von der bei 130°C getrockneten LRS-Masse den gleichen Verlauf wie die des natürlichen Magnetits (Bild 11), wenn auch das Maximum der Kapazität hier schon bei einer Mahlzeit von 10 min erreicht wird. Die leichtere Aktivierung der LRS-Masse gegenüber natürlichem Magnetit, die bereits in der Schwefelwasserstoffaufnahme der nicht behandelten Proben zum Ausdruck kommt (LRS-Masse = 3602 ml H₂S, natürlicher Magnetit = 1393 ml H₂S), hängt unmittelbar mit der geringeren Gitterordnung des LRS-Magnetits zusammen.

Die Ursache für die bei der Naßmahlung (Bild 11) schon oben dargelegte Verzögerung des Aktivierungsprozesses scheint darin begründet zu sein, daß durch die Anwesenheit des Wassers doch ein bestimmter Anteil der Mahlstöße durch die Wassermoleküle abgefangen wird und somit die pro Zeiteinheit zur Aktivierung der Substanz beitragenden Stöße gegenüber der Trockenmahlung geringer sind. Diese Tatsache läßt die Naßmahlung ungünstiger erscheinen. Daß andererseits aber die Intensität der Mahlstöße genau so groß oder sogar noch größer ist als bei der Trockenmahlung, geht aus den erzielten Kapazitäten hervor. — Letztere Tatsache steht in Übereinstimmung mit der allgemein bekannten Tatsache, daß die

Naßmahlung den stärksten Mahleffekt zeigt. Inwieweit bei der Naßmahlung Oxidationen des Gitters in Hydroxidionen gemäß folgender schematischer Gleichung übergehen:



konnte aus Zeitgründen nicht untersucht werden.

Von der verfahrenstechnischen Seite her erweist sich die Naßmahlung der LRS-Massen dem trockenen Mahlprozeß überlegen, da dabei das Beschicken und Entleeren der Mahlbehälter verhältnismäßig leicht (Einschwemmen und Ausspülen) und vor allem ohne jegliche Staubbelastigung vor sich geht.

Diskussion der Ergebnisse

Zur Untersuchung wurden natürlicher und technischer Magnetit eingesetzt. Als Nebenbestandteile konnte sowohl analytisch als auch röntgenographisch $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bzw. FeO festgestellt werden. Auf Grund des sehr geringen Anteils der Fremdbestandteile kann man die Untersuchungsergebnisse als die reiner Magnetite auswerten.

Die an dem natürlichen Magnetit durchgeführten Schwefelungsversuche haben ergeben, daß der gemörserte Magnetit an sich schon aktiv gegen Schwefelwasserstoff ist. Die Aktivität der ungemahlten LRS-Masse entspricht sogar schon der Aktivität von Luxmasse.

An Hand der Untersuchungsergebnisse der gemahlten Proben ist festzustellen, daß durch die Schwingmahlung die Aktivität der Substanzen entscheidend beeinflußt wird. Die durchgeführten Versuche haben übereinstimmend gezeigt, daß bis zu einer bestimmten Mahlzeit eine Erhöhung der Schwefelaufnahme der Proben und bei Verlängerung des Mahlprozesses über diese Zeit hinaus ein Rückgang eintritt. Dieser Rückgang führt so weit, daß die Magnetite nach langer Schwingmahlung weit weniger aktiv als die Ausgangssubstanzen sind, also eine Totmahlung erfahren haben.

Parallel zu den Mahlungen und Schwefelungen durchgeführte Eisen(II)- und Gesamteisenbestimmungen lassen keine, dem Aktivitätsverhalten entsprechende Veränderungen erkennen. Es ist daraus zu schließen, daß die Zusammensetzung der Substanz nicht entscheidend für die Aktivität der Proben ist, was die von SIMON und Mitarbeiter [21] gemachten Untersuchungen an anderen Substanzen bestätigten.

Des weiteren wurde das aktive Eisen nach RAIMONDO von allen Proben der Mahlsérie bestimmt. Auch hier ist festzustellen, daß der Gehalt an RAIMONDO-Eisen durchaus kein Kriterium für die Schwefelwasserstoffaufnahme ist. Das beweist der unabhängig von der Mahldauer und damit von der unterschiedlichen Schwefelwasserstoff-Aufnahme konstant bleibende RAIMONDO-Eisengehalt bei den LRS-Proben. Noch drastischer kommt die Tatsache in dem Ergebnis der natürlichen Magnetite zum Ausdruck, denn diese zeigen, daß die recht aktiven Proben nur einen praktisch zu vernachlässigenden Anteil an aktivem Eisen nach RAIMONDO von maximal 1% besitzen.

Für den Aktivierungseffekt können somit nur noch die Primärteilchen und Gitterstörungen in Betracht kommen.

In Bild 12 sind vom natürlichen Magnetit die Kurven der Summe der H_2S -Aufnahme aller Beschwefelungen, die Teilchengrößefunktion und die Kurve der mittleren Gitterstörung in Abhängigkeit von der Schwingmahldauer aufeinander projiziert dargestellt. Auf Grund der weitgehenden Ähnlichkeit der Schwefelaufnahmekurve mit der Kurve für die mittlere Gitterstörung kann festgestellt werden, daß

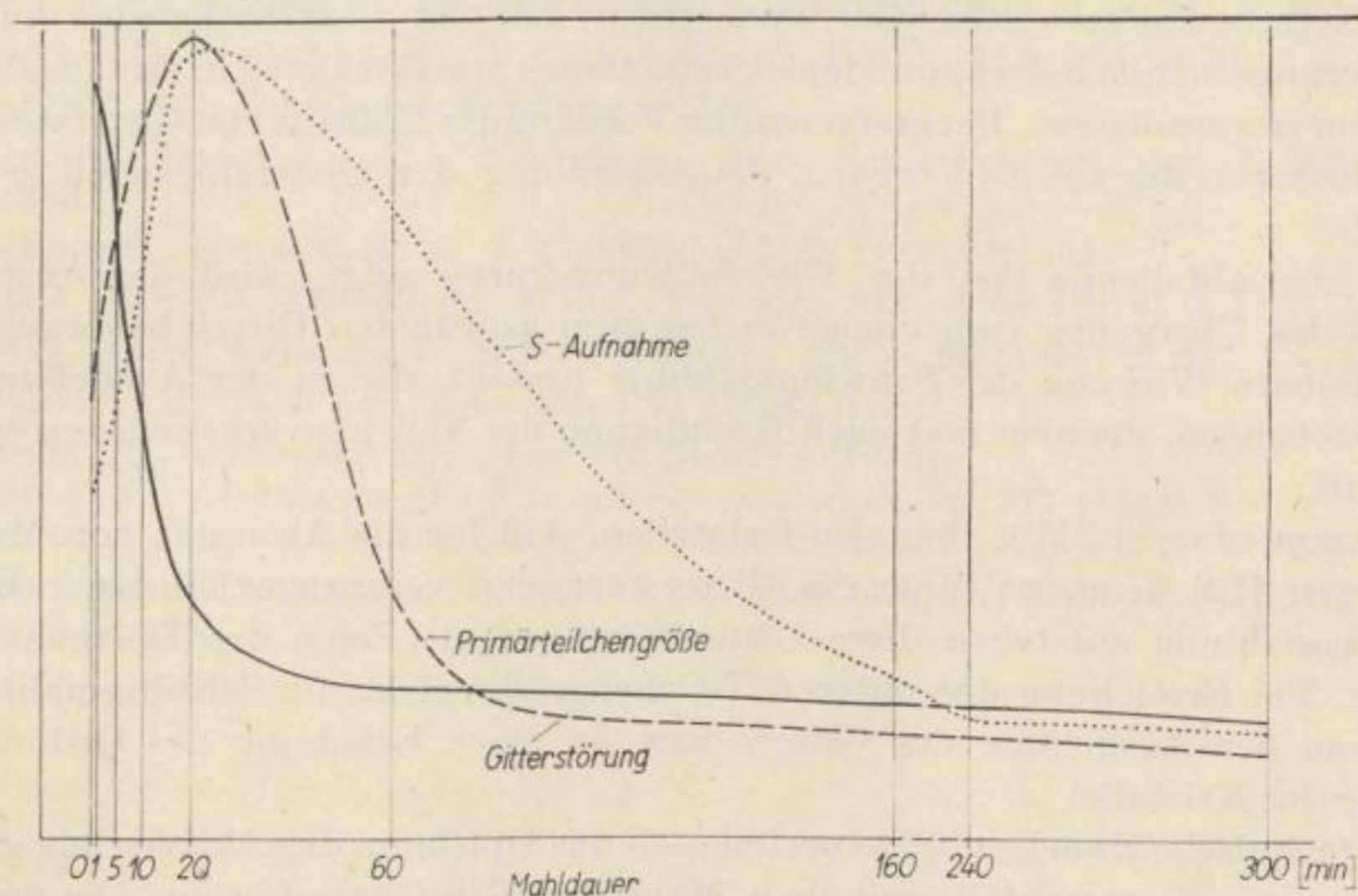


Bild 12. Synoptische Darstellung der H_2S -Aufnahmen, der Teilchengröße und Gitterstörung in Abhängigkeit von der Mahldauer

als Ursache der Wirksamkeit der Magnetitproben gegen Schwefelwasserstoff in erster Linie die Gitterstörung der Proben zu nennen ist. Die nicht vollständige Parallelität der Kurven legt weiterhin die Vermutung nahe, daß auch noch andere Effekte, wie z. B. die Sekundärteilchengröße bzw. die davon abhängige Oberfläche der Sekundärteilchen, die in diesem Rahmen nicht untersucht wurden, auf die Wirksamkeit — wenn auch in geringerem Maße — Einfluß haben.³

Es erhebt sich allerdings die Frage, weshalb bei kurzen Schwingmahlzeiten eine Erhöhung der Gitterstörung, bei langen aber Abnahme eintritt. Dieser Effekt muß durch zwei in der Wirkung gegenläufige Faktoren bedingt sein.

Faktor 1, der in der ersten Zeit des Mahlprozesses dominierend wirkt, führt zu einer Zunahme der Gitterstörung (ansteigender Ast der Gitterstörung). Wir deuten den Anstieg der Gitterstörung im Zusammenhang mit der Verkleinerung der Primärteilchen. Bei der Teilchenverkleinerung durch Schwingmahlung werden

³ Nachträglich ausgeführte Bestimmungen der freien Oberfläche der Magnetite nach der BET-Methode bestätigten unsere Annahme.

Netzebenen innerhalb der Kristalle gewaltsam getrennt. Dabei treten an den Trennflächen starke Störungen der Gitterordnung auf, die sich ins Innere der Kristallite fortpflanzen. Es entstehen somit kleinere Teilchen mit erheblich gestörtem Gitter.

Faktor 2, der bei längerem Mahlen vorherrscht, bringt eine Abnahme der Gitterstörung mit sich (absteigender Ast der Gitterstörung). Die Ursache dafür sehen wir in der unmittelbaren Wechselwirkung zwischen den Mahlstößen und dem Kristallgitter. Die Stöße reichen einerseits in ihrer Energie aus, um weitere Atome aus ihren Netzebenen zu verdrängen, andererseits können diese Stöße aber auch die Aktivierungsenergie liefern, um deplacierte Atome zur Rückkehr in ihre ideale Lage im Gitter zu veranlassen. Der erstgenannte Vorgang des Einbaus von Gitterstörungen ist endotherm, der zweite Vorgang, die Ausheilung der Gitterstörungen, ist exotherm.

Wie der abfallende Ast der Gitterstörungskurve zeigt, wird der exotherme Prozeß des Übergangs vom ungeordneten zum geordneten Gitter bevorzugt. Die unmittelbare Wirkung der Schwingmahlung besteht also in der Ausheilung von Gitterstörungen, die aber erst nach Beendigung der Teilchenverkleinerung erkennbar wird.

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß für die Aktivität von Magnetiten gegen H_2S in erster Linie die Gitterstörungen verantwortlich sind. Bei der Schwingmahlung entstehen diese Gitterstörungen als Folge der Teilchenverkleinerung. Bei Erreichung der unteren Teilchengröße wirkt die Schwingmahlung in Richtung der Ausheilung des Gitters bzw. in einer Erhöhung des Ordnungszustandes der Kristalle.

Für technische Zwecke muß experimentell das Optimum der Aktivierung gesucht werden, das zusammenfällt mit dem Maximum der Gitterstörung. Die optimale Aktivierungszeit wird abhängen vom Gitterzustand der Ausgangsprobe. Während für unseren natürlichen Magnetit eine mechanische Aktivierung von 20 min erforderlich war, genügte beim technischen Magnetit der LRS-Masse, der bei nur mäßigen Temperaturen entstanden und demzufolge stark gittergestört war, nur eine Schwingmahlzeit unter sonst gleichen Bedingungen von 10 min.

Die beschriebene Möglichkeit, gegenüber Schwefelwasserstoff wenig oder inaktive Eisenoxide durch mechanische Aktivierung, z. B. durch Behandlung mittels einer Schwingmühle, in ihrem Energiezustand durch Erzeugung von Gitterstörung so zu verändern, daß sie gegenüber Schwefelwasserstoff hochaktiv werden, stellt einen prinzipiell neuen Weg zur Gewinnung von Gasreinigungsmasse dar.

LITERATUR

- [1] STRAUMANIS, M., JEVINS, A.: Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Springer, Berlin 1940.
- [2] HADDING,: Zbl. Mineral. Geol. Paläont. **20** (1921) S. 631.
- [3] HÄGG, G.: Z. phys. Chem. Abt. B **29** (1935) S. 95.
- [4] LIEBOLD, R.: Technik **7** (1952) S. 113.
- [5] GUNDERMANN, J.: Kolloid-Z. **99** (1942) S. 142.

- [6] SCHUSTER, F.: Laboratoriumsbuch für Untersuchung fester, flüssiger und gasförmiger Brennstoffe und ihre Auswertung, Bd. I (1957) S. 243.
- [7] WEITBRECHT, G., FRICKE, R.: Z. f. anorg. allg. Chem. **253** (1945) S. 9.
- [8] LANG, M.: Diss. TH Dresden (1957).
- [9] SEEMANN, H.: Ann. Phys. **59** (1919) S. 455.
- [10] BOHLIN, H.: Ann. Phys. **61** (1920) S. 421.
- [11] HELLNER, E.: Z. f. Krist. **106** (1955) S. 122.
- [12] COX, E. G., SHAW, W. F. B.: Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **127** (1930) S. 71.
- [13] DEBYE, P., MENKE, ...: Ergebn. d. techn. Röntgenkunde II (1931) S. 15.
- [14] FRICKE, R., GWINNER, E.: Z. f. phys. Chem. Abt. A, **183**, 165 (1938).
- [15] TETZNER, G.: Diplomarbeit Freiberg 1960.
- [16] KOCHENDÖRFER, A.: Z. f. Kristallogr., Mineralog., Petrogr., Abt. A **105** (1944) S. 393.
- [17] FRICKE, R., HEINLE, K.: Z. f. Elektrochem. **55** (1951) S. 263.
- [18] LAUE, M. v.: Z. Kristallogr., Miner., Petrogr., Abt. A **64** (1926) S. 115.
- [19] BOAS, W.: Z. Kristallogr., Miner., Petrogr., Abt. A **96** (1937) S. 214.
- [20] HOFÄSS, M.: Gas- und Wasserfach **91** (1950) S. 54.
- [21] SIMON, A., SCHEIBITZ, M.: Diss. TH Dresden (1953).
SIMON, A., MARCHAND, M.: Z. f. anorg. u. allg. Chem. **277** (1954) S. 1.
SIMON, A., LANG, M.: Z. f. anorg. u. allg. Chem. **286** (1956) S. 1.
- [22] SCHRADER, R., HENNEK, H., SEIFERT, S., PETZOLD, D.: Freib.-Forsch.-H. A 292, (1964) S. 57.

Die Aktivierung von Kiesabbrand zur Absorption von Schwefelwasserstoff

Von

RICHARD SCHRADER, HUBERT HENNEK, SIEGFRIED SEIFERT und DIETER PETZOLD

Einführung

Bei der trockenen Gasreinigung setzt man hauptsächlich gegen Schwefelwasserstoff aktive Eisenoxide mit mehr oder weniger hohem Wassergehalt ein. Der Bedarf wird durch Lautamasse und Raseneisenerze gedeckt. Außerdem gelangen noch Eisenhydroxidschlamm und Kopperskoks zur Anwendung. Da die wichtigste Gasreinigungsmasse, die Lautamasse, bei uns nicht mehr anfällt, weil in der Aluminiumindustrie eine Verfahrensumstellung erfolgte und die Vorkommen von Raseneisenerzen ihrer Erschöpfung nahe sind, ist es erforderlich, eine neue Masse für die Gasreinigung auf trockenem Wege zu finden. Bei Versuchen dieser Art wurde das in großen Mengen zur Verfügung stehende Abfallprodukt der Schwefelsäureindustrie, der Kiesabbrand, auf die Möglichkeit seines Einsatzes geprüft. Auf Grund der Untersuchungen von SCHRADER und TETZNER [1] über den Eingriff einer Schwingmahlung in das Gitter eines Festkörpers und die damit verbundene Steigerung seiner chemischen Aktivität sollte erprobt werden, inwieweit Kiesabbrände durch eine mechanische Aktivierung in eine brauchbare Gasreinigungsmasse umgewandelt werden können.

Wir untersuchten Kiesabbrände folgender Betriebe: VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, Werk Muldenhütten; VEB Chemiewerk Coswig, Coswig Kr. Roßlau und VEB Fahlberg-List, Magdeburg.

Charakterisierung der Kiesabbrände

Die Kiesabbrände der genannten Betriebe resultieren aus Mischungen der Röstprodukte von sowjetischem Kies, Elbingeroder Kies, Freiburger Flotationskies und erschöpfter, ausgebrachter Gasreinigungsmasse. Gelegentlich wurde beschwefelter Kopperskoks mit abgeröstet.

Der Röstvorgang erfolgte in Etagenöfen. In Muldenhütten wurden die Flotationskiese zum Teil im Wirbelofen abgeröstet. In den Etagenöfen treten Temperaturen von etwa 800 °C auf, während im Wirbelofen Temperaturen von 900 °C auftreten werden. Nach dem Austrag der Kiesabbrände spritzt man diese zwecks Kühlung und Staubbildung mit Wasser ab.

Zur Orientierung über die vorhandene Korngrößenverteilung des Muldenhüttener Kiesabbrandes stellten wir eine Siebanalyse her (Tabelle 1).

Für unsere labormäßigen Aktivierungen verwendeten wir die Kornfraktion kleiner als 0,4 mm. Das Überkorn wurde abgeseibt und verworfen. Der Abbrand aus dem Wirbelofen gelangte ungesiebt zur Mahlung. — Bei Aktivierungen in der

Tabelle 1
Siebanalyse von Muldenhüttener Kiesabbrand

Korngröße [mm]	Etagenofen [%]	Wirbelofen [%]
> 2,5	22,1	} 0,35
2,5 — 1,5	5,3	
1,5 — 0,75	3,7	
0,75 — 0,40	4,8	
0,40 — 0,20	7,7	3,5
0,20 — 0,10	21,6	24,2
0,10 — 0,075	8,2	11,8
0,075 — 0,06	6,9	15,3
< 0,06	19,4	44,8

technischen Schwingmühle benutzten wir Absiebungen kleiner als 1 mm. Testversuche zeigten aber, daß Kiesabbrände bis 5 mm Korngröße sich noch ohne Schwierigkeiten verarbeiten lassen.

Für den Einsatz von Kiesabbrand als Gasreinigungsmasse interessiert dessen Schüttgewicht. Bei Kiesabbrand obengenannter Teilchengröße fanden wir ein Schüttgewicht von etwa 1,3 kg/l.

Bei dem Wirkungsmechanismus der Aufnahme von Schwefelwasserstoff als Absorption an Eisenoxid spielt der Eisengehalt eine entscheidende Rolle. Der Kiesabbrand soll deshalb einen hohen Eisengehalt aufweisen. Die chemische Analyse ergab die in Tabelle 2 angegebenen Werte. Bei den Kiesabbränden gleich welcher Herkunft kann man also im Durchschnitt mit Eisen(III)-oxidgehalten von über 75% rechnen.

Tabelle 2. Chemische Analyse von Kiesabbränden [%]

Bestandteil	Muldenhütten	Coswig	Fahlberg-List
Fe ³⁺	57	55,8	57,5
Fe ²⁺	n. b.	—	Spur
Fe ₂ O ₃	81,5	79,8	82,1
SiO ₂	12	13,3	13,3
Glühverlust	3	3,6	2,7
Zn	2	ca. 0,5	n. b.
Cu	0,7	ca. 0,2	n. b.
S	2	4	n. b.
As	0,5	n. b.	n. b.
Pb	0,05	n. b.	n. b.

Röntgenaufnahmen nach DEBYE-SCHERRER ergaben, daß der Kiesabbrand vorwiegend aus α -Fe₂O₃ neben wenig Quarz besteht.

Chemische Aktivierung von Kiesabbränden

Die wichtigste Gasreinigungsmasse, die Lautamasse, entsteht durch Laugung des pyrogenen alkalischen Bauxitaufschlusses. Nach der Laugung verbleibt infolge Herauslösung des Aluminatanteils ein skelettartiges, stark gittergestörtes Eisenoxid von geringer Teilchengröße, wie SIMON und Mitarbeiter [2] feststellten. Zur Herstellung aktiver Eisenoxide nach dem gleichen Prinzip schlagen GRUSON und Mitarbeiter [3] eine Sinterung von inaktivem Eisenoxid mit Ätznatron und anschließender Hydrolyse vor. Oberflächenreiche Eisenoxide erhält man auch nach SCHRADER und PETZOLD [4] durch oxidatives Lösen des Nickelanteils aus technischen, gerösteten Eisen-Nickel-Luppen.

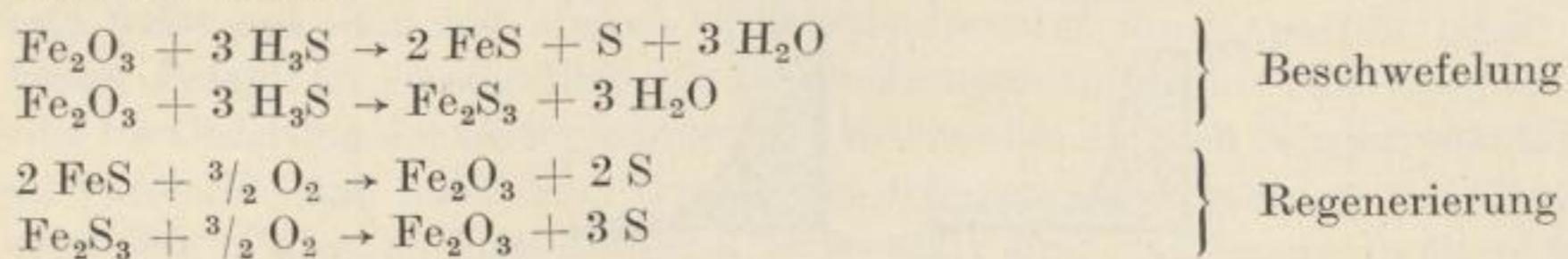
Bei unseren Beschwefelungsversuchen mit unbehandeltem Kiesabbrand konnten wir feststellen, daß im Rhythmus Beschwefelung und Regenerierung eine Steigerung der Aktivität auftritt. Diese Beobachtung wird auch von GRIFFITH [5] erwähnt.

Zur Überprüfung der chemischen Aktivierung von inaktivem Kiesabbrand allein durch Beschwefelung und Regenerierung benutzten wir die Methode HOF-SÄSS [6] in ihrer modifizierten Form [7].

Versuchsdaten

Einsatz 4 g Kiesabbrand. Verschnitt 1:2 mit Seesand. Wasserzusatz ca. 0,7 g. 5 Beschwefelungen mit Regenerierungen. 1 Beschwefelung = 15 Überführungen von je 100 ml reinem Schwefelwasserstoff. Beschwefelungstemperatur 20 bzw. 40 °C.

Der Beschwefelungs- und Regenerierungsmechanismus läßt sich vereinfacht wie folgt darstellen:



Die Ergebnisse der 5 Beschwefelungen von Kiesabbrand im Vergleich mit aktiver Lautamasse in Abhängigkeit von den einzelnen Überführungen zeigt Bild 1. — Bei der ersten Beschwefelung eines Kiesabbrandes liegt die Aufnahme von Schwefelwasserstoff pro Überführung im Durchschnitt bei etwa 6,5 ml Schwefelwasserstoff. Ein solcher Kiesabbrand ist praktisch inaktiv und als Gasreinigungsmasse unbrauchbar. — Die folgenden Beschwefelungen nach zwischengeschalteten Regenerierungen zeigen einen regelmäßigen Anstieg der Aktivität gegenüber Schwefelwasserstoff. Die fünfte Beschwefelung von Kiesabbrand entspricht in ihrer Aktivität praktisch der Lautamasse unter gleichen Bedingungen.

Faßt man die Beschwefelungsergebnisse dieser Serie in Abhängigkeit von den Kapazitäten der einzelnen Beschwefelungen zusammen, so ergibt sich Bild 2. Daraus erkennt man, daß die Kapazität von Kiesabbrand durch wiederholte Beschwefelung und Regenerierung ansteigt, während die anfänglich hochaktive Lautamasse in ihrer Kapazität wegen Erschöpfung allmählich abfällt. — Es wird also festge-

stellt, daß es gelingt, einen inaktiven Kiesabbrand durch laufende Beschwefelung und Regenerierung so zu aktivieren, daß er einer normalen Gasreinigungsmasse entspricht.

Die chemische Aktivierung von Kiesabbrand verläuft nicht in allen Fällen wie in Bild 1 dargestellt. Die Abweichungen lassen sich zwanglos durch die verschiedenen Rösttemperaturen erklären. Vom Muldenhüttener Werk wurden z. B.

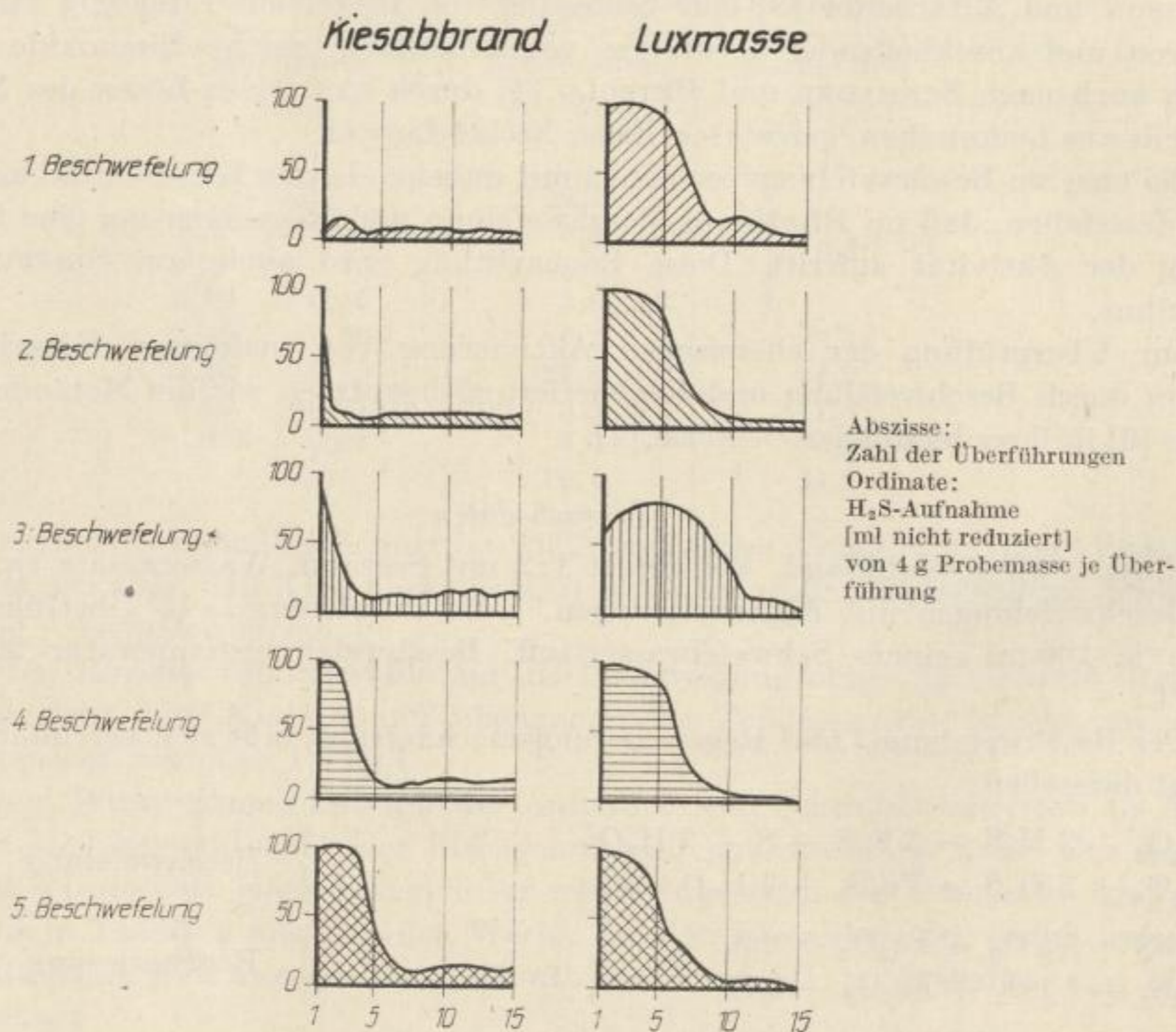


Bild 1. Die Aktivität (H₂S) von Kiesabbrand in Abhängigkeit von Beschwefelung und Regenerierung im Vergleich zur Lautmasse

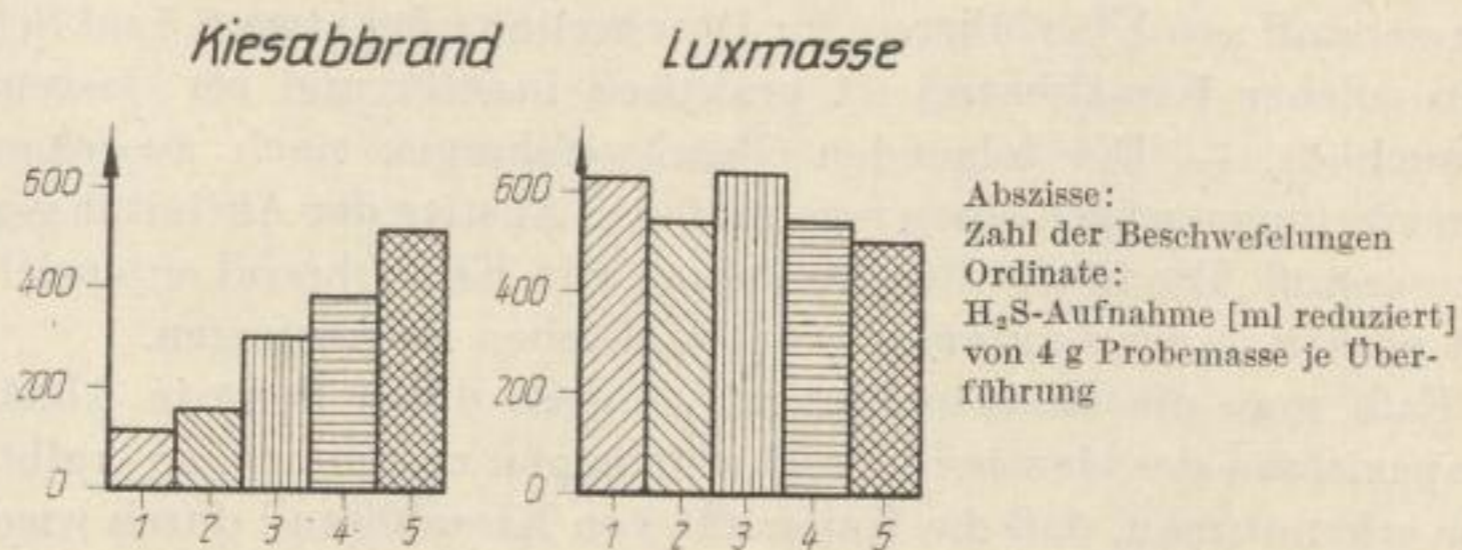


Bild 2. Die Kapazität (H₂S) von Kiesabbrand der einzelnen Beschwefelungen im Vergleich zur Lautmasse

von zwei Etagenöfen und einem Wirbelofen Abbrände entnommen und wie beschrieben beschwefelt. Die mittleren Rösttemperaturen in den Etagenöfen liegen bei Ofen 1 bei 715 °C, bei Ofen 2 bei 810 °C und beim Wirbelofen bei 900 °C, die Verweilzeiten bei etwa 5 Stunden bzw. wenigen Minuten. Die Kapazität für die Aufnahme von Schwefelwasserstoff der aus diesen Öfen ausgetragenen Kiesabbrände in Abhängigkeit von der Ofentemperatur erläutert Bild 3. — Das Schau-

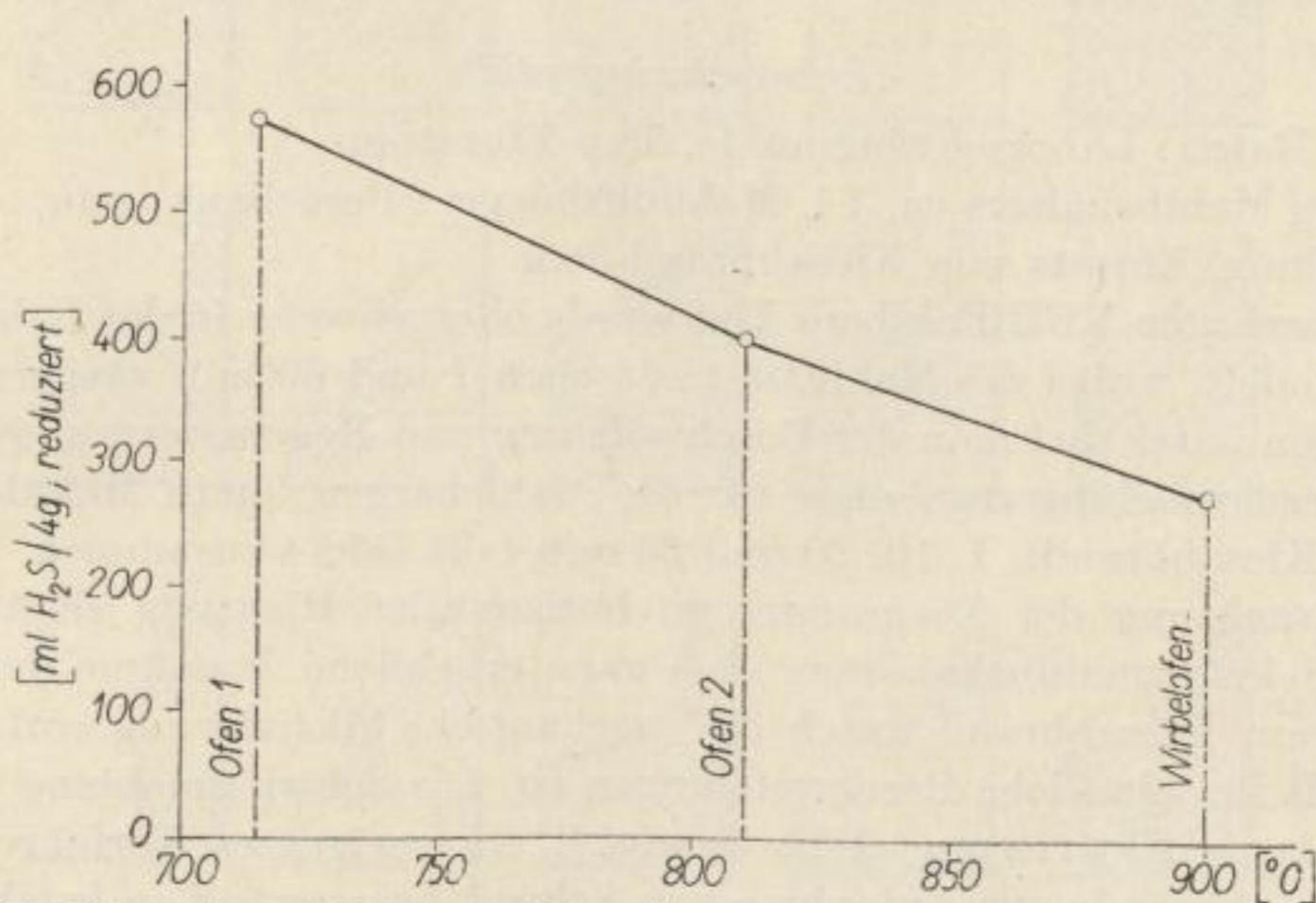


Bild 3. Die Kapazität (H₂S) von Kiesabbrand (Summe zweier Beschwefelungen) in Abhängigkeit von der Ofentemperatur

bild weist aus, daß mit steigender Rösttemperatur die Kapazität (H₂S) abfällt. Dieser Befund ist verständlich, da höhere Temperaturen eine Rekristallisation und eine Idealisierung der Gitterordnung der Eisenoxide mit sich bringen [1]. Am Rande sei vermerkt, daß nach dem Prinzip der schonenden Abröstung von Pyriten bei etwa 650 °C Kiesabbrände anfallen, die so aktiv sind, daß sie ohne weitere Behandlung als Gasreinigungsmasse [8] zum Einsatz kommen können.

Mechanische Aktivierung von Kiesabbränden

Aktivierung durch Schwingmahlung

Für die Aktivität einer Gasreinigungsmasse ist in erster Linie ein hoher Grad der Unordnung der Kristallite (Gitterstörung) bei großer innerer Oberfläche verantwortlich zu machen [1]. Die bisher bekannten Methoden zur chemischen Aktivierung von inaktiven Eisenoxiden tragen diesem Gedanken Rechnung, wenn auch den Erfindern die gittertheoretischen Zusammenhänge damals noch nicht bekannt waren.

Im Anschluß an die Arbeiten über die mechanische Aktivierung von Magnetiten [1] wurde versucht, dieses Prinzip auf Kiesabbrände zu übertragen. Die mecha-

nische Aktivierung, also der Einbau von Gitterstörungen in die Eisenoxidkristallite und die Verkleinerung der Teilchen, wurde ebenfalls in der Schwingmühle vorgenommen. Daß die Energien der Kugelstöße während der Schwingmahlung ausreichen, auf mechanischem Wege Gitterstörungen zu erzeugen und Teilchenverkleinerungen vorzunehmen, wurde bereits früher gezeigt [9].

Abhängigkeit der Aktivierung von der Schwingmahldauer

Laborschwingmühle

Technische Daten: Laborschwingmühle, Typ Vibratom,
Volumen des Mahlbehälters ca. 1 l, Mahlhilfskörper: Porzellankugeln,
70%ige Füllung. Einsatz von Kiesabbrand 30 g.

Kiesabbrand vom VEB Fahlberg-List wurde chargenweise in der Laborschwingmühle behandelt, wobei die Mahldauer zwischen 1 und 60 min variierte. Die einzelnen Proben unterwarf man der Beschwefelung und Regenerierung wie beschrieben. Die Beschwefelungsergebnisse für die Mahlchargen 0 min Mahldauer (nicht aktivierter Kiesabbrand), 1, 10, 20 und 60 min faßt Bild 4 zusammen.

Eine Betrachtung der Diagramme in horizontaler Richtung zeigt eindeutig, wie durch Schwingmahlbehandlung eine ganz erhebliche Zunahme der Aktivität von inaktivem Kiesabbrand durch die mechanische Aktivierung eintritt. Dieser Anstieg trifft für sämtliche Beschwefelungen zu. Die Schwingmahlung oder besser die mechanische Aktivierung stellt demnach ein geeignetes Verfahren dar, um inaktive Kiesabbrände zur Aufnahme von Schwefelwasserstoff zu befähigen.

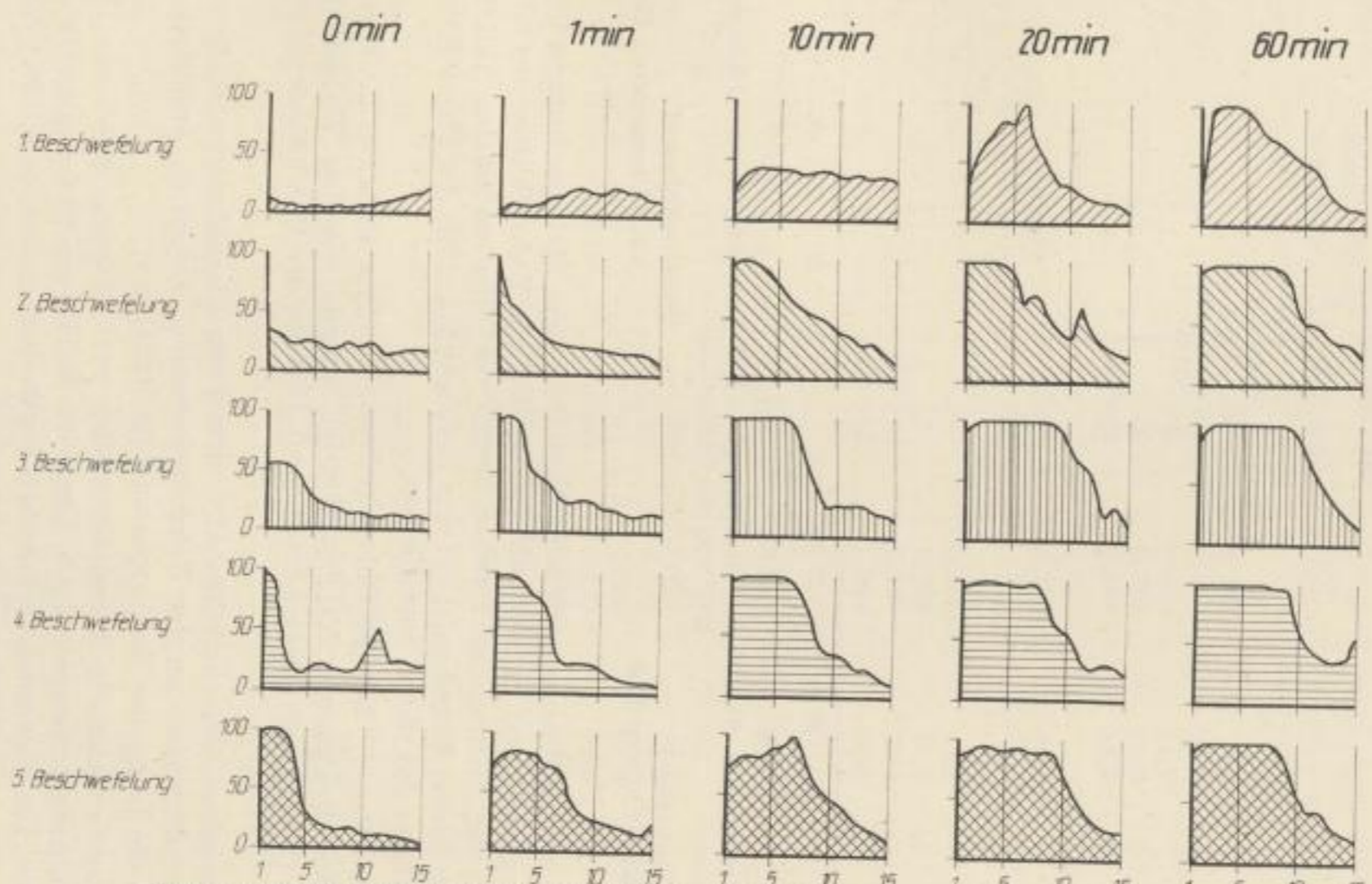
Verfolgt man dagegen die Beschwefelungskurven in vertikaler Richtung, so bestätigt sich unser früheres Ergebnis, daß durch fortlaufende Beschwefelung und Regenerierung allmählich eine Aktivitätssteigerung eintritt.

Eine Zusammenfassung dieser Beschwefelungsergebnisse enthält Tabelle 3, in der im einzelnen die Aufnahmen an Schwefelwasserstoff in ml, die Schwefelaufnahme in g, des weiteren die Schwefelaufnahme in % auf Probemasse und auf Probemasse mit Schwefel bezogen, dargestellt sind. Man erkennt deutlich, daß bereits nach 10 min Aktivierung von Kiesabbrand Größen in der Aufnahme von Schwefelwasserstoff erreicht werden, wie sie die Praxis fordert.

Die Kapazität der Aufnahme von Schwefelwasserstoff nach 5 Beschwefelungen von Kiesabbrand des VEB Fahlberg-List in Abhängigkeit von der Mahldauer zeigt Bild 5a. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit dieses Aktivierungsprinzips wurde ein Kiesabbrand vom VEB Chemiewerk Coswig unter gleichen Bedingungen aktiviert und beschwefelt. Die Ergebnisse dieser Serie stellt Bild 5b dar. Aus beiden Bildern ist zu erkennen, daß die Schwingmahlung eine wesentliche Aktivierung des Kiesabbrandes bewirkt und daß ein Maximum in der Aufnahme von Schwefelwasserstoff erreicht wird.

Technische Schwingmühle

Zur Aktivierung von Kiesabbrand für technische Zwecke und in technischem Maßstab eignet sich die chargenweise arbeitende Schwingmühle nicht. Für diesen Zweck wurde auf eine kontinuierlich arbeitende Schwingmühle zurückgegriffen.



Abszisse: Zahl der Überführungen. Ordinate: H₂S-Aufnahme [ml nicht reduziert] von 4 g Probemasse je Überführung
 Bild 4. Die Aufnahme von Schwefelwasserstoff in Abhängigkeit von der Mahldauer

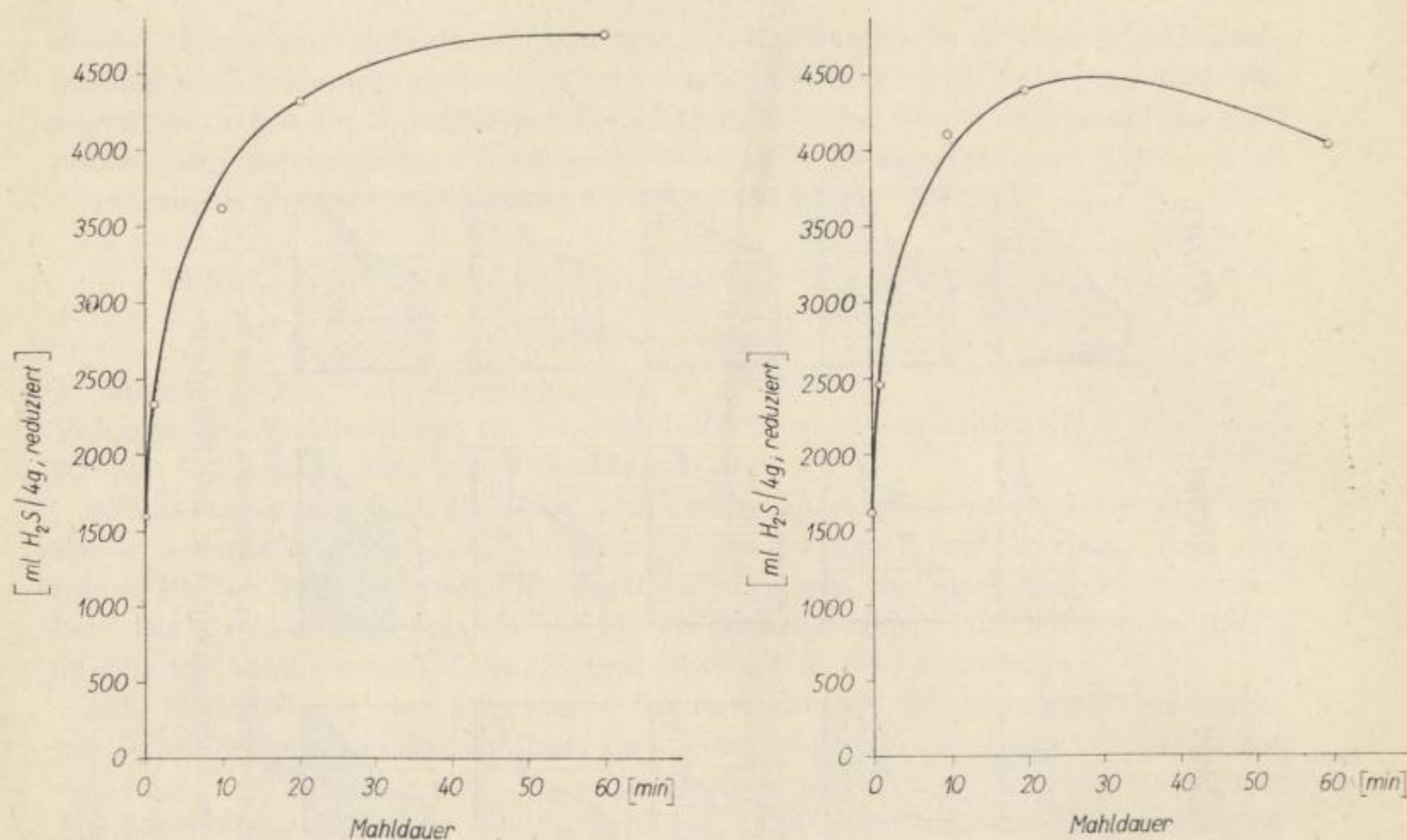


Bild 5. Kapazität (H₂S) von Kiesabbrand (5 Beschwefelungen) in Abhängigkeit von der Mahldauer

a) Kiesabbrand
VEB Fahlberg-List

b) Kiesabbrand
VEB Chemiewerk Coswig

Versuche zur Aktivierung von Kiesabbrand in einer Muldenschwingmühle mit Windsichtung der Firma Siebtechnik GmbH, Mülheim/Ruhr, führten nur teilweise zum Ziel, da der Austrag der Teilchen bereits vor ihrer maximalen Aktivierung erfolgte. Aus diesem Grund gelangte eine Rohrschwingmühle der Firma Klöckner-Humboldt-Deutz AG, Köln, zum Einsatz.

Technische Daten: 2-Gefäß-Rohrschwingmühle Typ Palla 35 U. Rohrlänge 2200 mm. Rohrdurchmesser 350 mm. Antrieb stufenlos regelbar. Mahlhilfskörper Stahlkugeln (Mischkugelfüllung 8 bis 20 mm). Gewicht der Mahlhilfskörper 600 kg/Zylinder.

In Vorversuchen zur technischen Aktivierung von Kiesabbränden variierten wir folgende Veränderlichen an der Rohrschwingmühle: Frequenz, Amplitude, Aufgabemenge, die Länge des Mahlweges und die Mahldauer.

Als günstigste technische Daten ermittelten wir: Frequenz 880 U/min, Amplitude 12 mm, Aufgabemenge 70 kg/h, Länge des Mahlweges 2200 mm und die Mahldauer 15 min. Die genannten technischen Daten dürften aber noch nicht die optimale Einstellung der Schwingmühle darstellen.

Beschwefelt man die in der technischen Schwingmühle aktivierten Kiesabbrände wie bisher (aber Beschwefelungstemperatur 40°C) und vergleicht die Beschwefe-

Tabelle 3. Beschwefelungsergebnisse eines Kiesabbrandes (VEB Fahlberg-List) in Abhängigkeit von der Mahldauer

Mahldauer	Zahl der Beschwefelungen	H ₂ S-Aufnahme [ml; NB]	Schwefelaufnahme		
			[g]	auf Probemasse [%]	auf Probemasse + S [%]
0 min	1	105	0,150	3,8	—
	2	285	0,408	10,2	—
	3	333	0,476	11,9	—
	4	425	0,608	15,2	—
	5	466	0,667	16,7	—
	Summe	1614	2,309	57,8	36,6
1 min	1	200	0,286	7,1	—
	2	439	0,628	15,7	—
	3	515	0,737	18,4	—
	4	562	0,804	20,1	—
	5	661	0,946	23,7	—
	Summe	2377	3,401	85,0	45,9
10 min	1	488	0,698	17,4	—
	2	745	1,066	26,7	—
	3	771	1,103	27,6	—
	4	820	1,173	29,3	—
	5	815	1,166	29,2	—
	Summe	3639	5,206	130,2	56,6
20 min	1	609	0,871	21,8	—
	2	843	1,206	30,2	—
	3	1013	1,449	36,2	—
	4	932	1,333	34,3	—
	5	958	1,371	34,3	—
	Summe	4355	6,230	155,8	60,9
60 min	1	778	1,113	27,8	—
	2	989	1,415	35,4	—
	3	989	1,415	35,4	—
	4	1000	1,431	35,8	—
	5	1003	1,435	35,9	—
	Summe	4759	6,809	170,3	63,0

lungsergebnisse mit Kiesabbrand, der in der Laborschwingmühle aktiviert wurde (Beschwefelungstemperatur ebenfalls 40°C), so erkennt man aus Bild 6 und Tabelle 4 einmal, daß auch die technische Schwingmühle in der Lage ist, Eisenoxide mechanisch so zu aktivieren, daß sie Schwefelwasserstoff in beträchtlichem Maße aufzunehmen vermögen. Zum anderen zeigt die Gegenüberstellung, daß die gewonnenen Ergebnisse aus den Aktivierungsversuchen in der Laborschwingmühle unmittelbar auf eine technische Produktionsmühle übertragbar sind.

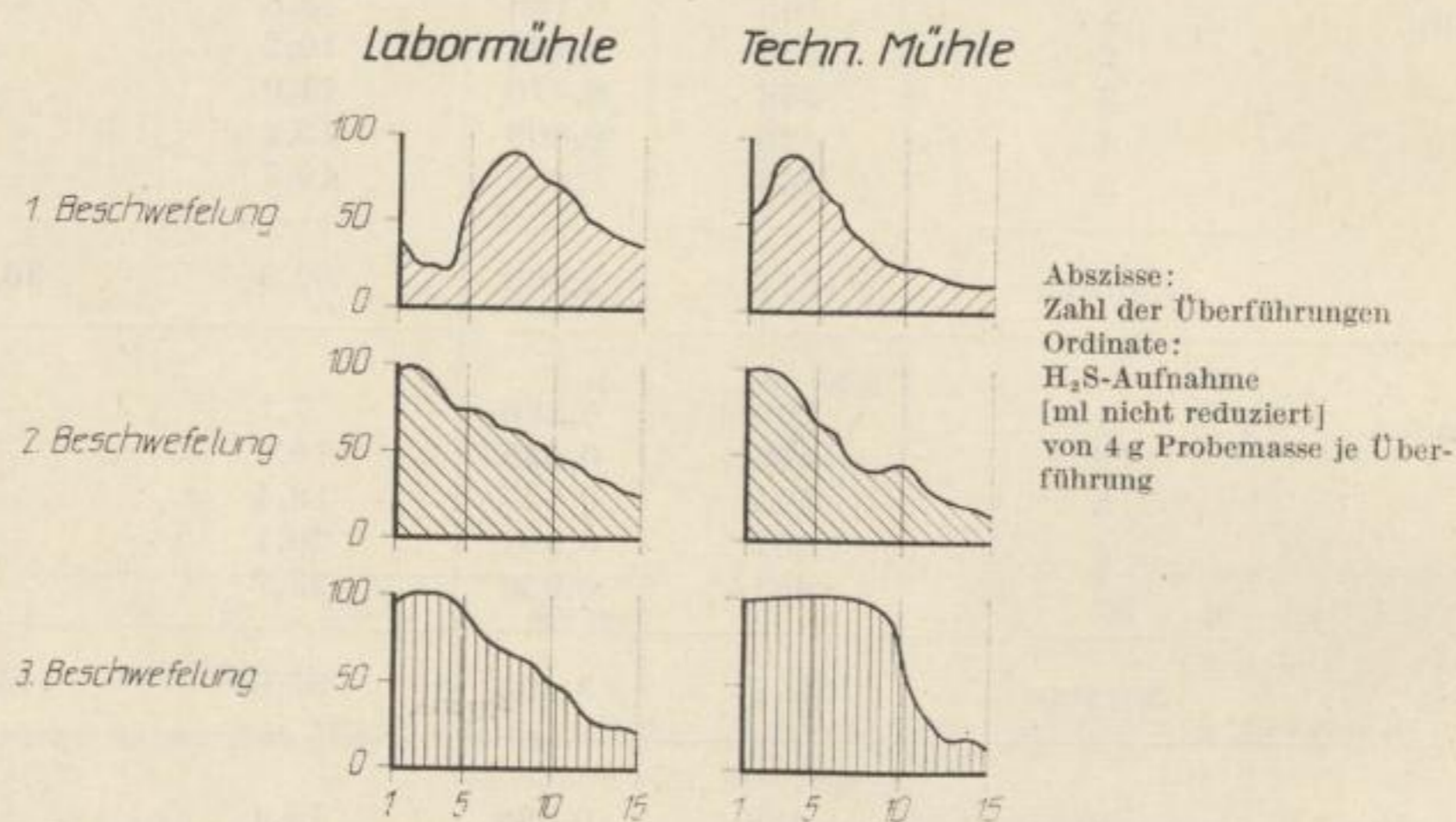


Bild 6. Vergleich der Beschwefelungen eines in einer Laborschwingmühle und in einer technischen Schwingmühle aktivierten Kiesabbrandes

Tabelle 4. Vergleich der Beschwefelungen eines in einer Laborschwingmühle und in einer technischen Schwingmühle aktivierten Kiesbrandes

Art der Aktivierung	Zahl der Beschwefelungen	H ₂ S-Aufnahme [ml; NB]	Schwefelaufnahme		
			[g]	auf Probemasse [%]	auf Probemasse + S [%]
in Laborschwingmühle	1	739	1,057	26,4	—
	2	808	1,155	28,9	—
	3	848	1,213	30,3	—
	Summe	2395	3,425	85,6	46,1
in techn. Schwingmühle	1	593	0,848	21,2	—
	2	723	1,034	25,9	—
	3	962	1,376	34,4	—
	Summe	2278	3,258	81,5	44,9

Das Verhalten des aktiven Zustandes über längere Zeit

Von der Lautamasse und dem Raseneisenerz ist bekannt, daß sie sich über längere Zeiträume lagern lassen, ohne daß die Aktivität merklich nachläßt. Bei dem aktivierten Kiesabbrand bestand die Möglichkeit, daß der aktive Zustand, der durch die mechanisch erzeugten Gitterstörungen bedingt ist, mit der Zeit allmählich infolge Rekristallisation zurückgeht. Wir prüften deshalb die Lagerbeständigkeit eines aktivierten Kiesabbrandes.

Für diesen Versuch wurden etwa 300 g Kiesabbrand in Chargen von 30 g in einer Laborschwingmühle 10 min aktiviert und diese Proben nach den Zeitabständen von 1 Stunde, $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$ und 2 Jahren bei 40°C einmal mit 15 Überführungen beschwefelt. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Bild 7 dargestellt. Die einzelnen Beschwefelungskurven lassen selbst bei Lagerzeiten von

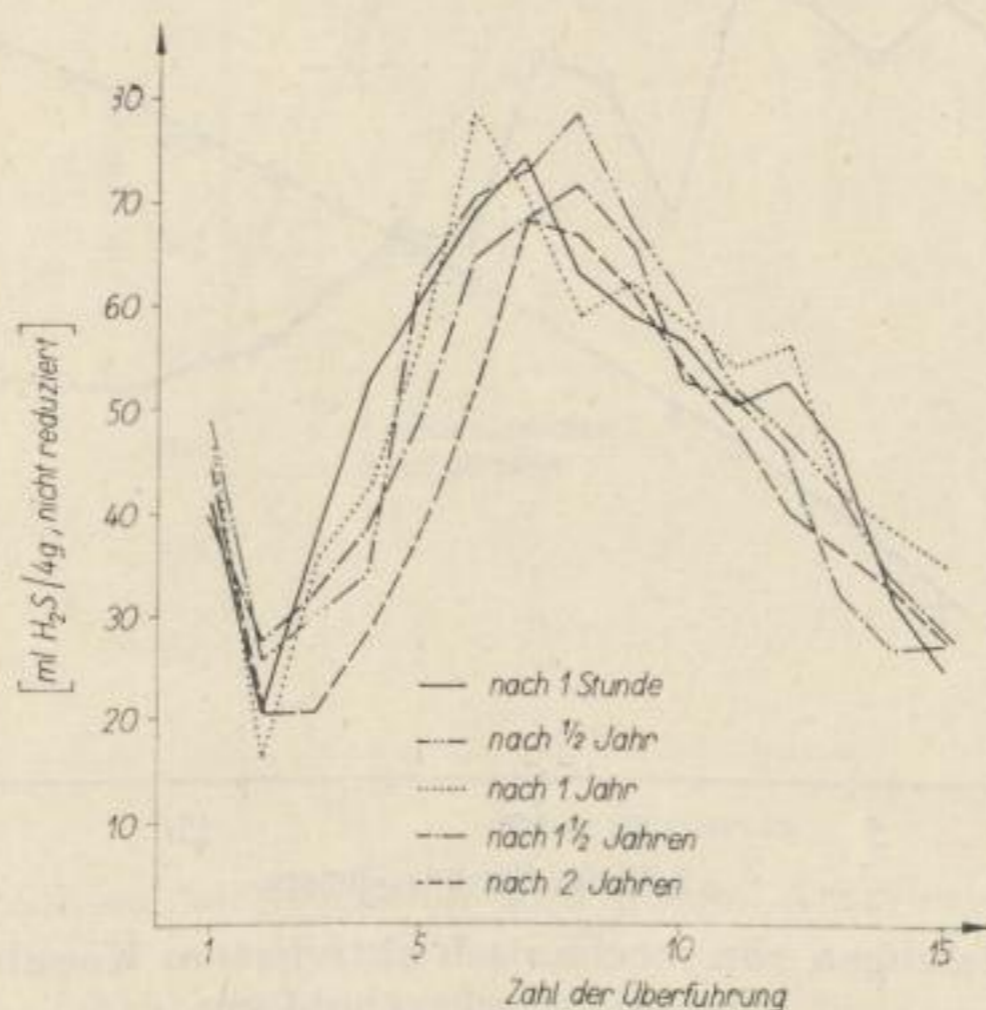


Bild 7. Prüfung der Aktivität von schwinggemahlenem Kiesabbrand über längere Zeit

2 Jahren keinen nennenswerten Verlust an Aktivität erkennen. Ein mechanisch aktivierter Kiesabbrand ist also im Hinblick auf seine Funktion als Gasreinigungsmasse lagerfähig. (Die Beschwefelungskurven des Bildes 7 lassen sich nicht unmittelbar mit der ersten Beschwefelung der 10 min aktivierten Charge von Bild 4 vergleichen, da die Beschwefelungstemperatur dort nur 20°C betrug).

Die maximale Schwefelaufnahme

Unsere Ergebnisse der Beschwefelung von mechanisch aktiviertem Kiesabbrand (Bild 4, Tabelle 3) haben gezeigt, daß bei der fünften Beschwefelung noch kein Abfall im Aufnahmevermögen für Schwefelwasserstoff festgestellt werden konnte. Obwohl der in der Masse angereicherte Schwefelgehalt bereits über 50% lag, kann man noch nicht von einer Erschöpfung der Masse sprechen. In diesem Zu-

sammenhang interessiert, wie viele Beschwefelungen mit dazwischengeschalteten Regenerierungen überhaupt durchgeführt werden können, bis die Masse den Erschöpfungszustand erreicht.

Zu diesem Zweck wurden 4 g eines 10 min mechanisch aktivierten Kiesabbrandes mit 8 g Sandverschnitt wie üblich beschwefelt. Nach jeder Beschwefelung packten wir die Masse aus, regenerierten sie an der Luft und füllten die gesamte Masse einschließlich des entstandenen Schwefels erneut in das Absorptionsgefäß ein. Die Aufnahme von Schwefelwasserstoff bei den einzelnen Beschwefelungen stellt Bild 8 dar. Der Kurvenzug läßt erkennen, daß nach der 20. Beschwefelung

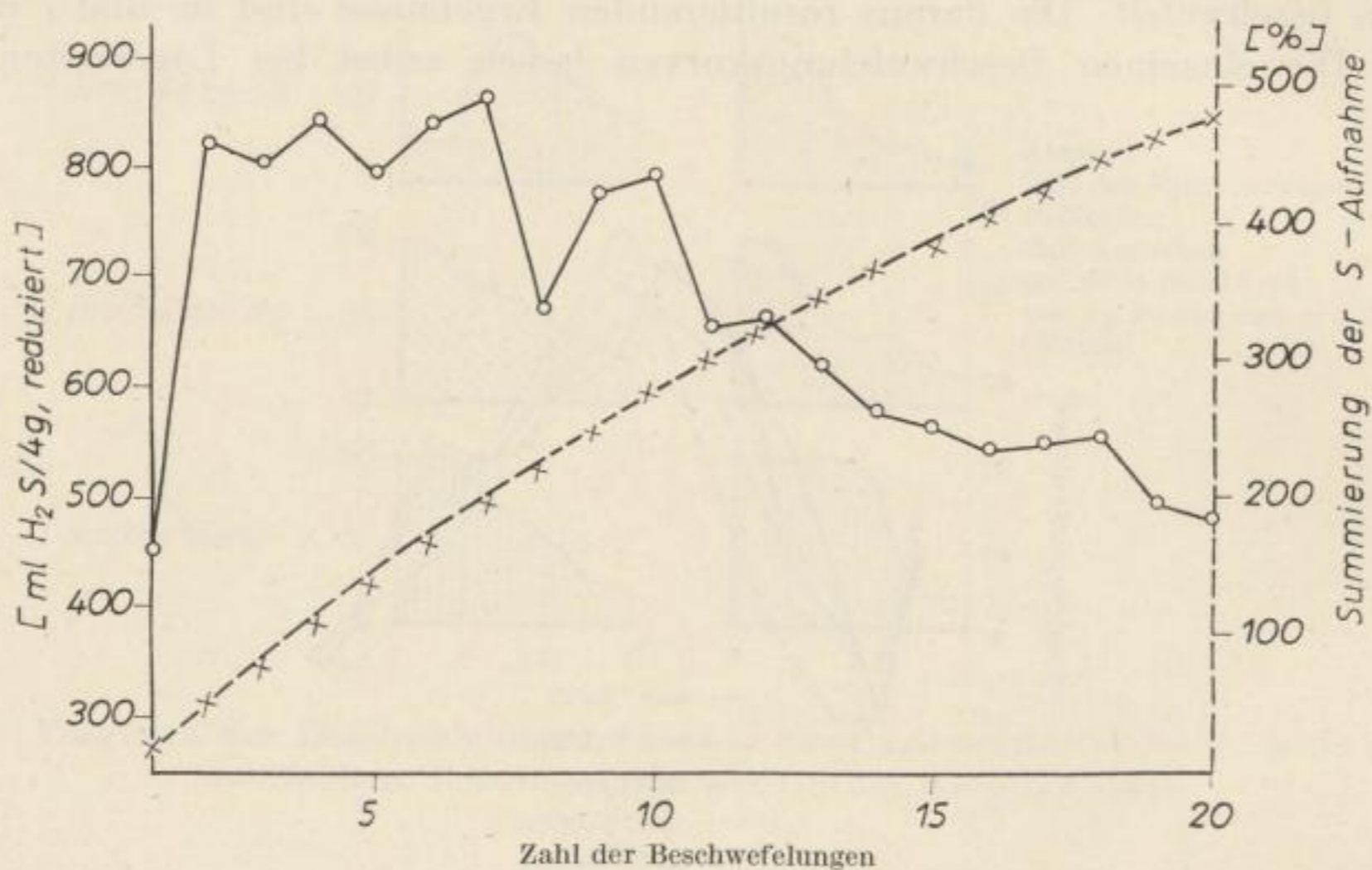


Bild 8. Beschwefelungen von mechanisch aktiviertem Kiesabbrand zur Feststellung der Erschöpfung

immer noch eine brauchbare Gasreinigungsmasse vorliegt. Der Versuch wurde an dieser Stelle abgebrochen, obwohl noch viele Beschwefelungen möglich wären. Nach der 20. Beschwefelung hat die Masse 19,14 g Schwefel aufgenommen. Das entspricht 478% Schwefel, bezogen auf die Einwaage von 4 g Kiesabbrand, und 82,7% Schwefel, bezogen auf die Probemasse mit Schwefel. — Auf die gleiche Weise wurde eine Lautamasse behandelt, die dadurch ebenfalls erheblich länger aktiv blieb.

Für die Praxis bedeutet dieser Befund, daß die Gasreinigung nicht wie bisher in feststehenden Reinigerkästen, sondern vielmehr in einem Wälzverfahren, dem "moving-" oder "fluid-bed", durchgeführt werden sollte. Wahrscheinlich genügt bereits die gelegentliche Bewegung der Gasreinigungsmasse in den Kästen während der Gasentschwefelung. Die erforderlichen Investitionen für den Umbau oder die Neuanlage von Hordenreinigern nach dem genannten Prinzip dürften sich wegen der wesentlich längeren Fahrzeit der Masse und des erheblich höheren Schwefelgehaltes bezahlt machen.

Trockne und nasse Aktivierung von Kiesabbrand

In einer Versuchsreihe sollte erprobt werden, ob eine mechanische Aktivierung des Kiesabbrandes auch bei Zusatz von Wasser erfolgt. Bei der nassen Mahlung des Kiesabbrandes muß man so viel Wasser zugeben, daß kein Schmieren der Masse auftritt. Die Ergebnisse der Aufnahme von Schwefelwasserstoff eines zum Vergleich 10 min trocken und eines 10 min naß gemahlene Kiesabbrandes des Werkes Muldenhütten in Abhängigkeit von den einzelnen Beschwefelungen faßt Bild 9 zusammen. Aus den Kurven erkennt man, daß die nasse Mahlung von Kies-

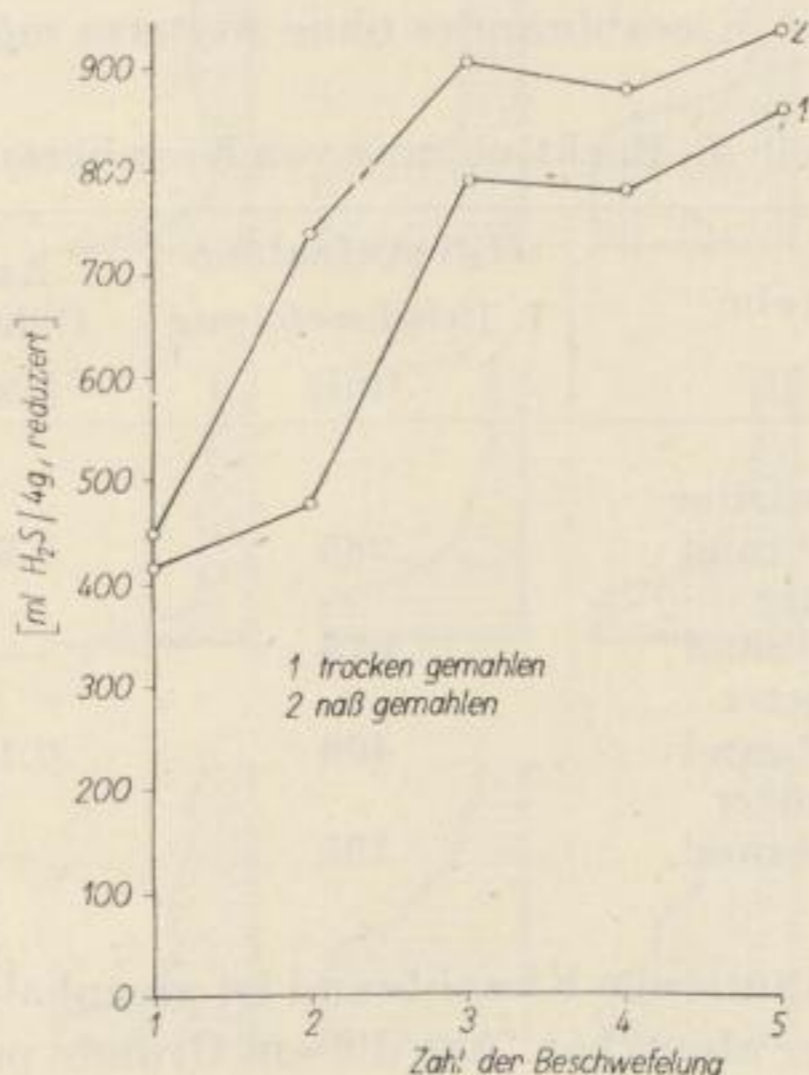


Bild 9. Die H₂S-Aufnahme bei trockener und nasser Aktivierung von Kiesabbrand

abbrand ebenfalls eine Aktivierung gegenüber Schwefelwasserstoff mit sich bringt. Die nasse Mahlung führt sogar zu etwa 10% höheren Aufnahmen an Schwefelwasserstoff als die trockene.

Für die Praxis erscheint die nasse Mahlung aber weniger interessant. Nach der Naßmahlung müßte die Masse einer Trocknung unterworfen werden, die das Verfahren verteuert. Da Kiesabbrände nach unseren orientierenden Untersuchungen immer sauer reagieren (wäßrige Aufschlammung: pH 2 bis 3), muß mit einem Anstieg der Korrosion der Mahlhilfskörper und Mahlbehälter gerechnet werden.

Die Reaktivierung einer erschöpften Gasreinigungsmasse aus aktiviertem Kiesabbrand

Bisher ist die Frage offen geblieben, ob ein mechanisch aktivierter Kiesabbrand, der zur Absorption von Schwefelwasserstoff eingesetzt war, nach dem Abrösten der Masse zur Gewinnung von Schwefeldioxid erneut durch eine Schwingmahlung aktiviert werden kann. Zur Prüfung dieser Frage rösteten wir einen mechanisch akti-

vierten Kiesabbrand, der nach Überleiten von Schwefelwasserstoff etwa 40% Schwefel — bezogen auf Probemasse mit Schwefel — enthielt, labormäßig bei Temperaturen von ca. 900°C ab. Bei diesen hohen Temperaturen tritt neben der Oxydation des Schwefels eine weitgehende Idealisierung des Gitters von α -Eisen(III)-oxid ein. Der erhaltene Abbrand wurde erneut 10 min einer Schwingmahlbehandlung unterzogen und einer Beschwefelung mit 15 Überführungen wie üblich ausgesetzt. Vergleichbare Werte enthält Tabelle 5, wo nur die Aufnahme von Schwefelwasserstoff bei der ersten Beschwefelung berücksichtigt wird. Die Werte der Aufnahme von Schwefelwasserstoff beweisen, daß die Reaktivierung eines schwinggemahlenden, beschwefelten Kiesabbrandes ohne weiteres möglich ist.

Tabelle 5. Reaktivierung von Kiesabbrand

Probe	H ₂ S-Aufnahme 1. Beschwefelung [ml]	As- Gehalt [%]
unbehandelter Kiesabbrand	285	0,31
aktivierter Kiesabbrand	675	—
abgerösteter Kiesabbrand	406	0,15
reaktivierter Kiesabbrand	795	—

Der eingesetzte Muldenhüttener Kiesabbrand ist arsenhaltig und deshalb an die Hütten als Eisenerz schwer absetzbar. Aus diesem Grunde prüften wir gleichzeitig, wie sich der Arsengehalt verhält. Beim Röstvorgang sinkt gemäß Tabelle 5 der schädliche Arsengehalt ab, so daß nach wiederholter Aktivierung des Kiesabbrandes (Einsatz als Gasreinigungsmasse und Abröstung) ein arsenarmes und verhüttbares Eisenerz anfällt.

Aktivierung durch andere mechanische Methoden

Nachdem sich der Einsatz der Schwingmühle zur Aktivierung von Kiesabbränden als erfolgreich erwies, erschien es von Interesse, andere mechanische Möglichkeiten zu prüfen, mit denen es gelingt, inaktiven Kiesabbrand zur Aufnahme von Schwefelwasserstoff zu befähigen. Derartige Aktivierungsversuche wurden mit der Kugelmühle, dem Walzenstuhl, der Kolloidmühle und Ultraschall durchgeführt.

Die Kugelmühle ist zwar der Schwingmühle im Bau verwandt, weist aber erheblich geringere Stoßkräfte zwischen den Kugeln auf. Um eine diskutabile Aktivierung zu erzielen, wurde deshalb mit Porzellankugeln als Mahlhilfskörper eine Stunde gemahlen, während eine Vergleichsprobe in der Schwingmühle nur 10 min mechanisch aktiviert wurde.

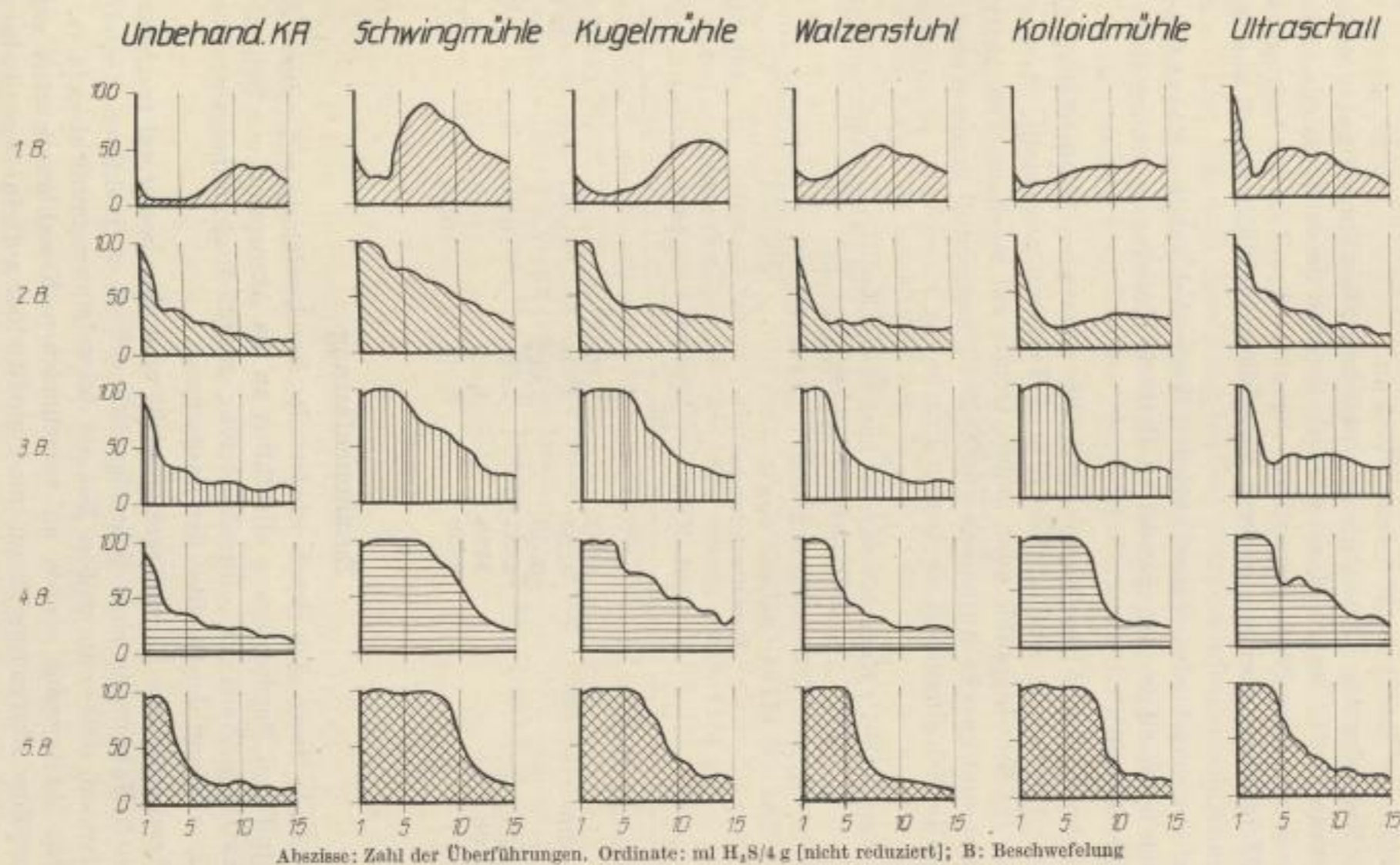


Bild 10. Möglichkeiten der mechanischen Aktivierung von Kiesabbrand gegenüber H_2S

Bei einem Walzenstuhl für Laborzwecke variierten wir die Spaltbreite und beschickten ihn mit Kiesabbrand. Dabei nahmen die Eisenoxidteilchen eine blättchenförmige Struktur mit hohem Glanz an.

In eine Kolloidmühle setzten wir den üblichen Kiesabbrand unter Zusatz von 6 l Wasser ein und ließen die Masse wiederholt durch die Mühle laufen. Nach dem Mahlprozeß wurde die Probe dekantiert, abgenutscht und an der Luft getrocknet.

Schließlich behandelten wir unseren Kiesabbrand mit Ultraschall von 800 kHz über 20 min.

Alle auf den verschiedenen mechanischen Wegen behandelten Kiesabbrände beschwefelten wir nach der abgewandelten Methode HOFSSÄSS wie üblich (Beschwefelungstemperatur 40°C).

Die Ergebnisse von 5 Beschwefelungen aller genannten Möglichkeiten der mechanischen Aktivierung sind in Bild 10 und Tabelle 6 dargestellt. Man erkennt, daß neben der Schwingmühle auch andere Geräte zur mechanischen Aktivierung von Kiesabbrand zwecks Aufnahme von Schwefelwasserstoff geeignet sind. Allerdings zeigt die Schwingmühle die besten Ergebnisse.

Tabelle 6. Vergleich der Kapazitäten eines nach verschiedenen mechanischen Methoden aktivierten Kiesabbrandes

	Summe von 5 Beschwefelungen [ml. NB]	Schwefelaufnahme [g]	Schwefelaufnahme	
			auf Probemasse [%]	auf Probe- masse + S [%]
nicht aktivierter Kies- abbrand	1952	2,794	69,9	41,1
Schwingmühle	4289	6,140	153,5	60,6
Kugelmühle	3550	5,082	127,1	56,0
Walzenstuhl	2533	3,626	90,7	47,6
Kolloidmühle	3088	4,421	110,5	52,5
Ultraschall	2830	4,051	101,3	50,9

Zusammenfassung

Kiesabbrände lassen sich durch wiederholte Beschwefelung mit reinem Schwefelwasserstoff und Regenerierung allmählich an die Absorption von Schwefelwasserstoff gewöhnen. Nach der 5. Beschwefelung entspricht ein anfangs praktisch inaktiver Kiesabbrand der Qualität der Lautmasse.

Eine Aktivierung von Kiesabbrand erreicht man aber besser auf mechanischem Wege. Durch Mahlung in einer Schwingmühle gelingt es, inaktiven Kiesabbrand so zu aktivieren, daß er in großen Mengen Schwefelwasserstoff absorbiert. Diese mechanische Aktivierung wurde an verschiedenen Kiesabbrandsorten erprobt. Die labormäßige Aktivierung kann man unmittelbar auf eine technische Rohrschwingmühle übertragen. Die Aktivierung ist durch trockene oder nasse Schwingmahlung möglich.

Der auf mechanischem Wege erzeugte, gegenüber Schwefelwasserstoff aktive Zustand des Kiesabbrandes bleibt mindestens 2 Jahre erhalten. Die aktive Masse ist also lagerbeständig.

Die Schwefelaufnahme einer Eisenoxidmasse läßt sich ganz erheblich über die in der Technik üblichen Werte steigern, wenn die Masse gelegentlich oder laufend bewegt wird.

Ein durch Schwingmahlung aktivierter Kiesabbrand, der wiederholt beschwefelt wurde, läßt sich nach Abröstung bei 900°C erneut mechanisch so aktivieren, daß er Schwefelwasserstoff absorbiert (Reaktivierung).

Die mechanische Aktivierung kann außer von der Schwingmühle auch von anderen Geräten realisiert werden, die genügend energisch das Gitter der Eisenoxidkristalle beanspruchen.

LITERATUR

- [1] SCHRADER, R., TETZNER, G.:
 - a) Freib. Forsch.-H. A 292 (1964) S. 21
 - b) Z. anorg. allg. Chem. **309** (1961) S. 55—64.
- [2] SIMON, A., MARCHAND, M.:

Z. anorg. allg. Chem. **277** (1954) S. 1—16.
SIMON, A., LANG, M.: Z. anorg. allg. Chem. **286** (1956) S. 1—19, 20—26.
- [3] GRUSON, G., SCHNEIDER, K., BÜHLER, G.: DP (DDR) 10 174 Kl. 26 d.
- [4] SCHRADER, R., PETZOLD, D.:
 - a) D. P. (DDR) 21712 angem. 20. 10. 1958, ausgeg. 10. 8. 1961 und Anmeldeschrift (DBR) Sch 25269 IV c/26 d.
 - b) Chem. Techn. **11** (1959) S. 87—90.
- [5] Zitiert aus: Arch. Energiewirtschaft, H. 9 (1956) S. 362—386.
- [6] HOFSSÄSS, M.: GWF **91** (1950) S. 54—55.
- [7] SCHRADER, R., HENNEK, H.: Freib. Forsch.-H. A 292 (1964) S. 15.
- [8] HOFFMANN, G.: GWF **102** (1961) S. 166—168.
- [9] SCHRADER, R., TETZNER, G.: Freib. Forsch.-H. A 292 (1964) S. 5.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Der Einsatz von aktiviertem Kiesabbrand als Gasreinigungsmasse

VON RICHARD SCHRADER UND HANS-GEORG SCHMIDT

Einleitung

Beim Einsatz von mechanisch aktiviertem Kiesabbrand unter technischen Bedingungen ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten. Aktivierte Kiesabbrände, die sich z. B. bei der labormäßigen Beschwefelung mit reinem Schwefelwasserstoff hochaktiv erwiesen hatten, blieben gegenüber technischem Gas unter technischen Bedingungen völlig unwirksam, während die zu Vergleichszwecken untersuchte Lautamasse die erwartete hohe Aktivität zeigte. Da die Versuche bei niedrigen Außentemperaturen und ohne Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr zum Gas durchgeführt wurden, war es naheliegend, die Ursachen des Versagens der Kiesabbrände in einer Temperaturabhängigkeit der Schwefelwasserstoffaufnahme oder im Fehlen des Sauerstoffzusatzes zu suchen.

Durch die Schwingmahlung erfährt der Kiesabbrand bei der Aktivierung eine beträchtliche Teilchenzerkleinerung. Diese Tatsache bringt weitere unliebsame Erscheinungen im Hinblick auf einen technischen Einsatz mit sich. Die äußerst feinteilige Masse setzt durchströmenden Gasen einen hohen Widerstand entgegen, verstäubt in starkem Maße und neigt mit fortschreitender Schwefelaufnahme zur Verfestigung. Um den genannten Schwierigkeiten wirksam zu begegnen, erscheint es zweckmäßig, die Masse durch Verschnitt mit geeigneten Substanzen aufzulockern oder sie zu formen. Als aussichtsreiche Formgebung bietet sich die Pelletisierung an. Die Anwendung der Masse in pelletisierter Form eröffnet neben der Umgehung der schon genannten Hindernisse zusätzlich die Möglichkeit der kontinuierlichen Aufgabe im Gegensatz zum herkömmlichen diskontinuierlichen Reini-gerbetrieb. Vorteilhaft ist außerdem, daß die Verstäubung der pelletisierten Masse auf den Abrieb beschränkt bleibt.

Im folgenden werden die Temperaturabhängigkeit und das Pelletisierungsverhalten des aktivierten Kiesabbrandes labormäßig untersucht.

Die optimale Reaktionstemperatur bei der Beschwefelung

Versuchsausführung

Die Prüfung der Aktivität der Massen erfolgte nach der modifizierten Methode Hofsäss [1]. Der Aufgabenstellung wurde durch eine entsprechende Ausführung des Beschwefelungsgefäßes Rechnung getragen. Ein Doppelmantel erlaubte, die

Substanz mit Hilfe eines Thermostaten vor Beginn und während der Beschwefelung zu temperieren. Das Gas passierte vor Eintritt in die Probesubstanz eine ebenfalls in das Beschwefelungsgefäß eingebaute Temperierschlange.

Als Versuchssubstanz diente ein Etagenofenabbrand vom VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, Werk Muldenhütten (Rösttemperatur 850 bis 900°C), der auf einer Laborschwingmühle optimal aktiviert worden war. Da Eisenhydroxidschlämme in dem hier betrachteten Zusammenhang ebenfalls von Interesse sind und sich erfahrungsgemäß analog der Lautmasse verhalten, wurde als Vergleichssubstanz ein Eisenhydroxidschlamm vom Wasserwerk Plessa eingesetzt.

Probenvorbereitung:

Aktivierter Kiesabbrand: 4 g, 8 g feiner Seesand als Verschnitt, angefeuchtet

Eisenhydroxidschlamm: 5,3 g entsprechend 4 g Trockensubstanz, 8 g feiner Seesand als Verschnitt, angefeuchtet.

Temperatur 3°C

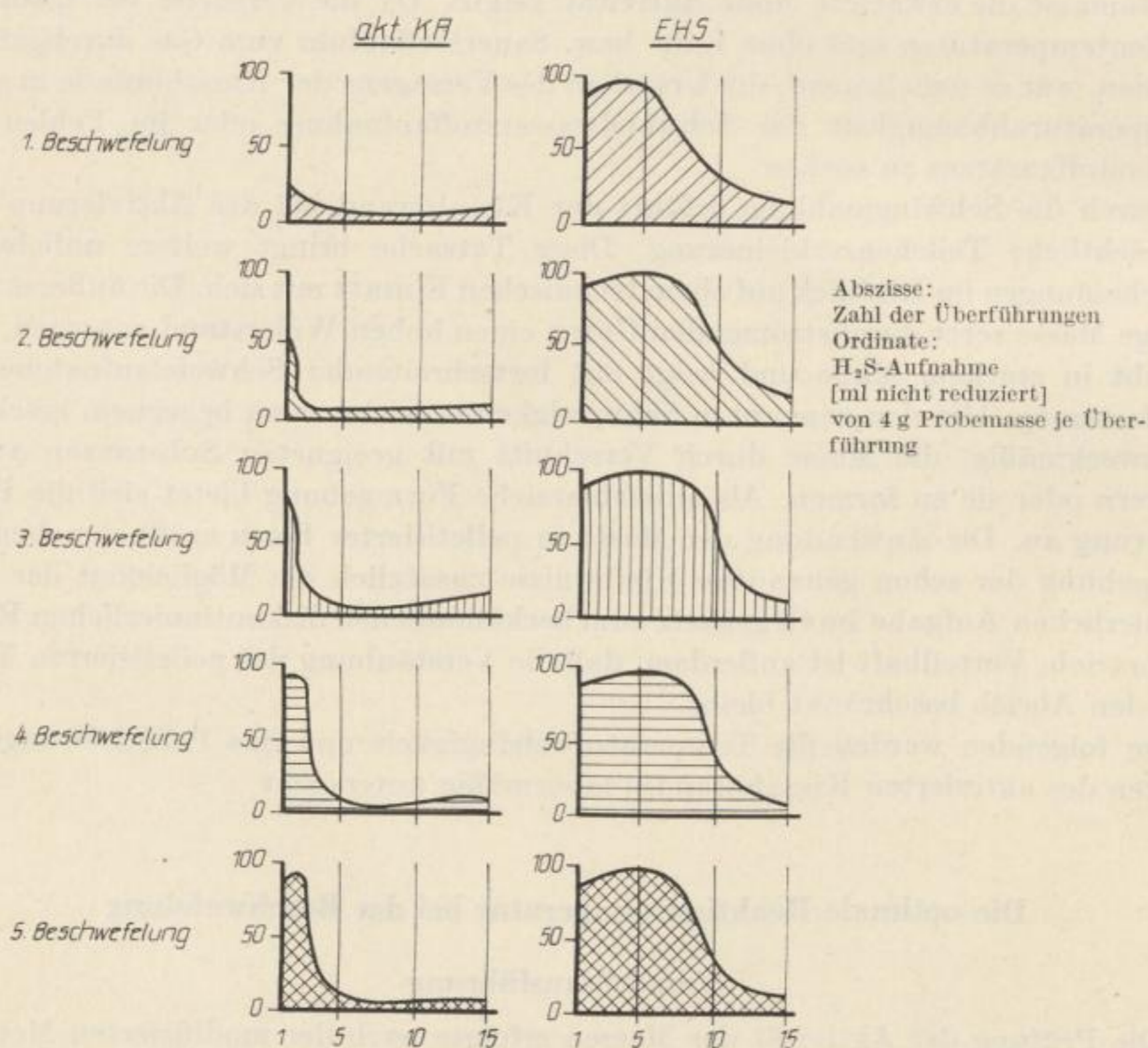


Bild 1. Die H₂S-Aufnahmen von aktiviertem Kiesabbrand und Eisenhydroxidschlamm über 5 Beschwefelungen bei 3°C

Jede der beiden Substanzen wurde fünfmal bei verschiedenen, aber konstanten Temperaturen beschwefelt, wobei nach jeder Beschwefelung eine Regeneration unter häufigem Anfeuchten und Umwenden an der Luft erfolgte.

Versuche

Temperatur 3 °C (Bild 1)

Aktivierter Kiesabbrand

Die Aktivität ist bei sämtlichen Überführungen der ersten Beschwefelung äußerst gering. Im Verlauf der weiteren Beschwefelungen prägt sich ein Aktivitätsmaximum am Anfang einer jeden Beschwefelung aus. Gleichzeitig weist der Kurvenverlauf gegen Ende der Beschwefelung eine leichte Aufwärtstendenz auf, die auf ein weiteres Maximum für den Fall fortgesetzter Schwefelwasserstoffüberführung hindeutet. Die Kapazität steigt zwar mit der Zahl der Beschwefelungen, ist aber trotzdem in allen Fällen zahlenmäßig gering.

Eisenhydroxidschlamm

Die Masse ist sofort und bleibt während mehrerer Überführungen voll aktiv, läßt dann aber langsam in ihrer Aktivität nach. Dieses Verhalten ändert sich über sämtliche Beschwefelungen kaum. Lediglich bei der 2. Beschwefelung wird eine geringe Verbesserung des Aktivitätsverlaufs gegenüber der 1. Beschwefelung sichtbar. Die Kapazität liegt bei allen Beschwefelungen sehr hoch und bleibt nach der geringfügigen Steigerung der 2. Beschwefelung konstant. — Der vorliegende Kurvenverlauf ist typisch für hochwertige Gasreinigungsmassen.

Temperatur 20°C (Bild 2)

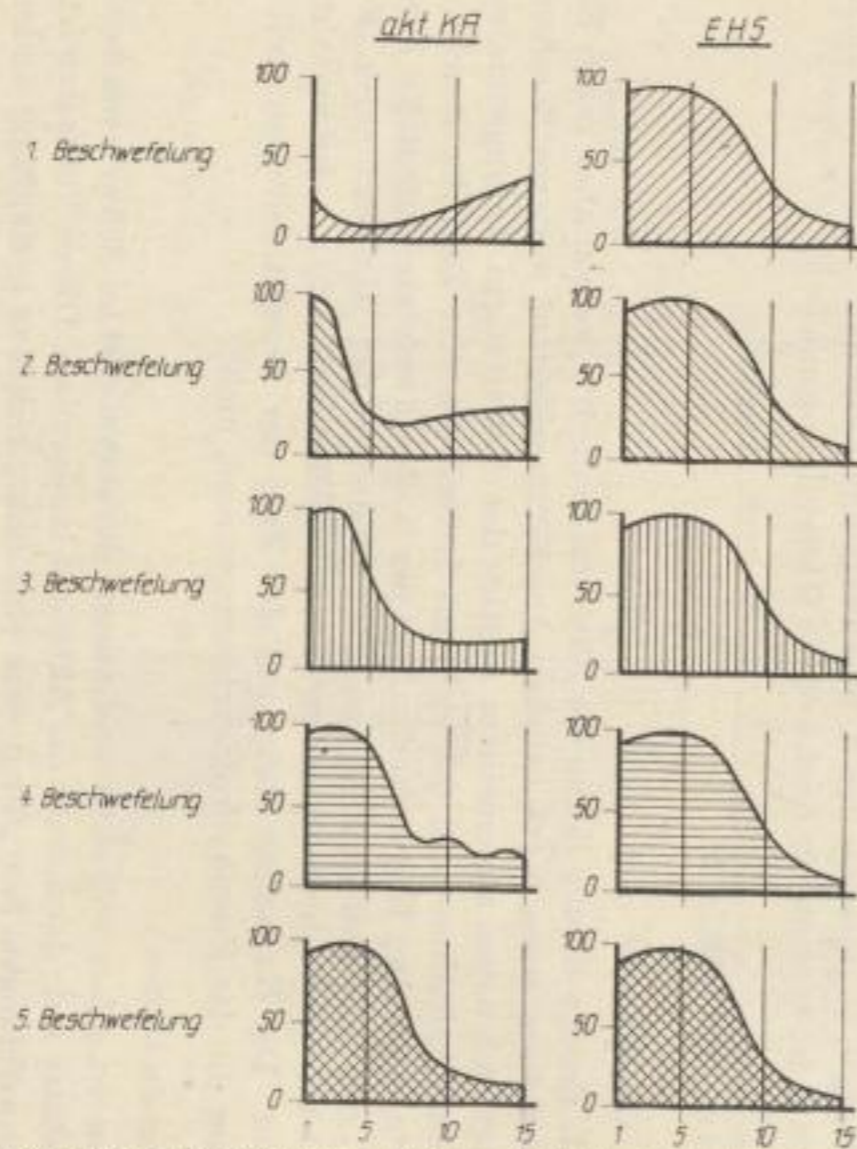
Aktivierter Kiesabbrand

Bei der 1. Beschwefelung liegen die Aktivitäten niedrig, zeigen aber gegen Ende der Beschwefelung einen beträchtlichen Anstieg. Im Verlauf weiterer Beschwefelungen prägt sich neben allgemeinem Anstieg der Aktivität ein Anfangsmaximum mit 100%iger Aufnahme aus, das sich mit fortschreitender Zahl der Beschwefelungen verbreitert. Der Kurvenverlauf bei der 5. Beschwefelung entspricht bereits dem einer guten Gasreinigungsmasse. Das Ansteigen der Aktivität gegen Ende jeder Beschwefelung schwächt sich in demselben Maße ab, wie die Anfangsaktivität zunimmt. Die Kapazität steigt mit der Zahl der Beschwefelungen steil an, erreicht aber die des Eisenhydroxidschlammes noch nicht.

Eisenhydroxidschlamm

Die Masse ist sofort voll aktiv und nimmt die ersten 600 ml Schwefelwasserstoff fast quantitativ auf; dann sinkt die Aktivität langsam ab. Dieses Verhalten ist bei allen Beschwefelungen fast gleich, was eine hohe, sich nur geringfügig ändernde Kapazität über alle Beschwefelungen zur Folge hat.

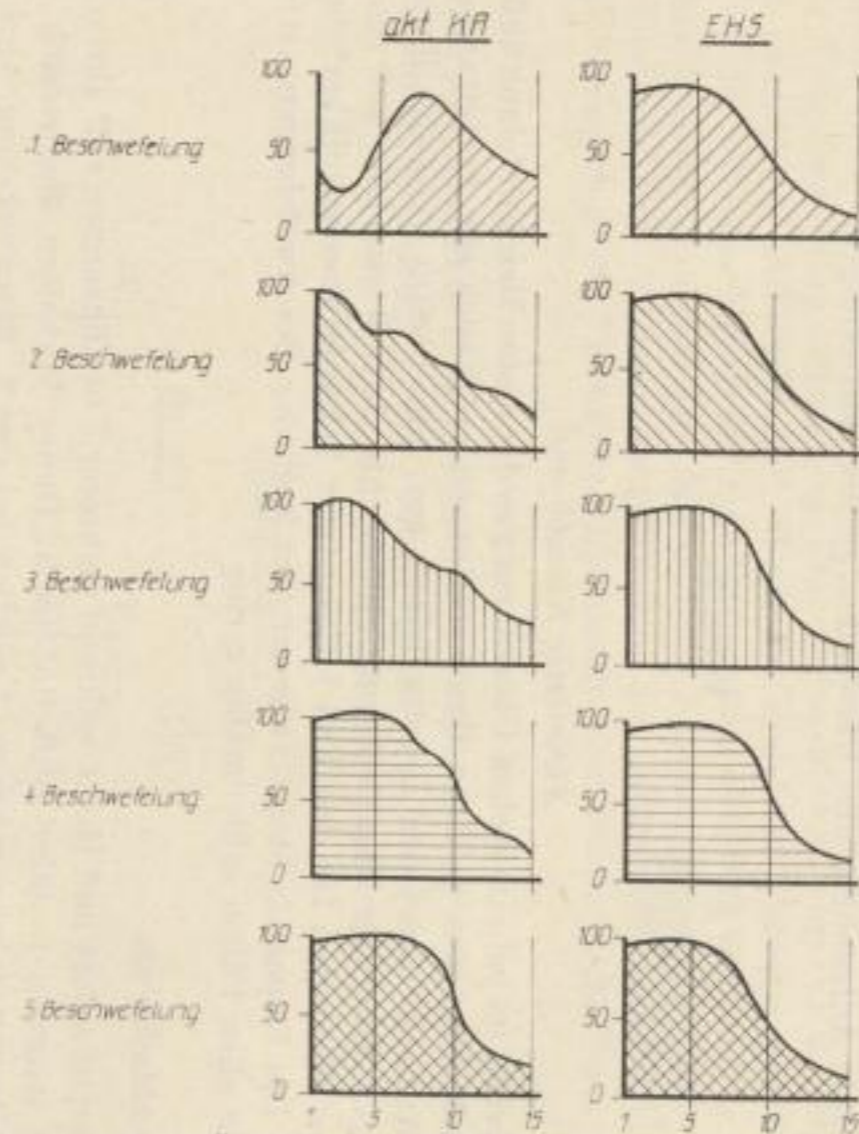
Temperatur 20°C



Abszisse: Zahl der Überführungen. Ordinate: H_2S -Aufnahme [ml nicht reduziert] von 4 g Probemasse je Überführung

Bild 2. Die H_2S -Aufnahmen von aktiviertem Kiesabbrand und Eisenhydroxidschlamm über 5 Beschwefelungen bei 20 °C

Temperatur 40°C



Abszisse: Zahl der Überführungen. Ordinate: H_2S -Aufnahme [ml nicht reduziert] von 4 g Probemasse je Überführung

Bild 3 Die H_2S -Aufnahmen von aktiviertem Kiesabbrand und Eisenhydroxidschlamm über 5 Beschwefelungen bei 40 °C

Temperatur 40 °C (Bild 3)

Aktivierter Kiesabbrand

Während der 1. Beschwefelung nimmt die Aktivität von einem ziemlich niedrigen Anfangswert zunächst ab, steigt dann aber wieder an, um nach Überführung von etwa 700 ml Schwefelwasserstoff ein Maximum zu erreichen. Danach fällt sie langsam ab. Die Kapazität erreicht dabei schon einen beträchtlichen Wert. — Bei der 2. Beschwefelung liegt das Aktivitätsmaximum bereits innerhalb der ersten Überführungen. — Bei den weiteren Beschwefelungen verbessert sich der Aktivitätsverlauf und erreicht mit der 4. Beschwefelung die ideale Kurvenform, die man von einer hochwertigen Gasreinigungsmasse verlangt. In der Kapazität übertrifft hier der aktivierte Kiesabbrand den Eisenhydroxidschlamm.

Eisenhydroxidschlamm

Der Aktivitätsverlauf ist von dem bei 20 °C nicht wesentlich verschieden und über alle Beschwefelungen gleich.

Temperatur 60 °C

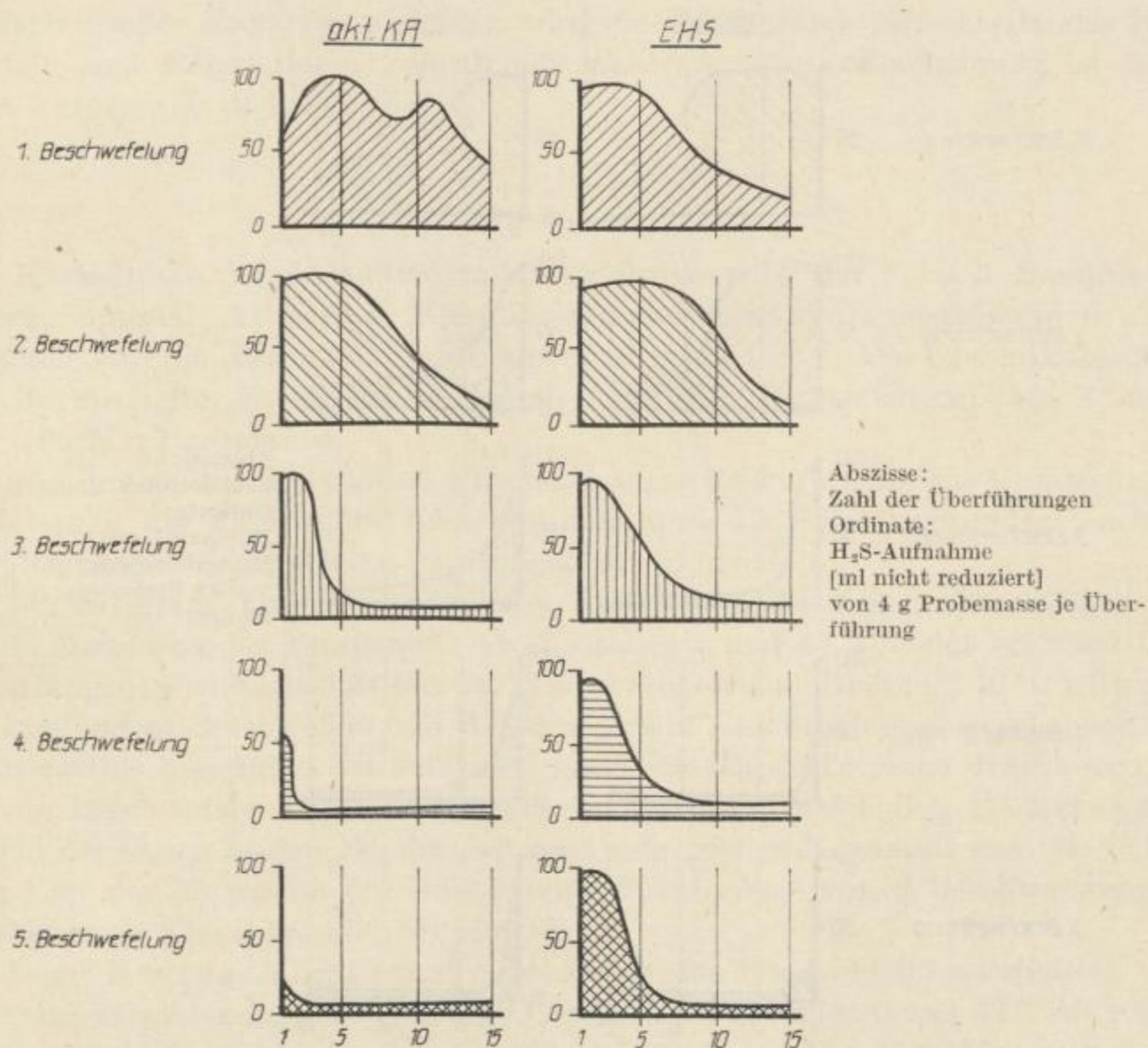


Bild 4. Die H₂S-Aufnahmen von aktiviertem Kiesabbrand und Eisenhydroxidschlamm über 5 Beschwefelungen bei 60 °C

Temperatur 60 °C (Bild 4)

Aktivierter Kiesabbrand

Bei der 1. Schwefelung besteht eine auffallend große Aktivität und Kapazität. Der Aktivitätsverlauf weist zwei Maxima auf. Die 2. Schwefelung ergibt ebenfalls einen günstigen Kurvenverlauf, wobei jedoch ein Rückgang der Kapazität augenfällig ist. Im Aktivitätsverlauf der 3. Schwefelung erkennt man deutlich einen weiteren Abfall des Absorptionsvermögens des Kiesabbrandes für Schwefelwasserstoff. Die 4. und 5. Schwefelung kennzeichnen die völlige praktische Inaktivität der Substanz.

Eisenhydroxidschlamm

Das Verhalten des Eisenhydroxidschlammes gegenüber Schwefelwasserstoff bei 60 °C ähnelt prinzipiell dem Verhalten des aktivierten Kiesabbrandes, d. h., die Aktivität nimmt mit fortschreitender Schwefelung und Regenerierung ab.

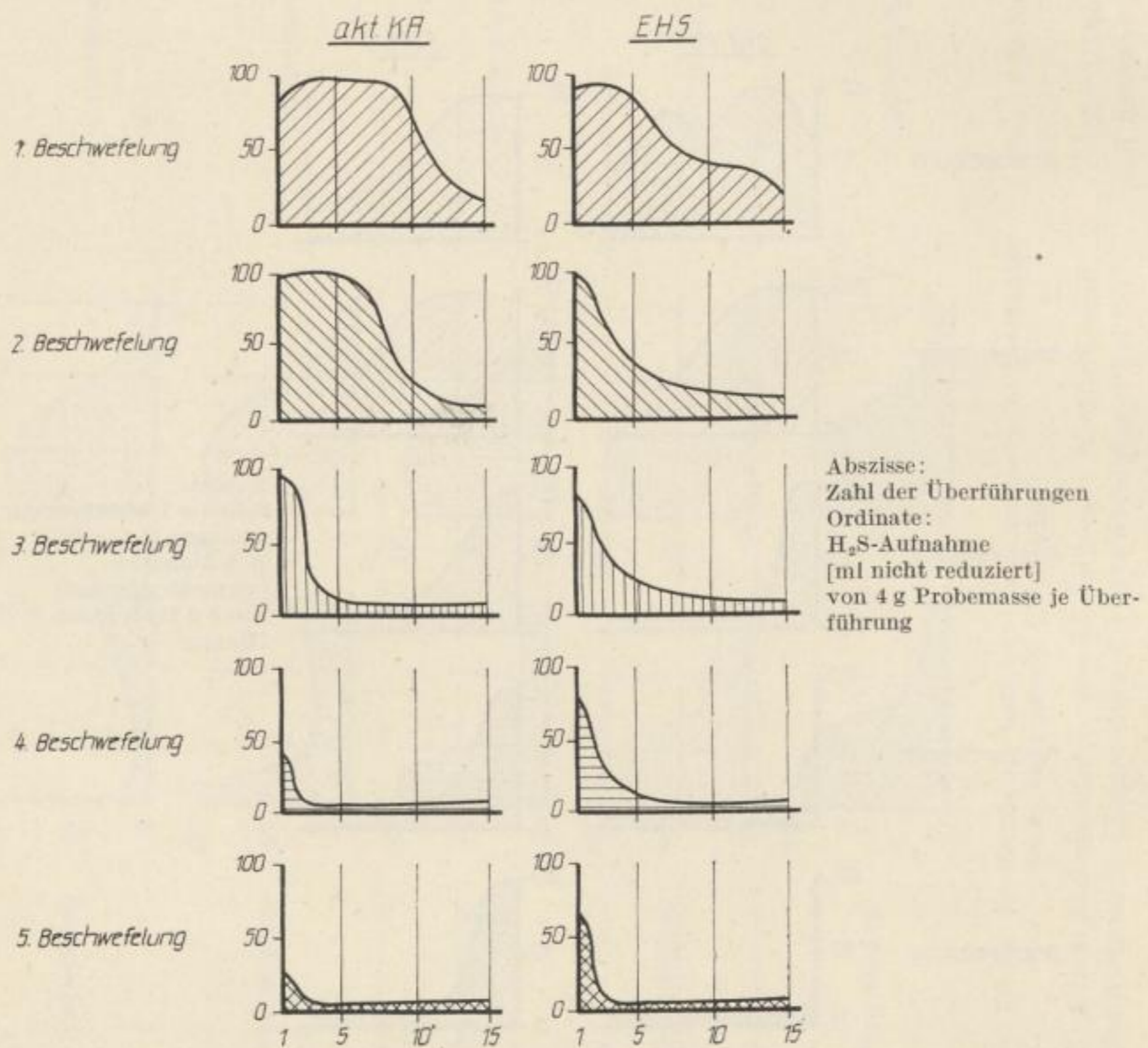
Temperatur 80 °C

Bild 5. Die H₂S-Aufnahmen von aktiviertem Kiesabbrand und Eisenhydroxidschlamm über 5 Schwefelungen bei 80 °C

Während der ersten beiden Beschwefelungen ist die Substanz noch hochaktiv, läßt dann aber bei den folgenden Beschwefelungen stark in ihrer Aktivität nach. Die Abnahme geht jedoch allmählicher vor sich als beim Kiesabbrand, so daß bei der 5. Beschwefelung immer noch etwa ein Drittel der normalen Kapazität vorhanden ist.

Temperatur 80 °C (Bild 5)

Aktivierter Kiesabbrand

Auffallend große Kapazität und äußerst günstiger Aktivitätsverlauf bei der 1. Beschwefelung kennzeichnen das Verhalten des aktivierten Kiesabbrandes bei 80 °C ebenso wie bei 60 °C. Durch die 2. Beschwefelung läßt sich jedoch auch in diesem Falle bereits die Rückläufigkeit erkennen, obwohl günstiger Kurvenverlauf und große Kapazität prinzipiell noch erhalten bleiben. Weiter fortgesetztes Regenerieren und Beschwefeln führt dann sehr schnell zur Inaktivität.

Eisenhydroxidschlamm

Während die erstmalige Beschwefelung noch einen günstigen Aktivitätsverlauf bei relativ großer Kapazität aufweist, wird die Masse durch fortschreitendes Beschwefeln und Regenerieren zunehmend inaktiver. Diese Erscheinung ist hier stärker ausgeprägt als bei 60 °C.

Ergebnisse

Die Kapazitäten der Aufnahme an Schwefelwasserstoff der 1. bis 5. Beschwefelung von optimal aktiviertem Kiesabbrand und Eisenhydroxidschlamm in Abhängigkeit von der Beschwefelungstemperatur zeigt Bild 6. Die Gesamtkapazität von 5 Beschwefelungen der beiden Massen im Temperaturbereich zwischen 3 ° und 80 °C faßt Bild 7 zusammen.

Die Ergebnisse der angestellten Untersuchungen lassen prinzipielle Unterschiede im Verhalten des aktivierten Kiesabbrandes und des Eisenhydroxidschlammes gegenüber reinem Schwefelwasserstoff deutlich erkennen.

Aktivitätsverlauf und Kapazität des aktivierten Kiesabbrandes hängen in starkem Maße von der Temperatur ab. Zwischen 3 und 40 °C steigt bei allen Beschwefelungen seine Kapazität mit der Temperatur steil an. Oberhalb 40 °C tritt mit fortschreitendem Beschwefeln und Regenerieren offensichtlich eine Desaktivierung des Eisenoxids gegenüber Schwefelwasserstoff ein. Diese Tatsache drückt sich in dem von Beschwefelung zu Beschwefelung rapid fortschreitenden Rückgang der während der ersten beiden Beschwefelungen sehr großen Kapazität aus. Als Folge davon liegt das Maximum der Gesamtschwefelaufnahme von 5 Beschwefelungen des aktivierten Kiesabbrandes bei 40 °C.

Im Gegensatz zum Kiesabbrand erweist sich das Beschwefelungsverhalten des Eisenhydroxidschlammes (entspricht der Lautamasse) zwischen 0 und 40 °C als praktisch temperaturunabhängig. Alle Beschwefelungen ergeben den für gute Gasreinigungsmassen typischen Aktivitätsverlauf und eine hohe Kapazität. Oberhalb

40 °C gleicht das Verhalten des Eisenhydroxidschlammes prinzipiell dem des Kiesabbrands, d. h., die Kapazität fällt mit der Anzahl der Beschwefelungen und Regenerierungen ab.

Der bei beiden Massen festgestellte auffällige Rückgang der Kapazität bei fortgesetztem Beschwefeln oberhalb 40 °C kann — eigenen Beobachtungen zufolge — auf mangelnde Regeneration zurückgeführt werden. Während die Massen norma-

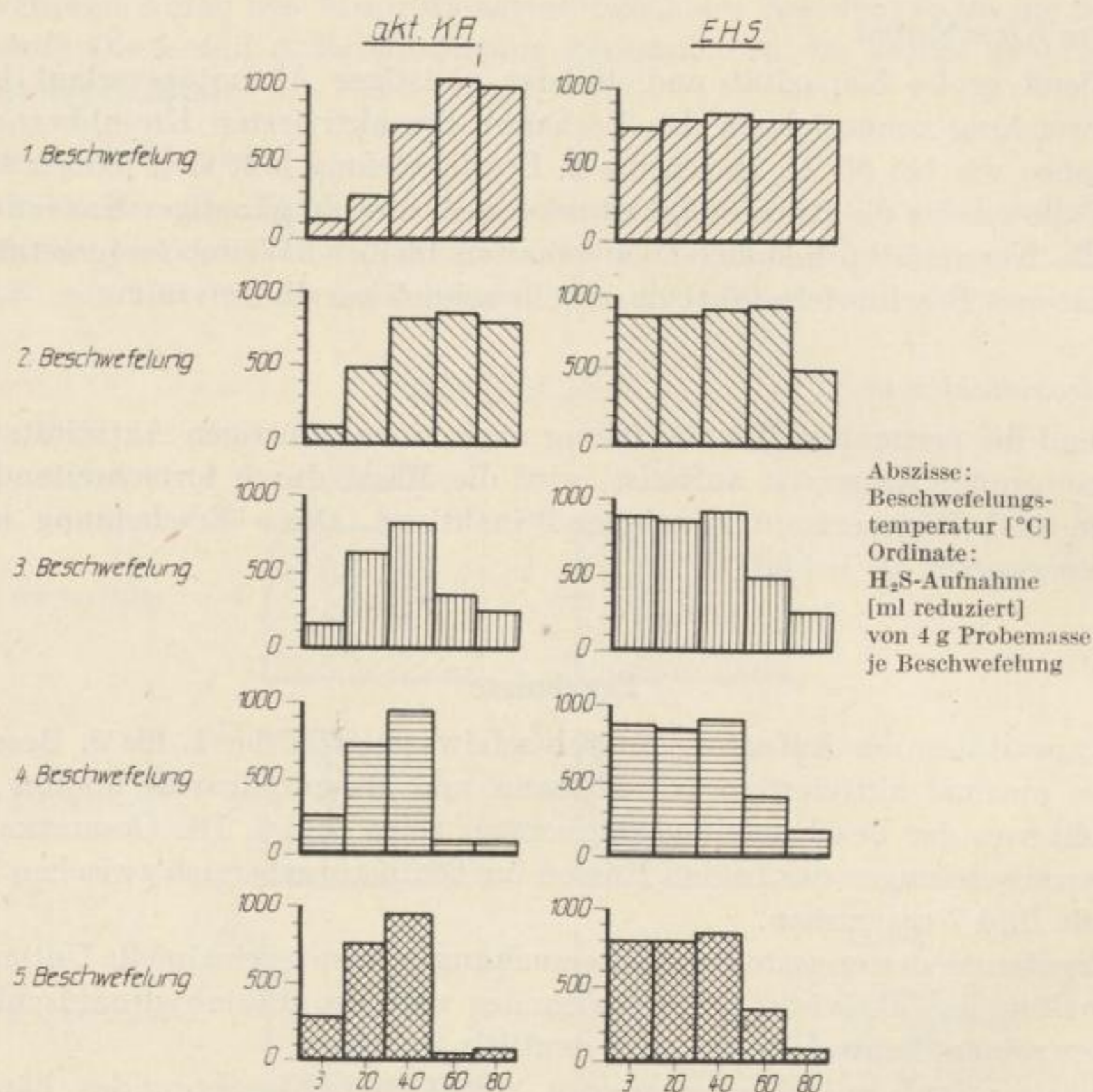


Bild 6. Die Summen der H₂S-Aufnahmen für jede Beschwefelung von aktiviertem Kiesabbrand und Eisenhydroxidschlamm im Temperaturbereich zwischen 3 und 80 °C

lerweise im Verlauf der Regeneration ihren ursprünglichen Farbton (Kiesabbrand: rotbraun, Eisenhydroxidschlamm: gelb) wieder annehmen, blieben sie nach Beschwefeln bei 60 bzw. 80 °C mehr oder weniger dunkelgrau gefärbt. GRIFFITH [2] begründet derartige Erscheinungen folgendermaßen: Oberhalb von 40 °C geht $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in ein Gemisch von zwei höheren Sulfiden, nämlich FeS_2 und Fe_8S_9 über. Diese beiden Sulfide lassen sich nicht in Fe_2O_3 regenerieren, sondern werden sehr langsam zu Sulfaten oxydiert und gehen auf diese Weise für die weitere Schwefelwasserstoffaufnahme verloren.

Eigene Arbeiten (nicht veröffentlicht) über die Beschwefelung und Regenerierung von natürlichem Magnetit zeigten, daß bei Temperaturen unter 40 °C allmählich Pyrrhotit und Pyrit entstehen, die im Laufe der Zeit sehr langsam in die reine Pyritphase übergehen. Bei Temperaturen über 40 °C bildet sich die nicht regenerierbare Pyritphase außerordentlich schnell.

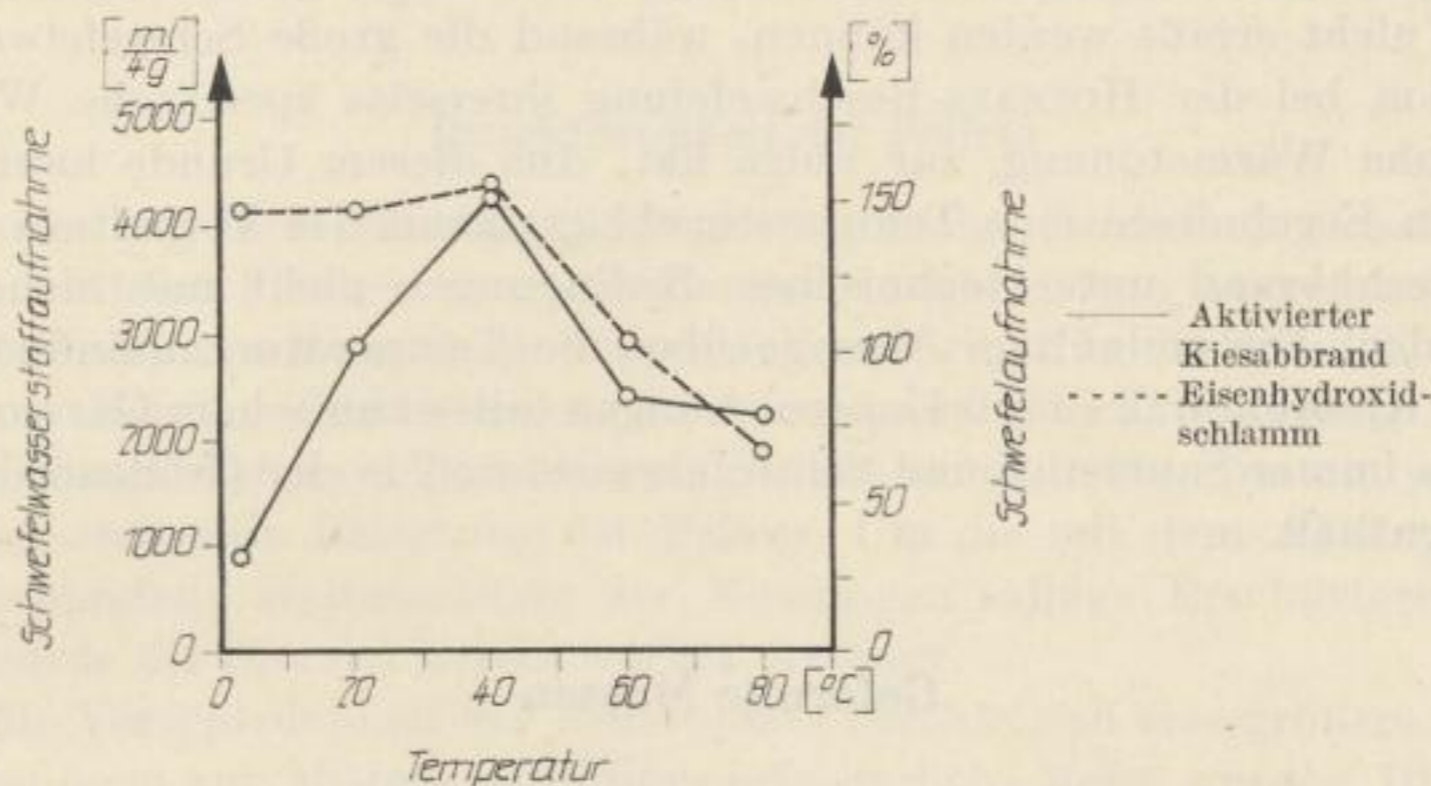


Bild 7. Die Gesamtkapazität der H_2S - bzw. Schwefelaufnahmen von aktiviertem Kiesabbrand und Eisenhydroxidschlamm im Temperaturbereich von 3 bis 80 °C

Ein Vergleich von aktiviertem Kiesabbrand und Eisenhydroxidschlamm läßt erkennen, daß der aktivierte Kiesabbrand hinsichtlich Gesamtschwefelaufnahme den herkömmlichen Gasreinigungsmassen nicht nachsteht, sofern die Optimaltemperatur von 40 °C während der Beschwefelung eingehalten wird. Es ist jedoch unbedingt zu beachten, daß der Aktivitätsverlauf des aktivierten Kiesabbrandes im Gegensatz zum Eisenhydroxidschlamm neben der Temperatur auch von der Zahl der Beschwefelungen abhängt. Besonders augenfällig wird diese Tatsache bei der Beschwefelungstemperatur von 40 °C. Der Kiesabbrand hat bei der 1. Beschwefelung zwar eine beträchtliche Kapazität, unterscheidet sich aber in seinem Aktivitätsverhalten grundlegend vom Eisenhydroxidschlamm. Erst nach mehreren Beschwefelungen erreicht sein Aktivitätsverlauf allmählich die Idealform.

Eine unmittelbare Folgerung aus den dargelegten Befunden ergibt sich zunächst für das verwendete Prüfverfahren nach HOFSSÄSS [3]. Um auch bei der Prüfung aktivierter Kiesabbrände vergleichbare und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist es unumgänglich, die Temperaturverhältnisse in die Standardisierung mit einzubeziehen. Andernfalls besteht die Gefahr, daß die starke Temperaturabhängigkeit des Verhaltens des Kiesabbrands in Verbindung mit dem stark exothermen Charakter der Reaktion ein völlig falsches Bild des Aktivitätsverlaufs entstehen läßt.

Das in der Einleitung erwähnte Versagen des aktivierten Kiesabbrandes in der Gasentschwefelung unter technischen Bedingungen kann also zumindest zum Teil

mit der Temperaturempfindlichkeit der Masse begründet werden. Es sei jedoch an dieser Stelle nochmals ausdrücklich betont, daß eine Übertragung der bei der Prüfung nach HOFSSÄSS gewonnenen Ergebnisse auf technische Verhältnisse nicht ohne weiteres möglich ist. Nach unseren Erfahrungen spielen bei der praktischen Gasentschwefelung — bedingt durch die Anwesenheit von Sauerstoff — katalytische Effekte eine Rolle, die durch eine Beschwefelung mit 100%igem Schwefelwasserstoff nicht erfaßt werden können, während die große Schwefelwasserstoffkonzentration bei der HOFSSÄSS-Beschwefelung ihrerseits spezifische Wirkungen, z. B. die hohe Wärmetönung, zur Folge hat. Aus diesem Grunde kann aus den vorliegenden Ergebnissen eine Temperaturabhängigkeit des Verhaltens von aktiviertem Kiesabbrand unter technischen Bedingungen nicht mit Sicherheit gefolgert werden. Die endgültige Aussage über die Temperaturempfindlichkeit des aktivierten Kiesabbrandes muß Untersuchungen mit technischem Gas vorbehalten bleiben, das immer Sauerstoff und Schwefelwasserstoff in der Größenordnung von Prozenten enthält.

Geformte Massen

Verfahren der Herstellung

Zur Durchführung der Pelletisierungsversuche im Labormaßstab diente ein Pelletisierteller von 600 mm Durchmesser mit einem 150 mm hohen Rand. Seine Drehzahl betrug etwa 35 Umdrehungen pro min, der Neigungswinkel gegen die Horizontale 30° . Diese Anlage gestattete eine chargenweise Pelletisierung bei Aufgabemengen bis etwa 3 kg.

Die Arbeitsweise bestand darin, daß zunächst 1 bis 3 kg Rohmaterial trocken auf den rotierenden Teller aufgebracht wurden. Als günstigste Art der Flüssigkeitszugabe erwies sich ein Aufspritzen aus größerer Entfernung in der Art, daß die Flüssigkeit in Form größerer Tropfen auf das in Bewegung befindliche Material auftrifft.

Der eigentliche Bildungsprozeß der Pellets beginnt einige Zeit nach der Flüssigkeitszugabe, verläuft dann sehr schnell und verwandelt den gesamten Rohstoff sofort in Rotationskörper. Damit ist das Korngrößenverhältnis dieser Charge fixiert. Das weitere Abrollen bewirkt eine Verdichtung des Materials, als deren Folge Wasser aus dem Innern der Pellets an die Oberfläche tritt. Ein damit verbundenes Zusammenballen und Ankleben der Pellets am Teller, was die Rotationsbewegung hemmen würde, läßt sich durch Einstreuen von etwas trockenem Material und Verwendung eines Abstreifers vermeiden. Eine leichte Oberflächenfeuchtigkeit während des Abrollvorganges begünstigt allerdings Regelmäßigkeit, Oberflächen glatte und Verfestigung der Pellets.

Aus mechanisch aktiviertem Kiesabbrand lassen sich nach dem genannten Verfahren Kleinpellets (Granulat) und Großpellets in jeder gewünschten Größe zwischen 1 mm und über 20 mm Durchmesser herstellen.

Die Trocknung der Pellets kann einerseits durch Ausbreiten an der Luft bei Zimmertemperatur erfolgen, andererseits bei erhöhter Temperatur vorgenommen

werden. Bei zu schneller Verdampfung des Wassers kommt es jedoch meist zum Platzen der Pellets. Außerdem verlieren sie dadurch ihre Wasserstandsfestigkeit.

Die Herstellung von Pellets aus verschnittenem Material erfolgte völlig analog, indem lediglich statt des reinen aktivierten Kiesabbrands ein Gemisch mit dem entsprechenden Anteil Verschnittmaterial auf den Teller aufgegeben wurde. Als Verschnittmaterial wurden erprobt: Portlandzement, Sägespäne und Raseneisenerz.

Druckfestigkeit der Pellets

Zur Ermittlung ihrer Belastungsfähigkeit wurden die Pellets einzeln zwischen zwei planparallelen Flächen einer meßbaren Druckbelastung ausgesetzt. Das dafür verwendete HÖPPLER-Konsistometer wurde durch einen in die Spindel einsetzbaren Stempel aus Messing den Erfordernissen angepaßt. Die Erweiterung des zugehörigen Gewichtssatzes um einige kleinere Stücke ermöglichte eine um jeweils 100 g schrittweise steigende Belastung der Pellets. Um die mit dem Anhängen der Gewichte verbundene Beeinflussung der Messungen infolge Erschütterung zu vermeiden, wurde die Spindel jeweils vorher arretiert.

Durch die Verschiedenheit der Prüfobjekte machte sich eine größere Anzahl von Einzelmessungen zur Mittelwertbildung erforderlich. Meist wurden 10 Messungen vorgenommen. Die dafür vorgesehenen Pellets wählten wir hinsichtlich ihrer Gestalt sorgfältig aus, um die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten. Stark von der Kugelgestalt abweichende Pellets sind für die Messung nicht geeignet, da die Belastung in Richtung ihrer verschiedenen Achsen unterschiedliche Werte liefert. Pellets mit stark unregelmäßigen Oberflächen ergeben ebenfalls keine eindeutigen Werte.

Es sei bemerkt, daß die angegebenen Druckfestigkeiten auf eine kurzzeitige und statische Belastung bezogen sind. Beobachtungen zufolge kann schon bei kleineren Belastungen durch länger andauernde Einwirkung oder infolge Erschütterung ein Bruch herbeigeführt werden.

Im Verlaufe der angestellten Untersuchungen ergab sich die Notwendigkeit, Pellets großer Druckfestigkeit zu prüfen, wobei die oben angeführte Methode versagte, da ihr Meßbereich auf maximal 50 kp begrenzt ist. In diesen Fällen erfolgte die Druckprüfung mit Hilfe einer Zerreiß- und Druckprüfmaschine in deren Meßbereich 0 bis 200 kp.

Die mechanischen Eigenschaften der Pellets hängen in starkem Maße vom Verlauf des Herstellungsprozesses ab und sind nicht streng für jede einzelne Charge reproduzierbar. Das trifft besonders für die Pelletisierung unter Zusatz von Verschnittmitteln zu. Die Verschiedenheit der einzelnen Chargen als Folge ihres Herstellungsverfahrens schränkt natürlich die Auswertbarkeit und Vergleichbarkeit der gewonnenen Meßergebnisse erheblich ein. Aus diesem Grunde wurde hier auf die Wiedergabe der vielen Einzelmeßreihen der Druckfestigkeit zugunsten der besonders typischen verzichtet.

Die Druckfestigkeiten von Pellets zweier Chargen mit Pelletisierungszeiten von 25 und 45 min in Abhängigkeit vom Durchmesser sind in Bild 8 dargestellt. Man erkennt, daß die Druckfestigkeit der Pellets stark von ihrem Durchmesser abhängt,

und zwar in der Weise, daß sie mit dem Durchmesser zunimmt. Aus den Kurven ist weiter zu entnehmen, daß die Druckfestigkeit der Pellets mit steigender Pelletisierungszeit etwas ansteigt.

Von besonderem Interesse sind die Auswirkungen des Beschwefelungs- und Regenerierungsprozesses auf die Druckfestigkeit. Die folgenden Druckfestigkeiten von

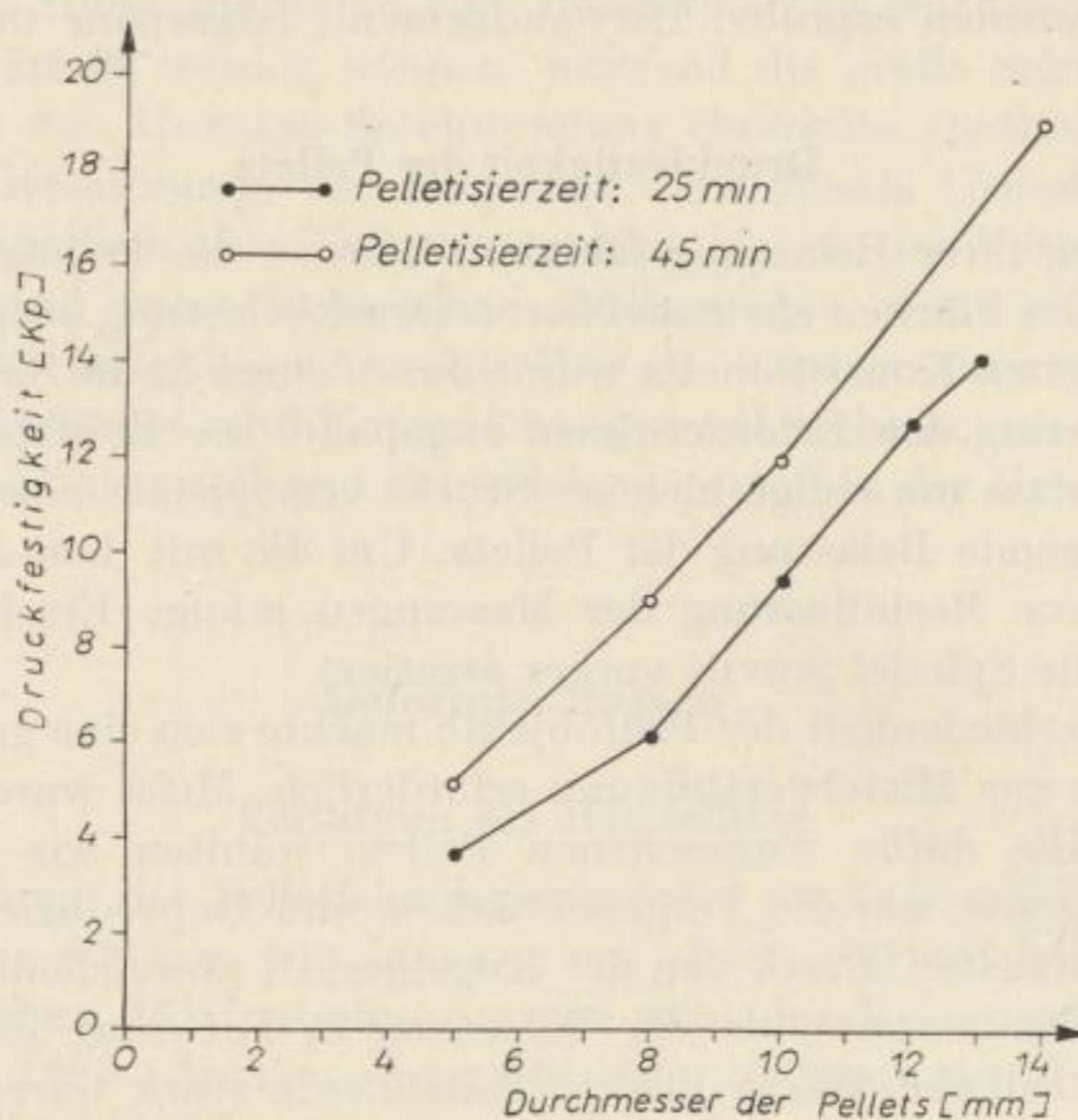


Bild 8. Die Druckfestigkeit von Pellets verschiedener Pelletisierungszeit in Abhängigkeit von ihrem Durchmesser

10-mm-Pellets erweisen, daß mit der Beschwefelung und Regenerierung ein erheblicher Anstieg der mechanischen Festigkeiten der Pellets verknüpft ist.

Unbeschwefelt	Frisch beschwefelt	Beschwefelt und regeneriert
9,5 kp	20 kp	95 kp

Die Druckfestigkeit der einmal beschwefelten und regenerierten Pellets erreicht größenordnungsmäßig etwa das zehnfache derjenigen im unbeschwefelten Zustand. Das gilt natürlich nur für die Mittelwerte, da die Einzelmessungen stark streuen.

Von den unter Zusatz von Verschnittsubstanzen hergestellten Pellets weisen lediglich die mit Zementzusatz höhere Druckfestigkeiten als Reinpellets auf. Zusätze von Raseneisenerz oder Sägespänen haben sich in dieser Hinsicht nicht bewährt, da durch solche Zusätze weder die Druckfestigkeit noch andere Eigenschaften der Pellets in positiver Weise beeinflußt werden konnten. Angesichts der Tatsache, daß der Verschnittzusatz meist einen negativen Einfluß auf das Regenerationsvermögen ausübt, wurde auf jede weitere Verfolgung des Verschnittproblems bewußt verzichtet.

Beschwefelung der Pellets

Für die labormäßige Untersuchung des Verhaltens der Pellets (Durchmesser zwischen 5 und 15 mm) gegenüber reinem Schwefelwasserstoff erweist sich die zur Prüfung der ungeformten Masse angewandte Hofsäss-Methode als völlig ungeeignet. Das wird bereits deutlich, wenn man die beim Hofsäss-Verfahren zur Anwendung gelangende Menge an Probematerial betrachtet. Sie liegt in der Größenordnung von einigen Gramm, was bedeuten würde, daß bei der Prüfung von Pellets nach dieser Methode nur sehr wenige Pellets, bei größerem Durchmesser sogar nur ein einzelner Pellet, als Prüfobjekt eingesetzt werden könnten. Das ist jedoch angesichts der mangelnden Einheitlichkeit der Einzelpellets unzweckmäßig. Naheliegender wäre nun zunächst eine Erhöhung der Einsatzmenge an Pellets. Als unmittelbare Folge davon ergäbe sich jedoch die Erhöhung der erforderlichen Gasmenge auf ein Vielfaches, was wiederum die Überführung von jeweils nur 100 ml Gas wenig sinnvoll erscheinen läßt. Wenn man dazu noch die Hohlraumbildung und die damit verbundene hohe Gasdurchlässigkeit einer Säule von Pellets in Betracht zieht, wird deutlich, daß für die vorliegende Aufgabe von dem Hofsässschen Meßprinzip abgegangen werden muß.

Angesichts des zu erwartenden hohen Gasverbrauchs bei einer größeren Einsatzmenge an Pellets wurde auf das Arbeiten mit Gasbüretten überhaupt verzichtet und ein korrosionsbeständiger 5-l-Kammergasmesser mit gesättigter Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit verwendet.

Zur Anwendung kam schließlich folgende Arbeitsweise: Eine gewichtsmäßig fixierte Menge Pellets (100 g) aller Korngrößen befindet sich in einem Glasrohr, das über einen Kammergasmesser mit dem Speicher für Schwefelwasserstoff verbunden ist. Der Gasdruck ergibt sich dabei aus dem Niveauunterschied der als Sperrflüssigkeit verwendeten gesättigten Kochsalzlösung im Vorratsgefäß. Die Hohlräume zwischen den Pellets sind zur Verkleinerung des Totvolumens mit feinem Seesand ausgefüllt. Vor Beginn der Messung verdrängt man die Luft aus dem Rohr mit Hilfe von Stickstoff, da die Anwesenheit von Sauerstoff die Messung verfälscht. Nach dem Durchleiten von Stickstoff wird das Rohr durch eine Hempel-Bürette gegen die Außenluft abgeschlossen.

Eine Messung gestaltet sich so, daß zunächst durch Ansaugen einer entsprechenden Menge Schwefelwasserstoff mittels der Hempel-Bürette das Glasrohr mit den Pellets mit Gas gefüllt wird. Durch Nachregulierung der Niveauflaschen sorgt man für laufenden Ersatz des absorbierten Schwefelwasserstoffs. Den an der Hempel-Bürette angezeigten Druck hält man durch ständiges Regulieren des Gasstromes auf gleicher Höhe und verhindert damit, daß die durch wechselnde Aktivität der Probe entstehenden Druckschwankungen (bei großer Aktivität evtl. sogar Unterdrucke) Einfluß auf die Messung gewinnen. — Ablesungen am Gasmesser in bestimmten Zeitabständen ergeben die Aktivität der Pellets als Zeitfunktion.

Eine mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens gewonnene Beschwefelungskurve von Pellets aus aktiviertem Kiesabbrand zeigt Bild 9. Es sei bemerkt, daß als Rohmaterial für die untersuchten Pellets ein nicht optimal aktivierter Kiesabbrand verwendet worden war (Hofsäss-Kapazität bei der 1. Beschwefelung

532 ml/4 g gegenüber 739 ml/4 g des maximal aktivierten Kiesabbrandes). Die Kurve ähnelt sehr stark der Integralkurve einer Hofsäss-Beschwefelung und läßt nichts prinzipiell Neues erkennen. Nach einer Anlaufzeit von etwa 25 min entwickelt das Material eine große Aktivität, die etwa 40 min lang anhält und von einer fühlbaren beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet ist. In der Kurve drückt sich

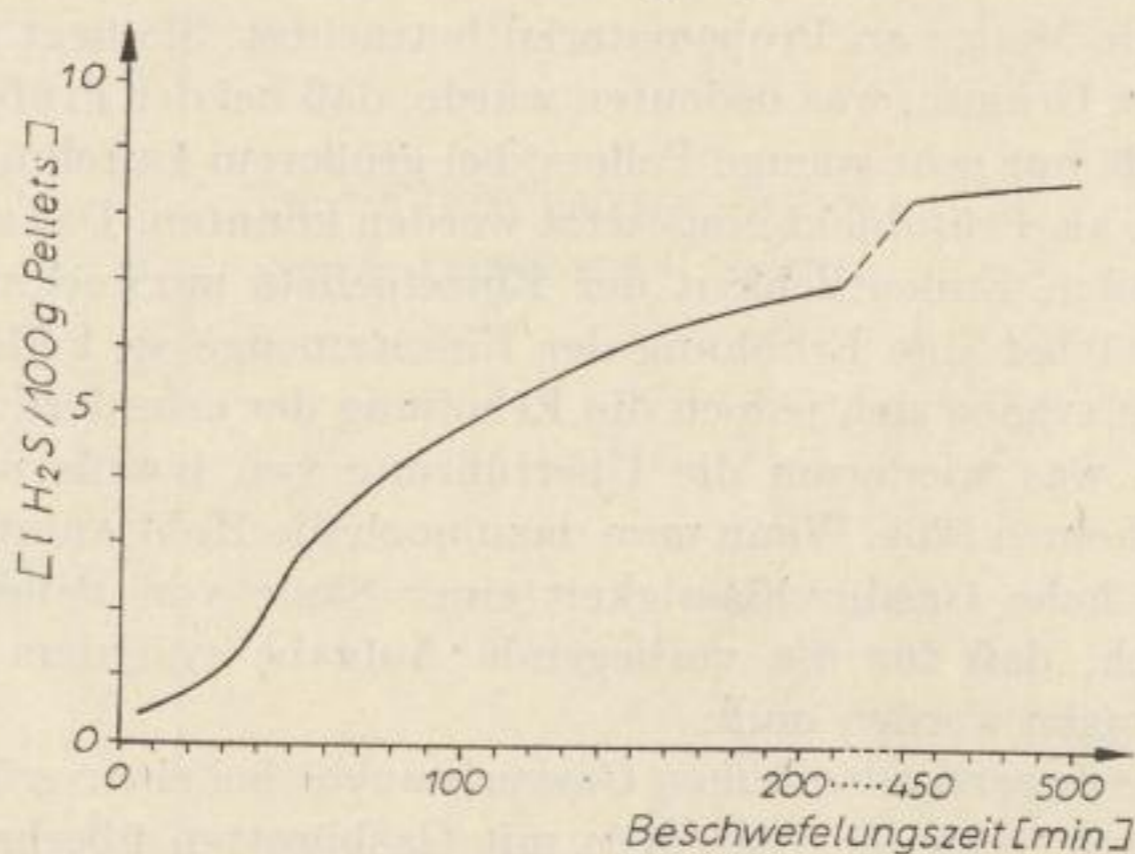


Bild 9. Die H₂S-Aufnahme [l, reduziert] von 100 g Pellets in Abhängigkeit von der Beschwefelungszeit

dieses Aktivitätsmaximum als der Bereich größter Steilheit (Wendepunkt) aus. Die weitere Schwefelwasserstoffaufnahme verläuft mit stetig abnehmender Geschwindigkeit und strebt asymptotisch dem Sättigungswert zu.

Die beschwefelten Pellets erweisen sich als durchgehend geschwärzt. Diese Tatsache zeigt, daß durch eine Pelletisierung die Gasdurchlässigkeit des Materials nicht wesentlich beeinträchtigt wird. In Übereinstimmung damit läßt eine Mikroaufnahme eines Anschliffs von Pellets beträchtliche Porenbildung erkennen. Mit Hilfe des beschriebenen Beschwefelungsverfahrens konnte jedoch auch nachgewiesen werden, daß längere Laufzeiten bei der Herstellung der Pellets bzw. größere Oberflächenfeuchtigkeit während des Abrollvorgangs die Verdichtung des Materials auf Kosten der Gasdurchlässigkeit und der damit verbundenen Aufnahmefähigkeit für Schwefelwasserstoff begünstigen.

Die Regenerierung der beschwefelten Pellets erfolgt überraschenderweise von innen nach außen. Im Verlauf der Regenerationszeit bildet sich erst im Innern ein winziger regenerierter Bezirk, von dem dann die Regenerierung durch den gesamten Pellet fortschreitet. Läuft der Prozeß in gedeckten Gefäßen ab, so erneuert sich der Pellet vollständig. Beim Regenerieren in offenen, unbedeckten Gefäßen bleibt eine dünne Außenschale geschwärzt, also nicht regeneriert. Diese Schale verstärkt sich bei dieser offenen Regenerierung mit jeder Beschwefelung.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Pellets bei stoßartiger Beanspruchung wurden sie einer Fallprüfung unterzogen, die in einem Sturz aus 1 m Höhe auf eine Eisenplatte bestand. Das Ergebnis dieser Prüfung sagt aus, daß unbeschwefelte

Pellets aus aktiviertem Kiesabbrand gegenüber Beanspruchungen solcher Art nur wenig widerstandsfähig sind. Am leichtesten zerstörbar erweisen sich Pellets größerer Durchmesser (über 10 mm). Sie überstehen in den seltensten Fällen mehr als 3 Stürze aus 1 m Höhe, während Pellets kleinerer Durchmesser häufig mehr Stürze ohne Schaden aushalten. In jedem Falle aber sind alle Pellets durch fortgesetztes Aufprallen ziemlich schnell zerstörbar.

Analog zur Druckfestigkeit bringt die Beschwefelung der Pellets einen beträchtlichen Anstieg der Sturzfestigkeit mit sich. Pellets aller Korngrößen im frisch beschwefelten Zustand waren auch durch mehrfachen Fall aus 1 m Höhe nicht zerstörbar.

Einen weiteren positiven Einfluß auf die Widerstandsfähigkeit der Pellets gegen Aufprall bringt die Regenerierung mit sich. Regenerierte Pellets mit Durchmessern zwischen 12 und 15 mm erwiesen sich auch bei Vergrößerung der Fallhöhe auf 2 m und Ausführung einer größeren Zahl von Stürzen als unbedingt sturzfest.

Die Prüfung der Wasserstandsfestigkeit von Pellets erfolgte derart, daß die Pellets in Wasser von Zimmertemperatur gelegt und mit einem 1-kg-Gewicht belastet wurden.

Die Versuche zeigten, daß die im Labormaßstab hergestellten Pellets aus reinem aktiviertem Kiesabbrand eine sehr geringe Wasserstandsfestigkeit aufweisen. Ebenfalls wenig wasserstandsfest erwiesen sich die im Technikumsmaßstab hergestellten Pellets nach einer Trocknung bei Temperaturen zwischen 60 und 200 °C.

Im Gegensatz dazu zeichneten sich die Pellets, die nicht künstlich getrocknet wurden, durch eine ganz erstaunliche Wasserstandsfestigkeit aus. Diese lufttrockenen Pellets zerfielen nicht, obwohl sie unter Wasser einen Monat lang mit 1 kg belastet wurden. Im gleichen Sinne oder sogar noch günstiger verhielten sich einmal beschwefelte und regenerierte Pellets.

Die Beständigkeit der Pellets aus aktiviertem Kiesabbrand gegenüber organischen Lösungsmitteln ist sehr gut. Bei Anwendung von CCl_4 , C_2HCl_3 , C_6H_6 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ waren keinerlei Zerfallserscheinungen zu beobachten.

LITERATUR

- [1] SCHRADER, R., HENNEK, H.: Freib.-Forsch.-H. A 292, (1964) S. 15.
- [2] GRIFFITH, R. H.: J. Instn. Fuel, Sonderheft 1954.
- [3] HOFSSÄSS, M.: Gas- und Wasserfach 91 (1950) S. 54.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Aktivierter Kiesabbrand als Gasreinigungsmasse unter technischen Bedingungen

VON RICHARD SCHRADER, KURT REINHARD,* GERHARD OBERLÄNDER,* WERNER
FUNKE* und EGON HANKE*

Labormäßige Erprobung an Steinkohlenentgasungsgas

Einsatz als ungeformte Masse

Prüfbedingungen

Zur Beurteilung des Aufnahmevermögens von Schwefelwasserstoff an Gasreinigungsmassen dient u. a. die Methode Hofsäss. Diese Methode entspricht aber hinsichtlich der Konzentration an H_2S , der Menge an Untersuchungssubstanz und der Schichtdicke nicht den in der Praxis herrschenden Bedingungen. Des weiteren ist es auf Grund des bei der Methode Hofsäss auftretenden Druckes bis zu 1000 mm WS nicht möglich, einwandfreie Schlüsse auf die Durchlässigkeit der Masse für Gase zu ziehen. Die Methode Hofsäss liefert deshalb nur Relativergebnisse, die jedoch eine Entscheidung zulassen, bis zu welchem Grad sich das Material für Entschwefelungszwecke eignet.

Ziel der nachstehend beschriebenen Versuche war es, den aktivierten Kiesabbrand unter möglichst betriebsnahen Bedingungen zu prüfen. Für die Untersuchungen wurde Steinkohlenentgasungsgas des Gaswerkes „Max Reimann“, Leipzig, verwendet. Die Gasentnahme erfolgte vor der Trockenentschwefelung. Das Rohgas wies an dieser Stelle eine mittlere Zusammensetzung¹ gemäß Tabelle 1 auf.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung des verwendeten Rohgases

Wasserstoff	52,6%	Stickstoff	11,0%
Methan	7,7%	Schwefelwasserstoff	500—900 g/100 m ³
Kohlenoxid	22,5%	Ammoniak	10—300 g/100 m ³
schwere Kohlenwasserstoffe	2,7%	Benzol	27 g/m ³
Kohlendioxid	3,1%	Cyanwasserstoff	ca. 100 g/100 m ³
Sauerstoff	0,4%	Wasserdampf	11—29 g/m ³

(entsprechend der Sättigung bei den gemessenen Gastemperaturen von 12 bis 27 °C)

¹ Wenn kein besonderer Hinweis erfolgt, beziehen sich alle Angaben von Gasvolumina auf 0 °C, 760 Torr, trocken.

* Institut für Energetik, Leipzig.

Die zu untersuchenden Massen wurden in Glasrohren von 3,6 cm Innendurchmesser bei einer Schütthöhe von 45 cm untergebracht und mit 29,4 l/h Rohgas, entsprechend einer Strömungsgeschwindigkeit von 8 mm/s (bezogen auf den freien Raum), beaufschlagt. Die vorstehend aufgeführte Strömungsgeschwindigkeit liegt in der üblichen Größenordnung [1]. Die Gasmengenmessung erfolgte mittels nasser Gaszähler, vor die zum Schutz gegen Korrosion bei Durchbrüchen von Schwefelwasserstoff ein Aktivkohlefilter geschaltet war. Der Schwefelwasserstoffgehalt wurde täglich in einer VV-Bürette auf jodometrischem Weg bestimmt. Der in der Versuchsmasse nicht umgesetzte Schwefelwasserstoff wurde am Ausgang des Versuchsrohres über Cadmiumacetat durch anschließende jodometrische Titration ermittelt.

Das spezifische Massevolumen (V_s) in m^3 Masse/ 1000 m^3 Gas $\cdot 24 \text{ h}$ ergibt sich für die Versuche zu

$$V_s = \frac{d^2 \cdot \pi \cdot H}{4 \cdot Q \cdot 24} = 0,65 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3 \cdot 24 \text{ h}$$

Durchmesser des Versuchsrohres $d = 0,036 \text{ m}$

Schütthöhe der Masse im Versuchsrohr $H = 0,45 \text{ m}$

Stündliche durchzusetzende Gasmenge $Q = 0,0294 \text{ m}^3/\text{h}$

Eingesetztes Massevolumen $= \frac{d^2}{4} \cdot \pi \cdot H = 0,458 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

Im Gaswerksbetrieb durchströmt das Gas jedoch in Reinigerkästen bzw. -türmen hintereinander bis zu 4 Masselagen. Bei Übertragung der Versuchsverhältnisse auf den praktischen Betrieb würde sich somit ein spezifisches Massevolumen von $2,6 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3 \cdot 24 \text{ h}$ errechnen. Daraus geht hervor, daß die Verhältnisse in der Praxis gegenüber den Versuchsbedingungen günstiger liegen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß meistens der neugefüllte Reiniger an letzte Stelle geschaltet wird. Als Richtwert nennt die Literatur ein spezifisches Massevolumen von 3,5 bis $4 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3 \cdot 24 \text{ h}$ [2].

Die Verweilzeit t des Gases in der Masse errechnet sich wie folgt:

$$t = \frac{H}{v} = \frac{0,45 \text{ m}}{0,008 \text{ m/s}} = 56,3 \text{ s}$$

Strömungsgeschwindigkeit $v = 0,008 \text{ m/s}$

Unter Zugrundelegung von ebenfalls 4 Masselagen würde sich eine Verweilzeit von 225 s ergeben. Der Richtwert für die Verweilzeit des Gases in der Masse liegt bei 150 bis 300 s.

Prüfung von reinem aktiviertem Kiesabbrand

In einer früheren Arbeit [3] konnte gezeigt werden, daß ein gegen Schwefelwasserstoff wenig aktiver Kiesabbrand durch mechanische Aktivierung, z. B. durch Behandlung in einer Schwingmühle, reinen Schwefelwasserstoff in großen Mengen aufzunehmen vermag. Den Techniker interessiert, ob dieser überraschende Effekt auch auf Gase mit geringem Schwefelwasserstoffgehalt zutrifft. Im Hinblick auf die Verwendung von mechanisch aktiviertem Kiesabbrand als Gasreinigungsmasse lohnt die Überprüfung seines Verhaltens gegenüber Steinkohlenentgasungsgas.

Aus Vorversuchen mit zum Teil enttäuschenden Ergebnissen war bekannt, daß der aktivierte Kiesabbrand in seiner Wirkung als Entschwefelungsmasse sauerstoffempfindlich ist. Er funktioniert nur dann in vollem Maße, wenn dem zu entschwefelnden Gas ca. 1,5% Sauerstoff beigemischt werden.

Den Wirkungsgrad von reinem aktiviertem Kiesabbrand — mit 13,5% Wasser angefeuchtet — in Abhängigkeit von der Raumzahl zeigt Bild 1. Der Abfall des

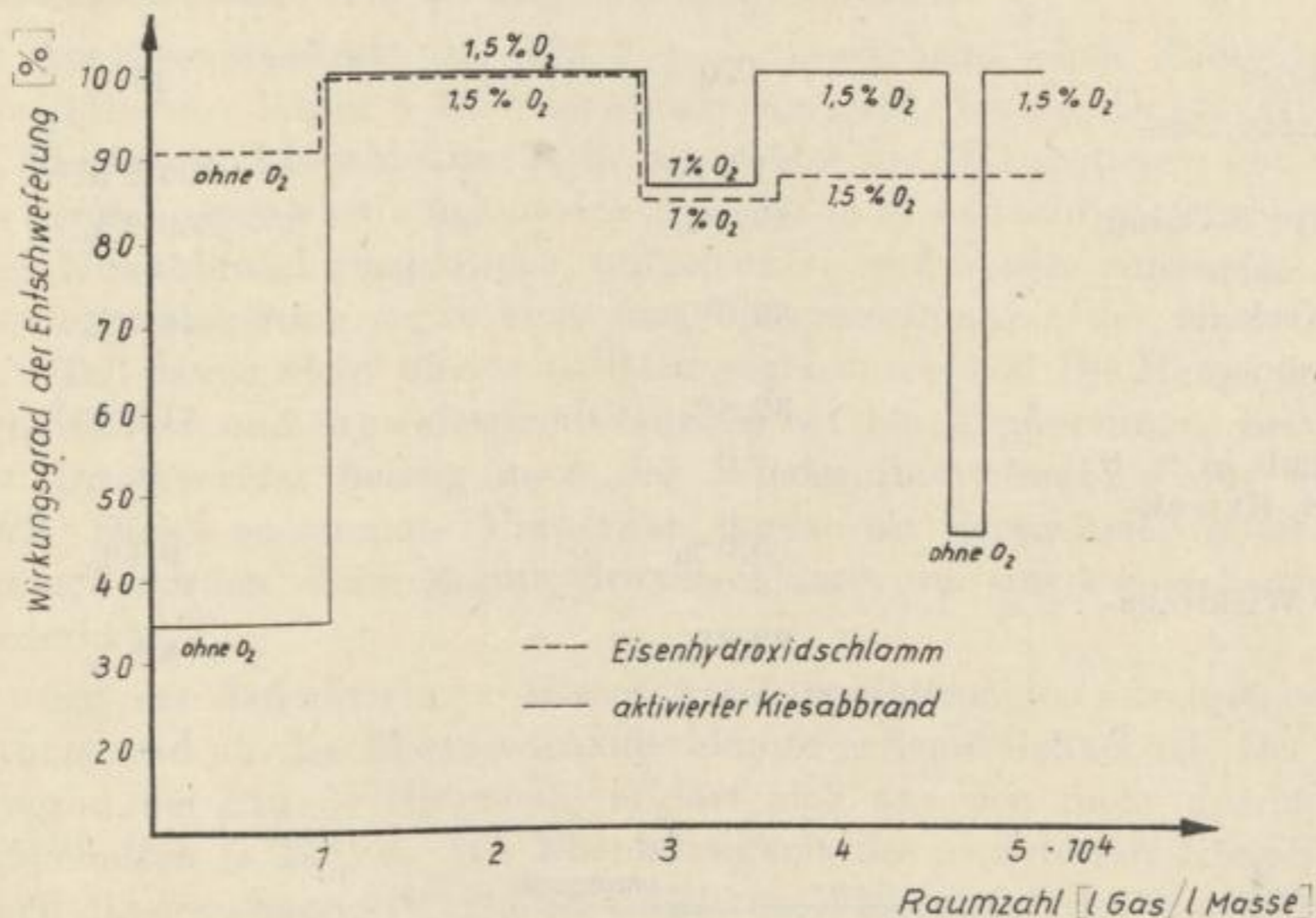


Bild 1. Wirkungsgrad der Entschwefelung von Rohgas durch mechanisch aktivierten Kiesabbrand und Eisenhydroxidschlamm in Abhängigkeit von der Raumzahl bei verschiedenen Sauerstoffgehalten des Rohgases

Wirkungsgrades bei Sauerstoffmangel kommt hier deutlich zum Ausdruck. Eine als Vergleichssubstanz gefahrene Probe von Eisenhydroxidschlamm, die etwa die Eigenschaften von Lautamasse aufweist, zeigt eine wesentlich geringere Sauerstoffempfindlichkeit als Kiesabbrand. Diese Eigenart des aktivierten Kiesabbrandes verlangt im Betrieb Berücksichtigung. Das verschiedene Verhalten der hydroxidischen Wasserwerkstoffmassen gegenüber den oxidischen Kiesabbränden weist auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen bei der Schwefelung hin (Katalyse).

Die Ergebnisse einer längeren Schwefelung von aktiviertem Kiesabbrand und der Vergleichssubstanz Eisenhydroxidschlamm enthält Tabelle 2. Dieser Versuch ist die Fortsetzung der geschilderten Schwefelung mit variablem Sauerstoffgehalt, allerdings wurde nach einer Raumzahl $5 \cdot 10^4$ l Gas/l Masse der für den Kiesabbrand notwendige Sauerstoff von 1,5% dem Rohgas in Form von Luft zugesetzt.

Die Schwefelgehalte des aktivierten Kiesabbrandes beweisen, daß diese Substanz als Gasreinigungsmasse geeignet ist. Die höher liegenden Schwefelgehalte des Eisenhydroxidschlammes müssen im Zusammenhang mit der doppelten Einwaage

Tabelle 2

Schwefelgehalt und mittlerer Wirkungsgrad der Entschwefelung von reinem, mechanisch aktiviertem Kiesabbrand (akt. KA) und von reinem Eisenhydroxidschlamm (EHS)

	akt. KA: 467 g Trockensubst. H ₂ O: 73 g (13,5%)	EHS: 214 g Trockensubst. H ₂ O: 145,5 g (40,5%)
Betriebstage	170	170
übergeleitete Gasmenge	81,8 m ³	94,2 m ³
errechneter S-Gehalt	53,0%	69,2%
S-Gehalt nach Grote-Krekeler	35,0%	44,1%
in CS ₂ lösliche Anteile	32,8%	41,7%
Sulfatgehalt in % S nach CS ₂ -Extraktion	5,0%	9,1%
mittlerer Wirkungsgrad	82,2%	78,8%

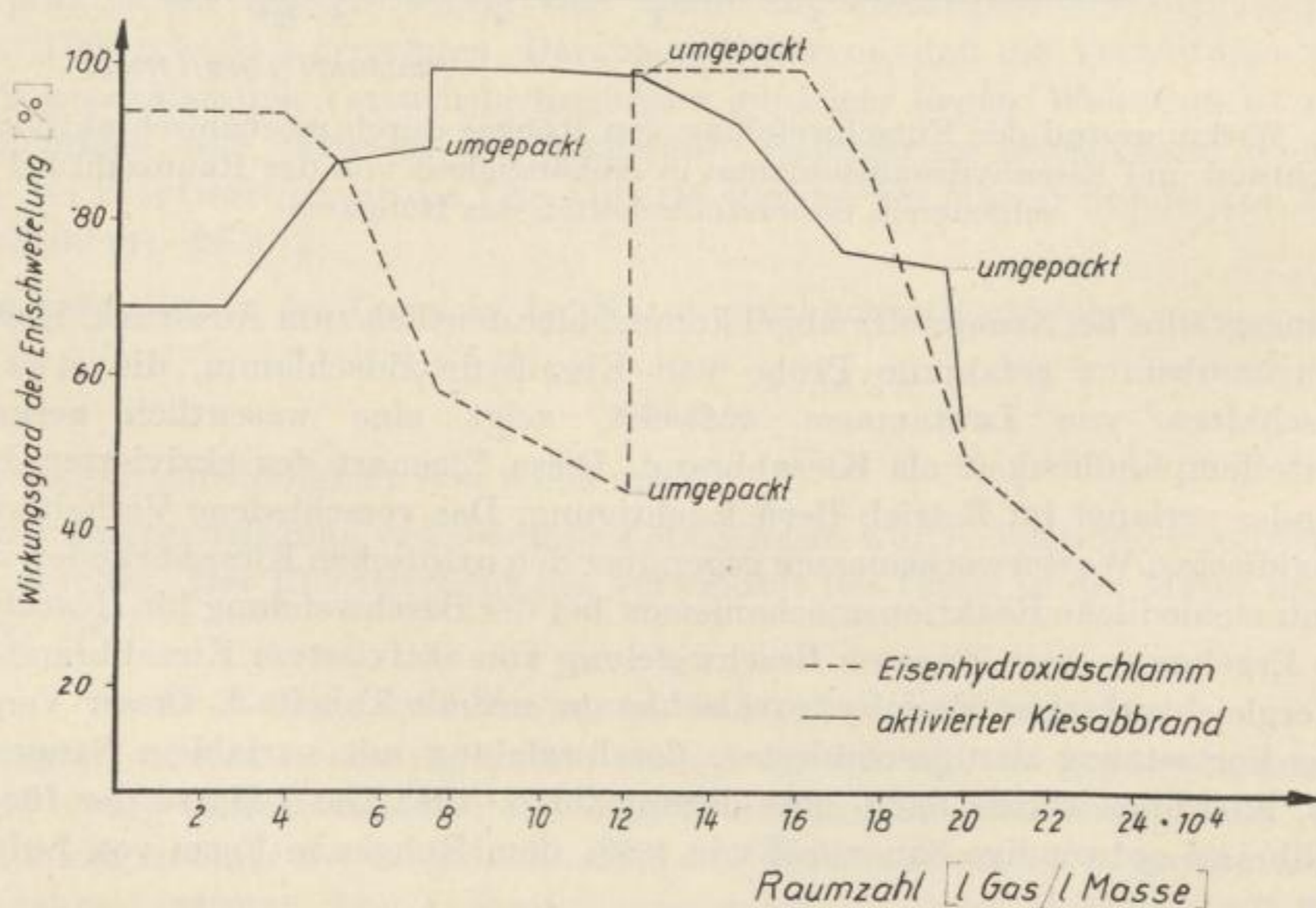


Bild 2. Wirkungsgrad der Entschwefelung von Rohgas durch mechanisch aktivierten Kiesabbrand und Eisenhydroxidschlamm in Abhängigkeit von der Raumzahl bei Zusatz von 1,5% Sauerstoff in Form von Luft

an Probemasse von aktiviertem Kiesabbrand gesehen werden. Unter weiterer Berücksichtigung, daß beim Eisenhydroxidschlamm die überführte Gasmenge wesentlich höher liegt, kann man feststellen, daß der aktivierte Kiesabbrand in seiner Leistung als Entschwefelungsmasse dem Eisenhydroxidschlamm mindestens gleichkommt, wenn nicht sogar diesen übertrifft.

Trägt man den Wirkungsgrad der Entschwefelung dieses Vergleichsversuches graphisch auf, so erhält man die Kurvenzüge von Bild 2.

Einem Abszissenabschnitt im Bild 2 — entsprechend einer Raumzahl von $1 \cdot 10^4$ l Gas/l Masse — liegen 6 Einzelanalysen zugrunde. Da die Druckverluste bei dem mit Kiesabbrand beschickten Rohr bis zu 300 mm WS anstiegen und die vorgegebene Strömungsgeschwindigkeit des Gases dann nicht mehr gewährleistet war, wurde der Kiesabbrand ausgetragen, aufgelockert und wieder eingesetzt. Infolge der Schwefelanreicherung ergab sich eine Volumenzunahme der Masse, und es konnte ein Teil davon nicht wieder ins Rohr gegeben werden. Die Menge der Masse und deren Wasser- und Schwefelgehalt wurden bei den Auswertungen berücksichtigt. Der Druckverlust betrug nach der Wiederinbetriebnahme nur noch ca. 60 mm WS. Dieses sogenannte Umpacken mußte im Versuchszeitraum dreimal vorgenommen werden. Beim Eisenhydroxidschlamm war das Umpacken nur einmal erforderlich.

Bild 2 weist aus, daß aktivierter Kiesabbrand im allgemeinen durch einen größeren Wirkungsgrad als der Eisenhydroxidschlamm gekennzeichnet ist. Der geringe Wirkungsgrad bei kleiner Raumzahl erklärt sich aus den nicht ausreichenden Sauerstoffgehalten (s. Bild 1). Die Ebenbürtigkeit des aktivierten Kiesabbrandes zeigen auch die errechneten Werte des mittleren Wirkungsgrades von 82% gegenüber 78,8% beim Eisenhydroxidschlamm (Tabelle 2).

Damit ist erwiesen, daß mechanisch aktivierter Kiesabbrand in der Lage ist, in gleichem Maße wie die Luxmasse technische Gase zu entschwefeln.

Prüfung von aktiviertem Kiesabbrand mit Verschnitt

Aus den durchgeführten Versuchen ergab sich, daß die staubartige Beschaffenheit der Masse bei einer Schütthöhe von ca. 45 cm erhebliche Druckverluste hervorruft. Weiterhin würde die Masse im praktischen Betrieb durch die Reinigerhorden fallen.

An Gasreinigungsmasse wird die Forderung gestellt, daß sie eine mulmige, lockere Struktur aufweist und dem Gasstrom möglichst einen geringen Widerstand bietet. Gleichzeitig muß eine große Oberfläche des Materials gewährleistet sein, um eine intensive Berührung des Gases mit der aktiven Substanz zu ermöglichen. Die Masse muß in der Lage sein, bestimmte Mengen Wasser aufzunehmen, ohne sich selbst zu verdichten. Die Prüfungen von aktiviertem Kiesabbrand mit reinem Schwefelwasserstoff ergaben, daß für diese Reinigungsmassen außergewöhnlich hohe Schwefelanreicherungen erzielt wurden [5]. Daraus resultiert eine erhebliche Verfestigung der Masse, woraus sich wiederum die Forderung nach einem Auflockerungsmittel ergibt.

Reiner aktivierter Kiesabbrand kann deshalb noch nicht als Gasreinigungsmasse zum Einsatz kommen. Die nächste Aufgabe besteht darin, nach geeigneten Verschnittsubstanzen zu suchen, die den mechanisch aktivierten Kiesabbrand so auflockern, daß er den Ansprüchen der Praxis an eine gute Gasreinigungsmasse genügt.

Folgende Verschnittsubstanzen wurden erprobt:

- a) *Sand* — Technisch aktivierter Kiesabbrand 137 g (Trockensubstanz) mit Seesand 1:2 verschnitten. H_2O -Zusatz 84 ml, entspricht 17% Gesamt- H_2O -Gehalt.
- b) *nicht aktivierter Kiesabbrand* — Technisch aktivierter Kiesabbrand 237 g (Trockensubstanz) mit nicht aktiviertem Kiesabbrand 1:1 verschnitten. H_2O -Zusatz 74 ml, entspricht 13,5% H_2O -Gehalt in der Endmasse.
Laborversuche haben erwiesen, daß inaktiver Kiesabbrand, als Verschnittsubstanzen eingesetzt, im Laufe der Beschwefelung ebenfalls Schwefelwasserstoff aufzunehmen vermag [3]. Der Vorteil einer Verschnittsubstanzen aus Eisenoxid liegt auf der Hand. Allerdings muß überprüft werden, inwieweit ein aktiv werdendes Verschnittmittel zu Verbackungen führt.
- c) *Braunkohlenkesselschlacke* — Technisch aktivierter Kiesabbrand 243 g (Trockensubstanz) mit Braunkohlenkesselschlacke 0,85:1 verschnitten. H_2O -Zusatz 81 ml, entspricht 13,1% H_2O -Gehalt in der Endmasse.
Die Schlacke selbst nimmt bei dreimaliger Beschwefelung nach HOFSSÄSS 12,5% S, bezogen auf Trockensubstanz, auf.
- d) *Koksgrus* — Technisch aktivierter Kiesabbrand 199 g (Trockensubstanz) mit Koksgrus 1,5:1 verschnitten. H_2O -Zusatz 44 ml, entspricht 11,8% H_2O -Gehalt in der Endmasse.
Der Koksgrus nach HOFSSÄSS, wie unter c) beschwefelt, nimmt 4,9% S auf.
- e) *Eisenhydroxidschlamm* — Technisch aktivierter Kiesabbrand 250 g (Trockensubstanz) mit feuchtem Eisenhydroxidschlamm 1:1 verschnitten. Gesamtgehalt an eisenhaltiger Trockensubstanz 397 g. H_2O -Gehalt 103 ml entspricht 20,6% in der Endmasse.

Als technisch aktivierter Kiesabbrand gelangte ein Kiesabbrand zum Einsatz, der in der Größenordnung von 5 t bei der Firma Klöckner-Humboldt-Deutz AG in Köln in einer technischen Schwingmühle (Typ Palla 35 U) aktiviert wurde. Bei dieser mechanischen Aktivierung lag der Schwerpunkt auf der Feststellung, ob es prinzipiell unter technischen Bedingungen möglich ist, Kiesabbrand zu aktivieren. Wahrscheinlich ist, daß unter diesem Blickpunkt das Maximum an Aktivität noch nicht erreicht wurde.

Um die aktivierten Kiesabbrände mit ihren Verschnittsubstanzen mit den bekannten Gasreinigungsmassen, z. B. der Lautamasse, vergleichen zu können, lief bei den Versuchen ein Eisenhydroxidschlamm parallel, der in seiner Aktivität und Kapazität der Lautamasse etwa gleichkommt.

Die Schwefelaufnahmen und den mittleren Wirkungsgrad der Entschwefelung von technischem Gas durch aktivierten Kiesabbrand mit den verschiedenen Verschnittsubstanzen im Vergleich zum Eisenhydroxidschlamm fassen am Schluß der Versuche die Tabellen 3 und 4 zusammen. Den Wirkungsgrad während der Entschwefelung zeigt in graphischer Form Bild 3.

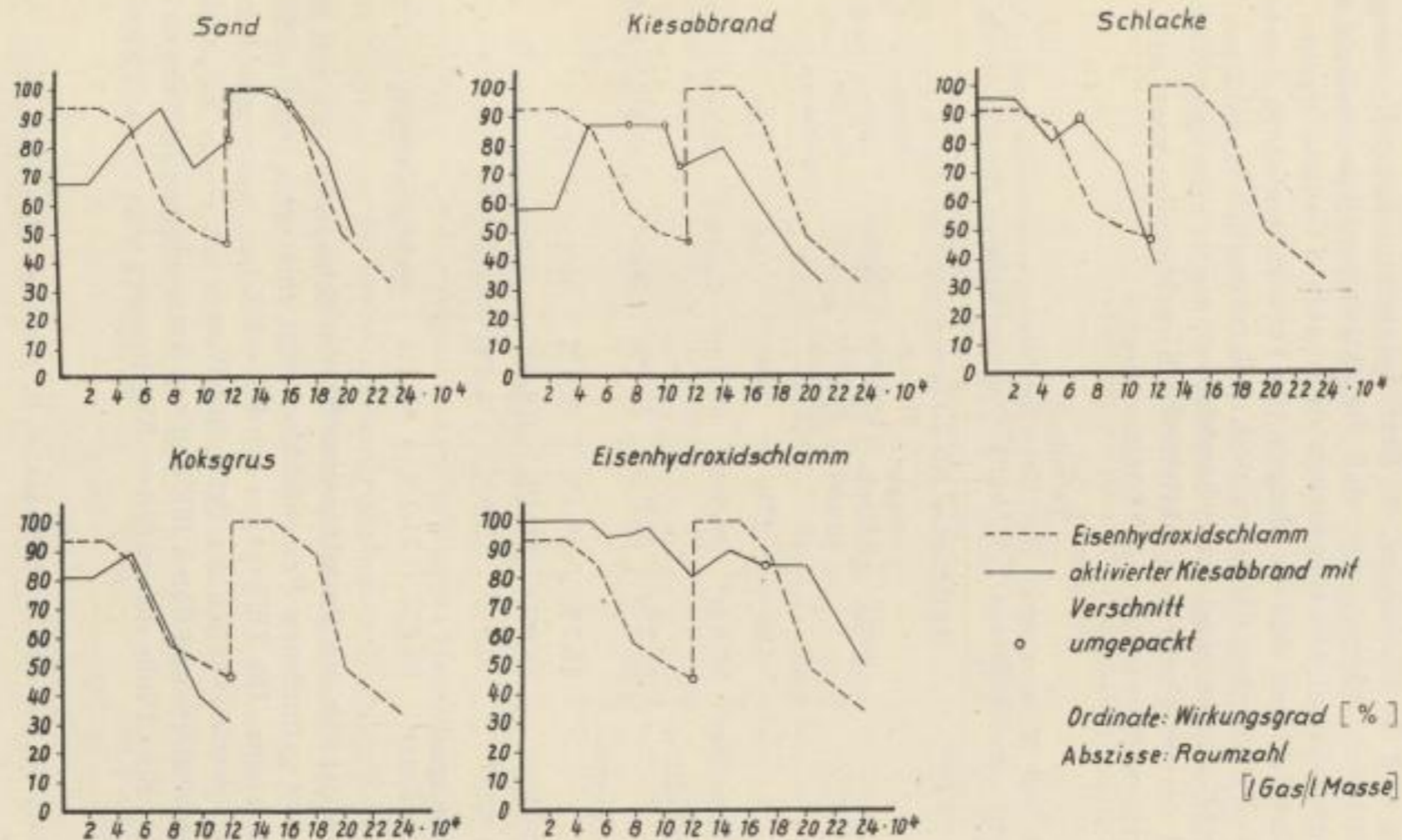


Bild 3. Wirkungsgrad der Entschwefelung von Rohgas durch mechanisch aktivierten Kiesabbrand mit verschiedenen Verschnittsubstanzen. Als Vergleichssubstanz diente Eisenhydroxidschlamm aus Grünwalde (Modell-Lautamasse)

Den Praktiker interessiert neben der erzielten Reinheit des Gases zuerst, wieviel Schwefel eine Masse aufnehmen kann bzw. wieviel Schwefel die ausgebrauchte, erschöpfte Masse enthält. Die aus der Gasbilanz errechneten Schwefelgehalte stellt die Spalte „Probemasse + Verschnitt + Schwefel“ der Tabelle 4 dar. Unter Berücksichtigung, daß die Einwaagen, die Betriebstage und damit die übergeleiteten Gasmengen variieren, erkennt man, daß die aktivierten Kiesabbrände mit Verschnitt gegenüber Eisenhydroxidschlamm diskutabile S-Gehalte ergeben. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die Mengen von Verschnittsubstanz durchaus noch nicht optimale Verhältnisse darstellen und noch wesentlich gesenkt werden können. Damit wird entsprechend der Schwefelgehalt weiter ansteigen. Der mittlere Wirkungsgrad des verschnittenen, aktivierten Kiesabbrandes kann sich ebenfalls mit dem des reinen Eisenhydroxidschlammes messen.

Tabelle 3

Schwefelgehalt und Wirkungsgrad der Entschwefelung von mechanisch aktiviertem Kiesabbrand mit verschiedenem Verschnitt und von reinem Eisenhydroxidschlamm

	Aktivierter Kiesabbrand mit Verschnitt					Reiner Eisenhydroxidschlamm
	Sand	nichtakt. Kiesabbrand	Braunkoblenkesselschlacke	Koksgrus	Eisenhydroxidschlamm	
Betriebstage	170	170	100	160	160	170
Übergeleitete Gasmenge	86,8 m ³	86,8 m ³	50,6 m ³	52,6 m ³	98,2 m ³	94,2 m ³
S-Gehalt ¹ Verschnitt + Schwefel	52,7 %	52,0 %	29,9 %	35,8 %	58,5 %	69,2 %
S-Gehalt ¹ nach Grote-Krekeler	35,7 %	29,4 %	20,4 %	19,6 %	41,2 %	44,1 %
S-Gehalt ¹ CS ₂ löslich	32,8 %	29,1 %	19,4 %	18,0 %	40,7 %	41,7 %
Sulfatgehalt in % S ²	6,5 %	3,9 %	4,4 %	3,8 ^b %		9,1 %
Mittlerer Wirkungsgrad über die Versuchsdauer	83,2 %	71,1 %	82,0 %	66,6 %	89,0 %	78,8 %

Ein Vergleich der aus der Gasbilanz errechneten Schwefelgehalte mit den nach GROTE-KREKELER gefundenen Prozentzahlen zeigt eine nicht ohne weiteres verständliche Diskrepanz. Die Differenzen werden erklärbar, wenn man berücksichtigt, daß an den tiefsten Stellen der Prüfröhre Wasser mit einem NH₃-Gehalt von 40 bis 70 g/l kondensierte und durch Bildung von Ammoniumsulfid Schwefel aus der Masse entfernte. Eine Probe des wäßrigen Kondensates wies einen Schwefelgehalt von 31,5 g/l auf.

¹ Der S-Gehalt ist auf die Probemasse, d. h. trockene eisenoxidhaltige Substanz, bezogen.

² Sulfatgehalt in % S nach CS₂-Extraktion, bezogen auf trockene eisenoxidhaltige Substanz. Der SO₄-Gehalt des Kiesabbrandes bzw. des Eisenhydroxidschlammes vor dem Einsatz wurde berücksichtigt.

Rechnet man den Schwefelgehalt einmal auf die eingetragene Masse, zum anderen auf die ausgebrachte Masse, die den entstandenen Schwefel also mit enthält, um und unterscheidet weiterhin zwischen

Probemasse + Verschnittsubstanz + H ₂ O	(Pr + V + H ₂ O),
Probemasse + Verschnittsubstanz	(Pr + V),
Probemasse ohne Verschnittsubstanz	(Pr ohne V),

Tabelle 4

Schwefelaufnahmen von mechanisch aktiviertem Kiesabbrand mit verschiedenem Verschnitt, bezogen auf eingetragene Masse und ausgebrachte Masse (einschließlich Schwefel) [%]

	Mechanisch aktivierter Kiesabbrand mit Verschnitt					Reiner Eisenhydroxidschlamm
	Sand	nicht aktiv. Kiesabbrand	Braunkohlenschlacke	Koksgrus	Eisenhydroxidschlamm	
S-Aufnahme:						
Pr + V + H ₂ O	92,5	93,8	37,0	48,9	118,9	133,6
Pr + V	111,4	108,3	42,7	55,7	141,8	224,8
Pr ohne V	334,3	216,6	93,0	88,9		224,8
S-Gehalt:						
Pr + V + H ₂ O	48,1	48,4	27,0	32,8	54,3	57,2
Pr + V	52,7	52,0	29,9	35,8	58,5	69,2
Pr ohne V	77,0	68,4	48,2	46,9		69,2

so erhält man die Zusammenstellung der Tabelle 4. Von den vielen Möglichkeiten betrachten wir nur zwei Beispiele:

- a) Prozentzahlen des Schwefelgehaltes (eingetragene Massen) für die Probemassen ohne Verschnittsubstanz.

An der Spitze steht die Probe mit Sandverschnitt mit einem Schwefelgehalt von 334%, während der reine Eisenhydroxidschlamm (Modell für Lautamasse) 224% aufweist. Beachte aber

		Einwaage	Übergeleitete Gasmenge
Sand	Pr. ohne V	137 g	86,8 m ³
reiner Eisenhydroxidschlamm	Pr	214 g	94,2 m ³

Auch die anderen Verschnittproben erreichen gute Schwefelgehalte.

b) Prozentzahlen des Schwefelgehaltes (ausgebrachte Massen) für die Probenmassen ohne Verschnittsubstanz.

Auch hier steht der aktivierte Kiesabbrand mit Sandverschnitt mit 77,0% Schwefel an erster Stelle. Der reine Eisenhydroxidschlamm nahm 69,2% Schwefel auf. Alle anderen Chargen des aktivierten Kiesabbrandes mit verschiedenen Verschnittsubstanzen weisen in ihren Schwefelgehalten recht gute Werte auf.

Betrachtet man die Wirkungsgrade der Aufnahme von H_2S in Abhängigkeit von der Raumzahl (Beschwefelungszeit) der verschnittenen, aktivierten Kiesabbrände mit dem reinen Eisenhydroxidschlamm (Bild 3), so stellt man ganz allgemein fest, daß auch in dieser wichtigen Kennzahl ausreichende Übereinstimmung herrscht. Als ideale Gasreinigungsmasse auf Basis Kiesabbrand bietet sich also das System „mechanisch aktivierter Kiesabbrand mit Eisenhydroxidschlamm“ als Verschnitt an.

Die beschriebenen Versuche zeigen eindeutig, daß mechanisch aktivierter Kiesabbrand auch gegenüber Steinkohlenentgasungsgas mit geringem Gehalt an Schwefelwasserstoff aktiv ist.

Verhalten der aktivierten Kiesabbrände gegenüber Cyanverbindungen

Im praktischen Gaswerksbetrieb hat die Reinigungsmasse nicht nur die Aufgabe Schwefelwasserstoff, sondern auch Cyanwasserstoff aus dem Gas zu entfernen. Im allgemeinen rechnet man mit einer 65 bis 85%igen Entfernung der im Gas enthaltenen Cyanverbindungen durch die Reinigungsmasse.

Im Rahmen der Prüfung von mechanisch aktivierten Kiesabbränden auf ihre Eignung als Gasreinigungsmasse war es deshalb erforderlich, auch dem Aufnahmevermögen des Abbrandes für Cyanwasserstoff Aufmerksamkeit zu schenken. Leider waren die Betriebsverhältnisse während des Zeitraumes der Masseprüfung auf Grund eines ungewöhnlich hohen Ammoniakgehaltes im Gas vor der Trockenreinigung hinsichtlich der Bilanzierung der Cyanverbindungen relativ ungünstig. Das Gas enthielt minimal 20 und maximal über 250 g $NH_3/100 m^3$. Hinzu kommt, daß sich an der tiefsten Stelle der Prüfrohre größere Mengen Wasser abschieden, dessen Ammoniakgehalt 40 bis 70 g/l betrug. Es besteht unter diesen Umständen die Möglichkeit, daß bestimmte Verbindungen aus der Reinigungsmasse gelöst wurden und in das Kondensat übergegangen sind.

Die Cyanwasserstoffgehalte des Gases vor und nach der Masse bzw. die Wirkungsgrade η der HCN-Aufnahmen sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

In den geprüften Massen wurden nach Abschluß der Versuche die in Tabelle 6 angegebenen Cyangehalte ermittelt.

Die geringen Gesamtcyangehalte in den Massen (Tabelle 6) gegenüber den hohen Wirkungsgraden bei der Cyanentfernung (Tabelle 5) weisen darauf hin, daß Cyanverluste durch Lösung im Kondensat aufgetreten sein müssen. Nach BRÜCKNER [4] soll beim Eintreten in die Schwefelreinigung das Gas möglichst frei von

Tabelle 5

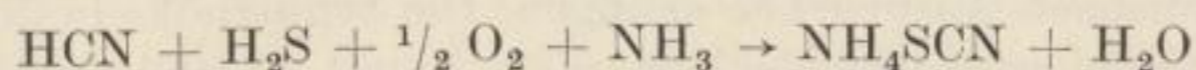
HCN-Aufnahme und Wirkungsgrade von mechanisch aktiviertem Kiesabbrand mit Verschnitt Eisenhydroxidschlamm

Meßtage	HCN-Gehalt vor Reiniger [g HCN/100 m ³]	HCN-Gehalt nach Reiniger und Wirkungsgrad η			
		Masse: aktiv. Kiesabbrand + Kesselschlacke [g HCN/100 m ³] η		Masse: aktiv. Kiesabbrand + Eisenhydroxidschlamm [g HCN/100 m ³] η	
1.	119	19,4	84 %	—	—
2.	136	11,1	92 %	8,0	94,5%
3.	115	12,4	85,5%	17,1	72,5%
4.	116	12,2	90,5%	12,7	90,0%
5.	95	18,1	81,0%	17,9	77,0%

Tabelle 6. Gesamtcyangehalt und Blaugehalt verschiedener Massen

Aktivierter Kiesabbrand mit Verschnitt	Gesamt-Cyanidgehalt nach FELD [% CN]	Blaugehalt durch Tüpfeltitration [% CN]
Sand	1,2	1,2
Nicht aktivierter Kiesabbrand	1,5	1,0
Braunkohlenkesselschlacke	0,9	0,9
Koksgrus	1,5	0,8
Reiner Eisenhydroxidschlamm	3,7	1,9

Ammoniak sein, da sich sonst — besonders bei Anwesenheit von Sauerstoff — Ammoniumrhodanid auf Kosten des Blaugehaltes (komplexe Eisencyanverbindungen) bildet.



Nach Versuchen von CAMPEN [5] sollen außerdem etwa 50% des in der Reinigermasse enthaltenen Berliner Blaus durch Ammoniakwasser extrahierbar sein. Die Untersuchung einer unserer Kondensatproben ergab einen Cyanidgehalt von 7,0 g/l und einen Rhodanidgehalt von 6,0 g/l.

Zusammengefaßt ergibt sich, daß der mechanisch aktivierte Kiesabbrand in der Lage ist, den bei Stadtgas geforderten Reinheitsgrad für Cyanwasserstoff im Reingas zu gewährleisten, selbst wenn das Gas nur — wie bei unseren Verhältnissen — $\frac{1}{4}$ der üblichen Massehöhe durchströmt. Die in Tabelle 6 eingetragenen Werte dürfen aus o. a. Gründen nur mit Vorbehalt diskutiert werden. Es kann jedoch gesagt werden, daß der Hydroxidschlamm aus Grünwalde relativ mehr Cyanverbindungen aufgenommen hat als der aktivierte Kiesabbrand. — Die ermittelten Wirkungsgrade entsprechen den technischen Forderungen.

Einsatz als pelletisierte Masse

Vorteile von Pellets

Die Aktivierung des Kiesabbrandes ist zwangsläufig mit einer weitgehenden Feinmahlung des Materials verbunden. Der in Köln aktivierte Kiesabbrand bestand zu 90% aus Anteilen unter 0,05 mm Korngröße. Der Gasdurchgang wird durch derartig feinkörniges Material, das zusätzlich noch zum Zementieren neigt, stark behindert, so daß sich relativ große Druckverluste ergeben. Durch die Zuzusammensetzung von körnigem Material zum Kiesabbrand ist es zwar möglich, die Druckverluste herabzusetzen, jedoch wird durch den Zusatz von inertem Material die Reinigerkapazität verringert.

Eine weitere Möglichkeit, diese negativen Eigenschaften feinkörniger Reiniger-masse auszuschalten, ist die Pelletisierung des Materials in einer Trommel oder die Brikettierung in einer Strangpresse mit oder ohne Bindemittel. Derartige, geformte Massen gestatten außerdem eine weitgehende Mechanisierung des Massewechsels, vor allem des mühevollen Austragens der Masse aus den Reinigern. Nach dem Verfahren „Gastechnik“ durchlaufen die Formlinge einen durch Schleusen abgeschlossenen Turm und werden aus diesem diskontinuierlich ausgetragen. Da das zu reinigende Gas von unten nach oben strömt, ist in jedem einzelnen Turm das Gegenstromprinzip gewährleistet.

Die Pellets gestatten weiterhin eine Extraktion des abgeschiedenen Schwefels mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Schwefelkohlenstoff, Trichloräthylen. Nach der Extraktion können die schwefelfreien Pellets wiederum in den Turm eingesetzt werden. Die Aufnahmefähigkeit der Pellets für Schwefelwasserstoff ist nach der Extraktion vom zweiten Einsatz ab nicht wesentlich geringer als beim Neueinsatz.

Allgemeine Forderungen an Pellets

Neben der zu fordernden guten Aufnahmefähigkeit für Schwefelwasserstoff müssen die Pellets auf Grund der veränderten Einsatzweise zusätzlich noch bestimmten mechanischen Ansprüchen genügen. Die Schütthöhe in den Türmen verlangt von den Pellets ausreichende Festigkeit, damit sie nicht zerdrückt werden. Infolge des Wanderns der Pellets im Turm von oben nach unten besteht auch die Forderung nach ausreichender Abriebfestigkeit. Die Pellets dürfen weiterhin bei der Anwesenheit von Kondensat und bei der Behandlung mit einem Lösungsmittel für Schwefel nicht zerfallen. Die Pellets müssen trotz der Verdichtung des Materials so porös sein, daß der Schwefelwasserstoff bis in das Innere eindringen kann und die aktive Oberfläche sich gegenüber der geschütteten Masse nicht wesentlich verringert. Diese Forderung ist auch insofern von großer Wichtigkeit, als bei der Regenerierung durch Luft der Sauerstoff bis in das Innere der Pellets vordringen muß.

Technische Herstellung von Pellets

Die Herstellung von Pellets für die Beaufschlagung mit Steinkohlenentgasungs-gas erfolgte aus im großtechnischen Maßstab aktiviertem Kiesabbrand mit einem

Zusatz von 5% Zement. Diese Rezeptur stellt noch nicht das Optimum für die Pellets dar. Ziel der Versuche war, die Wirkung technischer Pellets an Steinkohlenentgasungsgas prinzipiell zu prüfen.

Die verwendete Pelletisiertrommel hatte einen Durchmesser von 2,7 m. Der Teller war in einem Winkel von 50° gegen die Waagerechte geneigt. Die Umdrehungszahl betrug 35 U/min.

Die trockene Masse und der Zement wurden zunächst durch Drehen der Trommel vermischt. Anschließend wurde so lange Wasser zgedüst, bis die Pelletisierung einsetzte. Auf diese Weise entstanden Pellets mit variablem Durchmesser bis zu 20 mm. Die Pellets wurden an der Luft getrocknet. Die Prüfung auf Druckfestigkeit einer größeren Anzahl der hergestellten Formlinge erfolgte in Abhängigkeit von ihrem Durchmesser in einem Höppler-Konsistometer. Dabei wurden folgende Zahlen ermittelt (Tabelle 7):

Tabelle 7
Mittlere Druckfestigkeit von Pellets mit Zement als Verfestigungszusatz

Durchmesser der Pellets [mm]	Mittlere Druckfestigkeit [kp]
5 — 7,5	3,1
7,5 — 10	5,4
10 — 12,5	10,3
12,5 — 15	22,4
15 — 18	20,0

Auf Grund unserer Erfahrungen bei Pelletisierversuchen muß darauf hingewiesen werden, daß die Druckfestigkeit wesentlich von den Betriebsbedingungen abhängt. Die angegebenen Druckfestigkeiten der Pellets stellen deshalb nur Richtwerte dar.

Prüfung der Pellets mit Entgasungsgas

Prüfung für den Einsatz im Reinigerkasten

Zweck des Versuches, Pellets im Reinigerkasten einzusetzen, war die Feststellung, ob überhaupt unsere aus reinem aktiviertem Kiesabbrand hergestellten Pellets mit Steinkohlenentgasungsgas von nur etwa 0,4% H₂S anspringen. Die Schütthöhe der Pellets verschiedener Größe betrug ca. 45 cm. Den Entschwefelungsgrad in Abhängigkeit von der Raumzahl enthält Tabelle 8.

Tabelle 8
Entschwefelungsgrad von Pellets im Reinigerkasten in Abhängigkeit von der Raumzahl

Raumzahl [l Gas/l Masse]	Mittlerer Wirkungsgrad der Entschwefelung [%]
0 — 24 200	100
24 200 — 46 400	67
46 400 — 66 600	28

Der Entschwefelungsgrad von 100% bis zu einer Raumzahl von 24200 beweist, daß auch der pelletisierte, mechanisch aktivierte Kiesabbrand bei technischem Gas hochaktiv ist. Selbstverständlich fällt der Wirkungsgrad rasch ab. In Anbetracht der geringen Schütthöhe und der großen Zwischenräume in der Masse ist dieser Erfolg trotzdem überraschend.

Prüfung für den Einsatz im Reinigerturm

In einem weiteren Versuch wurden in einem 4 m hohen Glasrohr von 3 cm lichter Weite 4100 g Pellets aus reinem aktiviertem Kiesabbrand zur Beschwefelung mit Entgasungsgas eingesetzt. Dem Gas wurde Luft entsprechend einem Sauerstoffgehalt von 1,5% zugesetzt. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug anfangs 18 mm/s. Da bis zu einer Raumzahl von 4200 noch kein Schwefelwasserstoffdurchbruch erfolgt war, wurde die Strömungsgeschwindigkeit schrittweise bis auf 90 mm/s gesteigert und beibehalten bis zum Nachweis einer H_2S -Menge von ca. 200 g/100 m³.

Die während der Einsatzzeit des 4-m-Turmes erzielten Wirkungsgrade der Entschwefelung sind in Bild 4 wiedergegeben. Aus der Aufnahme von Schwefelwasserstoff errechnet sich ein Schwefelgehalt der Pellets — bezogen auf Trockensubstanz — von 23,5%. Der mittlere Schwefelgehalt der ausgetragenen Pellets liegt dagegen nach der GROTE-KREKELER-Methode bei 14,6%. Die Differenz ist wiederum auf das Auftreten von stark ammoniakhaltigen Kondensaten zurückzuführen. Eine Gesamtschwefelbestimmung in den Pellets nach FRESSENIUS ergab einen Wert von 17,6%. Der mit Schwefelkohlenstoff aus den Pellets in Originalform extra-

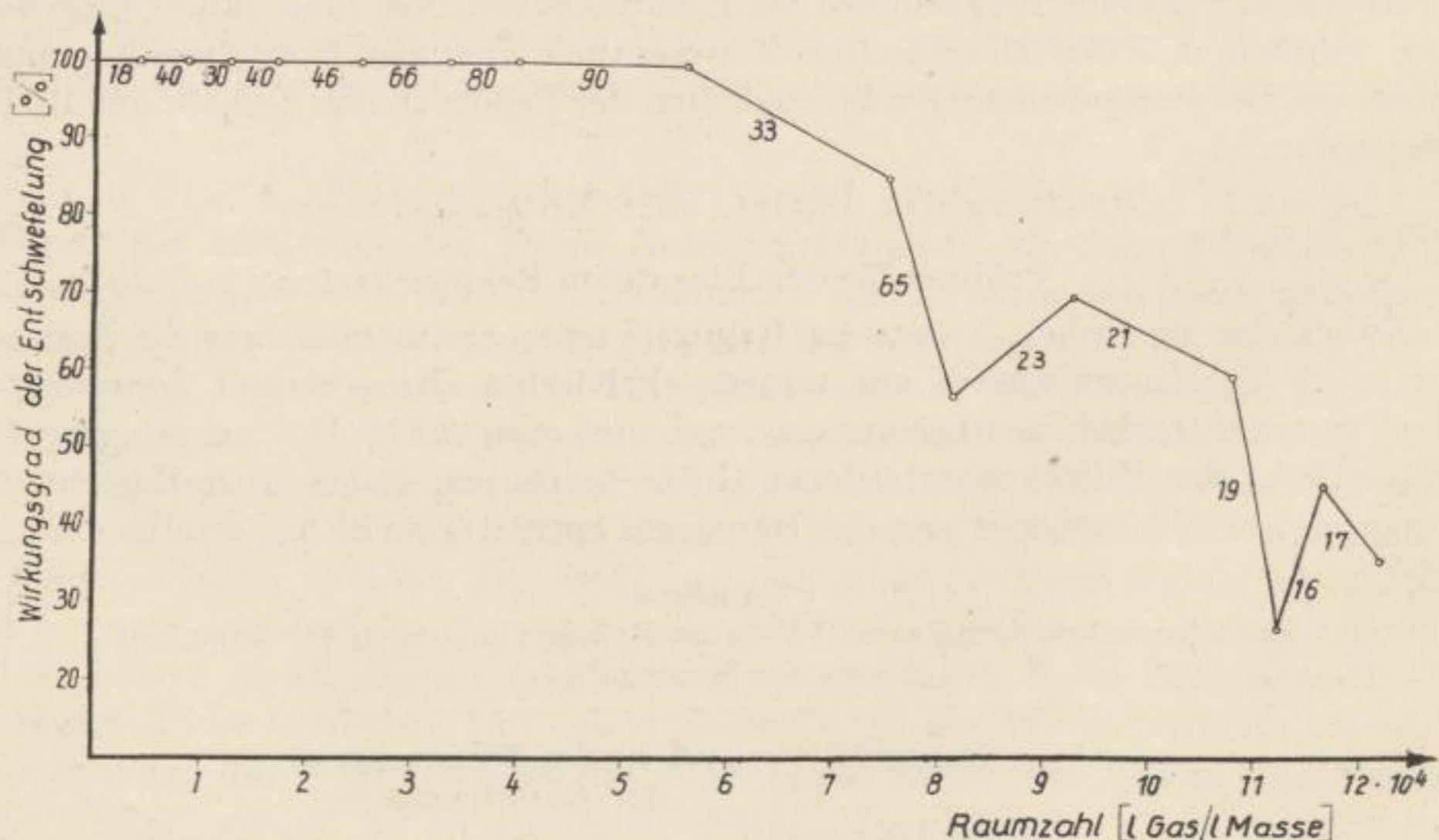


Bild 4. Wirkungsgrad der Entschwefelung von Rohgas durch Pellets aus reinem, mechanisch aktiviertem Kiesabbrand in einem Turmversuch in Abhängigkeit von der Raumzahl. Strömungsgeschwindigkeiten als Beizahlen in mm/s.

hierbare Schwefel betrug 11,5%, während nach Feinmahlung der Pellets 14,0% S extrahiert werden konnten. In dem Extraktionsrückstand konnten 3,1% S als Sulfat nachgewiesen werden.

Zur Überprüfung des Eindringens von Schwefelwasserstoff in das Innere wurden Pellets halbiert und der Kern durch Auskratzen von der äußeren Schicht getrennt. Hierbei ergaben sich folgende Werte:

	Schwefelgehalt in [%]
Äußere Schicht von Pellets	39,1
Mehrere mm dicke Schale eines Pellets	18,0
Kern von Pellets	4,6

Der Turmversuch beweist, daß Pellets aus mechanisch aktiviertem Kiesabbrand genügend Druck- und Abriebfestigkeit besitzen, um auch unter diesen Bedingungen eingesetzt werden zu können.

Als besonders auffällig muß die hohe Strömungsgeschwindigkeit genannt werden, die um den Faktor 10 höher liegt als die für den Kastenbetrieb übliche. Wenn man berücksichtigt, daß noch nicht die optimalen Aktivierungs- und Pelletisierungsbedingungen für den Kiesabbrand vorlagen, kann man die Schwefelaufnahme der Pellets als technisch befriedigend bezeichnen.

Erprobung im Gaswerk

Ein weiterer Schritt für die Erprobung des Verfahrens der mechanischen Aktivierung von Eisenoxiden als Gasreinigungsmasse waren halbtechnische Versuche mit Kiesabbrand, der in technischen Schwingmühlen behandelt und einem tech-

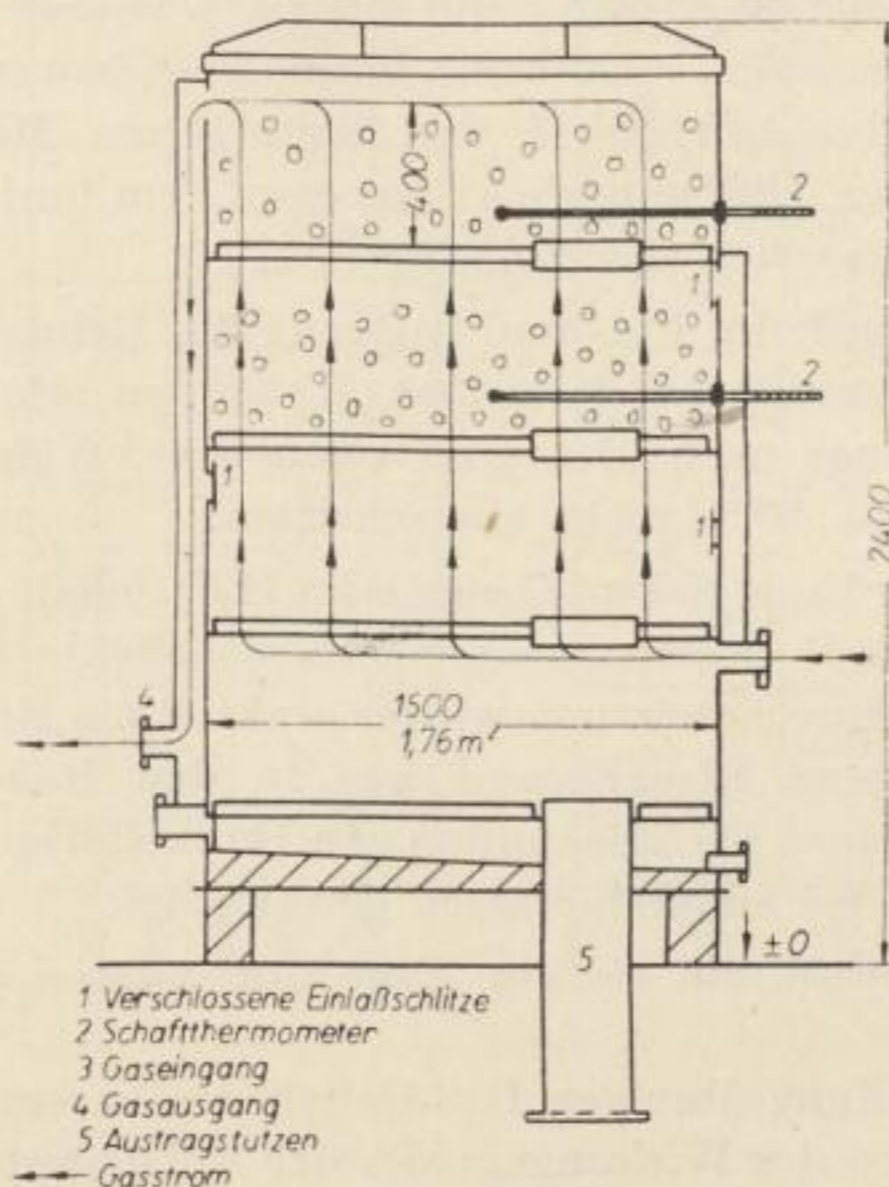


Bild 5. Prinzipieller Aufbau des verwendeten Versuchsreinigers

nischen Gas unter Betriebsbedingungen ausgesetzt wurde. Als aktivierter Kiesabbrand wurde der in einer Palla 35U vermahlene Kiesabbrand verwendet. Die Entschwefelungsversuche wurden an Steinkohlenentgasungsgas im Versuchsgaswerk Leipzig ausgeführt. Das Versuchsgaswerk verfügt über zwei Vierhordenturmreiniger mit zweifach geteiltem Gasstrom, wovon jede Schicht 1,76 m² Querschnitt besitzt und mit einer Masseschütthöhe von 400 mm versehen werden kann. Bild 5 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Versuchsreinigers mit eingetragener Bemaßung.

Zur Temperaturkontrolle in der Masse bestand die Möglichkeit der Einführung von Schafftthermometern. Die Gasmengenmessung nahmen wir über zwei registrierende Ringwaagen vor, wobei alle Forderungen nach DIN 1952 berücksichtigt wurden.

Da das Verfahren nur bei Anwesenheit von Sauerstoff einwandfrei arbeitet, sahen wir Möglichkeiten für Lufteinspeisung vor. Schwankungen der Zusammensetzung des Gases waren betriebsbedingt und nicht zu beeinflussen.

Als Untersuchungsmethode zur Schwefelwasserstoffbestimmung wählten wir das Natronlaugeverfahren, das sich für eine Überwachung über längere Zeiträume erfahrungsgemäß gut eignet [6, 7].

Vorversuch

Für diesen Versuch schalteten wir beide Reiniger parallel. Da für beide nicht genügend Kiesabbrand vorhanden war, konnten nur die zwei obersten Horden besetzt werden.

Bei einem Einsatz von 408 kg Kiesabbrand mit 1,4% Wasser und 592 kg Kesselschlacke mit 25% Wasser ergibt sich beim normalen Gaswerksbetrieb üblichen Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 7 und 9 mm/s ein Masse-Gas-Verhältnis von 0,705 m³/1000 m³ · Tag. Dies entspricht nur etwa dem fünften Teil des Masse-Gas-Verhältnisses im praktischen Gaswerks-Betrieb.

Der Sauerstoffgehalt wurde im Ein- und Ausgang der Reiniger mehrmals in der Schicht mit dem Handorsatapparat bestimmt. Außerdem erfolgte eine Kontrolle der eingespeisten Luftmenge noch über zwei Gasmesser. Während des Betriebes wurde eine Temperatur von 40 °C nicht überschritten.

Beide Reiniger liefen 79 Tage. Schwankungen im H₂S-Gehalt am Eingang zu den beiden Reinigern sind durch Korrosions- und Wascheffekte im Leitungssystem durchaus möglich und entsprechen immer wieder praktischen Erfahrungen. Der mit Kesselschlacke verschnittene Kiesabbrand war in den Reinigern sehr festgebacken. Die Masse zeigte einen leichten Anflug von Dunkelfärbung, allerdings nicht in dem Maße, wie man es bei anderen Massen gewöhnt ist.

Elementarer Schwefel war mit bloßem Auge durch seine gelbe Farbe zu erkennen.

Eine graphische Darstellung über den H₂S-Gehalt des Versuchsgases, der aufgenommenen H₂S-Menge und des Wirkungsgrades der Entschwefelung in Abhängigkeit von den Versuchstagen zeigt Bild 6.

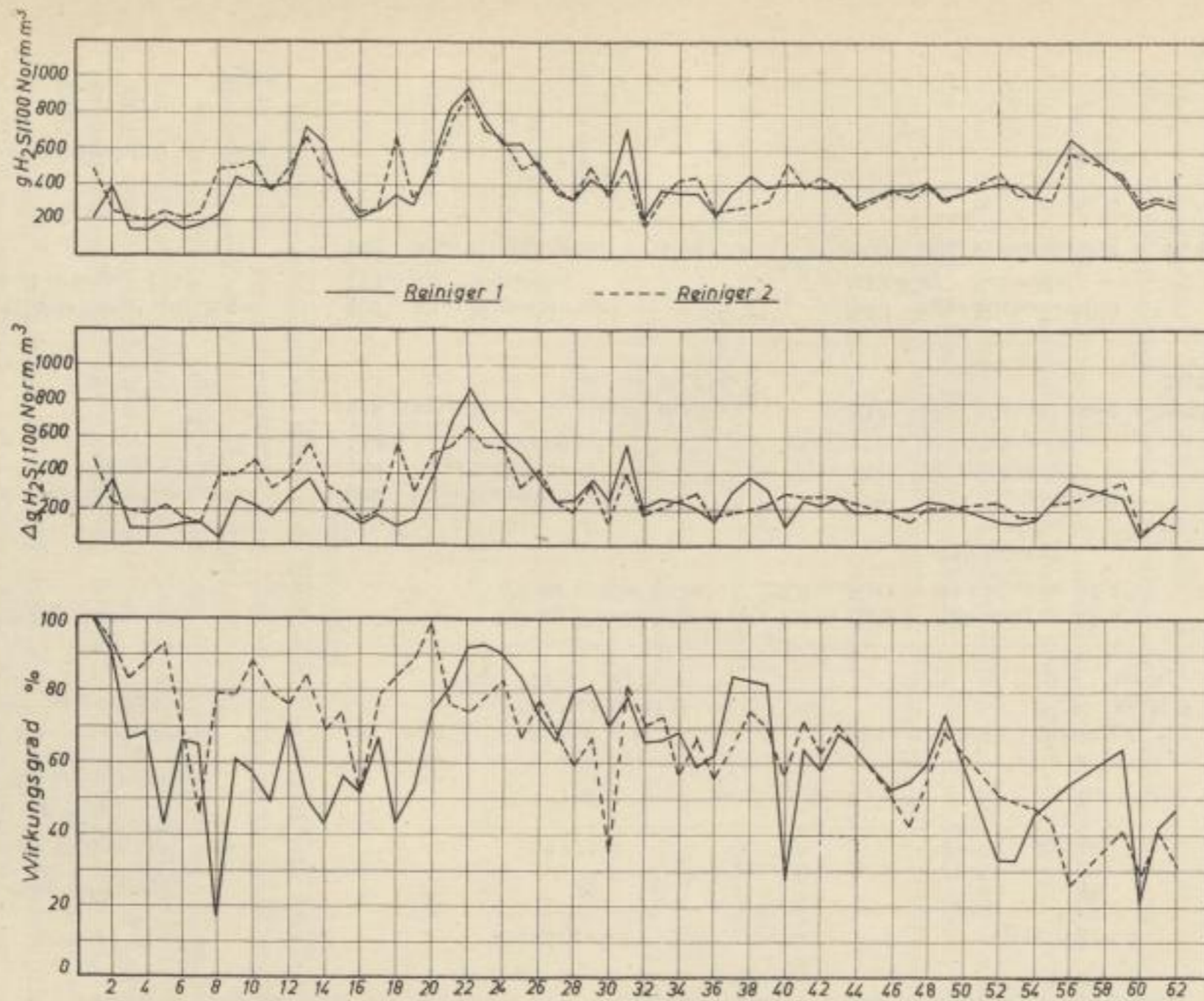


Bild 6. Graphische Darstellung des H_2S -Gehaltes des Versuchsgases, der aufgenommenen H_2S -Menge und des Wirkungsgrades der Entschwefelung in Abhängigkeit von den Versuchstagen

Tabelle 9. Bilanzierung des Schwefels über die gasanalytischen Untersuchungen (Vorversuch)

	Reiniger 1	Reiniger 2
Versuchsdauer [Tage]	79	79
Gasmenge [Norm-m ³]	99 275	93 768
[g H ₂ S/100 Norm-m ³] in der Masse verblieben	187	204
In der Masse verbliebene Schwefelmenge [kg]	$187 \cdot 99\,275 = 18\,564\,4 \text{ g H}_2\text{S}$ $= 185,644 \text{ kg H}_2\text{S}$ $= 174,5 \text{ kg S}$	$204 \cdot 93\,768 = 190\,800 \text{ g H}_2\text{S}$ $= 190,8 \text{ kg H}_2\text{S}$ $= 179,6 \text{ kg S}$
Eingesetzte Masse [kg]	408 kg Kiesabbrand m. 1,4% H ₂ O = 402 kg _{wf} = 47,6% 592 kg Schlacke m. 25,0% H ₂ O = 444 kg _{wf} = 52,4% <u>846 kg_{wf}</u>	
Schwefelbeladung ¹ auf Ge- samtmasse bezogen [%]	402 kg _{wf} Kiesabbrand 444 kg _{wf} Schlacke 174,5 kg Schwefel <u>846 kg_{wf} Kiesabbrand + Schlacke</u> <u>= 20,6% S</u>	402 kg _{wf} Kiesabbrand 444 kg _{wf} Schlacke 179,6 kg Schwefel <u>846 kg_{wf} Kiesabbrand + Schlacke</u> <u>= 21,2% S</u>
Schwefelbeladung ¹ auf Kies- abbrand bezogen [%]	402 kg _{wf} Kiesabbrand 174,5 kg Schwefel <u>402 kg_{wf} Kiesabbrand = 43,4% S</u>	402 kg _{wf} Kiesabbrand 179,6 kg Schwefel <u>402 kg_{wf} Kiesabbrand = 44,4% S</u>

¹ Schwefelaufnahme

Bei einer Bilanzierung über die Gasmengen und auf Grund des Schwefelwasserstoffgehaltes im Ein- und Ausgang ergab sich eine Schwefelanreicherung, wie sie Tabelle 9 zeigt.

Nach Abbruch des Vorversuchs extrahierten wir die beschwefelte Masse mit Kohlenstoffdisulfid zur Ermittlung des elementaren Schwefels. Die Probenahme erfolgte unmittelbar vom Bodenbelag über die gesamte Schütthöhe und von der Oberfläche der Packlage. Tabelle 10 enthält eine Zusammenfassung der Extraktionsergebnisse.

Vergleicht man die Schwefelwerte, die durch zwei unterschiedliche Methoden bilanziert wurden, so stimmen die Ergebnisse unter Betriebsbedingungen recht gut überein.

Auf Grund des niedrigen Masse-Gas-Verhältnisses war bei diesem Versuch von vornherein keine restlose Entschwefelung zu erwarten. Eine Schwefelanreicherung von 43 bis 48% (auf Kiesabbrand bezogen) ist jedoch als gut zu bezeichnen.

Tabelle 10. Extraktionsergebnisse des Vorversuches

Bezeichnung der Probe	Reiniger 1			Reiniger 2		
	[% H ₂ O]	[% S _{wf}] bezogen auf Gesamt- masse	[% S _{wf}] bezogen auf Kies- abbrand	[% H ₂ O]	[% S _{wf}] bezogen auf Gesamt- masse	[% S _{wf}] bezogen auf Kies- abbrand
Probe vom Bodenbelag	1,6	19,6	43,5	1,5	21,4	48,4
Probe über die ganze Packlage	1,2	11,4	25,1	2,0	13,7	31,0
Probe von der Oberfläche	1,6	4,2	9,0	1,1	4,0	9,0

Hauptversuch

Im Hauptversuch wurde mit einem Masse-Gas-Verhältnis von 2,8 m³/1000 m³ · Tag gefahren. Beide Versuchsreiniger wurden hierbei hintereinandergeschaltet. Jeder Reiniger war mit zwei Hordenlagen beschickt.

Während im ersten Reiniger das Gemisch aus Kiesabbrand und Kesselschlacke des Vorversuchs eingesetzt wurde, gelangte im zweiten Reiniger eine frische Mischung aus 9 Gewichtsteilen Kiesabbrand, 1 Gewichtsteil Sägespänen und 2 Gewichtsteilen Wasser zur Anwendung. Die Belastung blieb wie bei dem Vorversuch.

Zur besseren Kontrolle des zugesetzten Luftsauerstoffs schlossen wir einen MONO-Sauerstoffschreiber mit Umschaltmöglichkeiten auf den Ein- und Ausgang des Reinigersystems an.

Nach 66 Tagen mußte der Versuch wegen der zunehmend ansteigenden hohen Druckverluste abgebrochen werden. Gegen Ende betragen diese 150 bis 200 mm WS.

Das Austragen der Masse gestaltete sich ebenso schwierig wie beim Vorversuch. Auch die mit Sägespänen verschnittene Masse war fest zusammengebacken.

Eine Darstellung über den H_2S -Gehalt des Versuchsgases und den Wirkungsgrad der Masse in Abhängigkeit von den Versuchstagen gibt Bild 7.

Aus dem Verlauf des Wirkungsgrades der Entschwefelung ist bereits ersichtlich, daß der im Reiniger 1 mit Kesselschlacke verschnittene Kiesabbrand noch beachtliche Schwefelmengen aufgenommen hat. Von dem mit Sägespänen verschnittenen Kiesabbrand hatte nur die erste Schicht reagiert, während dies von der zweiten Schicht bei bloßer Betrachtung mit dem Auge nicht gesagt werden konnte. Entscheidend ist jedoch, daß das Gas bei dem angegebenen Masse-Gas-Verhältnis am Ende des Versuchs praktisch schwefelfrei am Ausgang des Reinigersystems austrat (Wirkungsgrad 100%).

Eine Bilanzierung des Schwefels auf Grund der Analyse des H_2S -Gehaltes des Gases enthält Tabelle 11.

Die durch Extraktion erfaßten S-Gehalte von Reiniger 1 und Reiniger 2 unter Berücksichtigung der Probenahme in verschiedenen Höhen der Masselagen enthalten die Tabellen 12 und 13.

Auch beim Hauptversuch ist unter Betriebsbedingungen zwischen der Bilanzierung über die Gasmenge und dem Extraktionsergebnis eine recht gute Übereinstimmung zu verzeichnen. Auf wasserfreien Kiesabbrand bezogene Schwefelanreicherung von durchschnittlich 55% im Reiniger 1 ist als sehr zufriedenstellend zu betrachten. Die Aktivität betrug 100%, die Kapazität wurde mit „gut“ beurteilt, nur ließ die Verdichtung keine absolute Beurteilung der Masse zu.

Tabelle 12

Extraktionsergebnisse des Hauptversuches vom Reiniger 1

Bezeichnung der Probe	[% H_2O] Best. im Trocken- schrank	Extraktion mit CS_2	
		[% S_{wf}] bez. Einsatz	[% S_{wf}] bez. Kiesabbrand
Schicht 1 oben	2,2	22,0	46,3
Schicht 1 Mitte	2,0	20,5	43,3
Schicht 1 Rand	2,3	24,9	51,8
Schicht 1 unten	2,4	24,6	51,8
Schicht 2 oben	2,0	26,2	54,2
Schicht 2 Mitte	2,4	22,2	46,8
Schicht 2 Rand	2,4	27,0	57,0
Schicht 2 unten	2,5	25,8	54,3

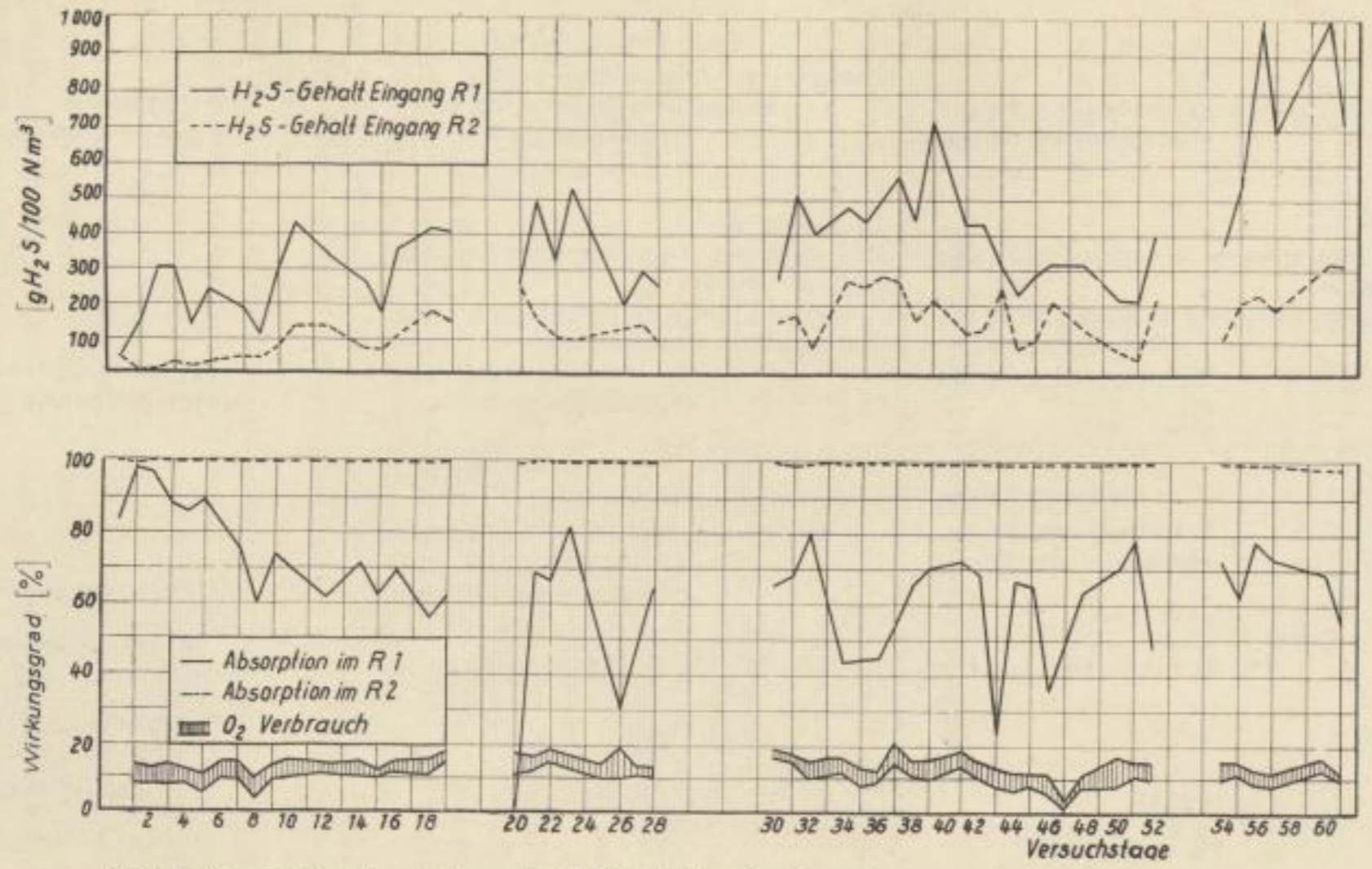


Bild 7. Graphische Darstellung des H₂S-Gehaltes des Versuchsgases und des Wirkungsgrades der Entschwefelung in Abhängigkeit von den Versuchstagen

Tabelle 11. Bilanzierung des Schwefels über die gasanalytischen Untersuchungen (Hauptversuch)

	Reiniger 1	Reiniger 2
Versuchsdauer [Tage]	64	64
Gasmenge [Norm-m ³]	115 607	115 607
[g S/100 Norm-m ³] in der Masse verblieben	232	131
In der Masse verbliebene Schwefelmenge [kg S]	$232 \cdot 115\,607 = 268 \text{ kg S}_{wt}$	$131 \cdot 115\,607 = 151 \text{ kg S}_{wt}$
Eingesetzte Masse[kg _{wt}]	804 kg Kiesabbrand _{wt} 888 kg Schlacke _{wt} 174,5 kg Schwefel vom Vorversuch bezogen auf Kiesabbrand <u>1866,5 kg Einsatz_{wt}</u>	906 kg Kiesabbrand _{wt} 42 kg Sägespäne _{wt} <u>948 kg Einsatz_{wt}</u>
Schwefelbeladung auf Ge- samtmasse bezogen [%]	804 kg Kiesabbrand _{wt} 888 kg Schlacke _{wt} 174,5 kg Schwefel vom Vorversuch 268 kg Schwefel an Hand der Gas- menge errechnet <u>1692 kg Kiesabbrand + Schlacke</u> <u>= 26,1% S</u>	906 kg Kiesabbrand _{wt} 42 kg Sägespäne _{wt} 151 kg Schwefel an Hand der Gasmenge errechnet <u>948 kg Sägespäne + Kiesabbrand</u> <u>= 15,9% S</u>
Schwefelbeladung auf Kies- abbrand bezogen [%]	804 kg Kiesabbrand _{wt} 174,5 kg Schwefel vom Vorversuch 268 kg Schwefel an Hand d. Gasmenge <u>804 kg Kiesabbrand = 55,0% S</u>	906 kg Kiesabbrand _{wt} 151 kg Schwefel an Hand der Gasmenge <u>= 16,6% S</u>

Tabelle 13
Extraktionsergebnisse des Hauptversuches vom Reiniger 2

Bezeichnung der Probe	[% H ₂ O] Best. im Trocken- schrank	Extraktion m. Normalbenzin	
		[% S _{wf}] bez. Einsatz	[% S _{wf}] bez. Kiesabbrand
Schicht 1 oben	3,2	8,5	8,9
Schicht 1 unten	3,8	28,8	30,1
Schicht 2 Stücke	2,4	8,6	9,0
Schicht 2	1,3	0,5	0,6

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Im Gaswerksbetrieb wurde technisch aktivierter Kiesabbrand im Verschnitt mit Kesselschlacke und Sägespänen bei der Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Steinkohlengas erprobt. In zwei Versuchsreihen wurde festgestellt, daß die verwendete Reinigungsmasse hochaktiv ist. Die auf wasserfreien Kiesabbrand berechneten Schwefelwerte zeigten bei dem ersten Reiniger im Durchschnitt einen Schwefelgehalt von 56%. Zur Aufrechterhaltung des Reaktionsablaufs ist unbedingt Sauerstoffzusatz zum Gas erforderlich. Der Zusatz soll wenigstens 1,5 Vol.-% betragen. Bei dem im Vergleich zur Praxis recht niedrigen Masse-Gas-Verhältnis von 2,8 m³/1000 m³ · Tag war die Anlage bei Schwefelwasserstoffgehalten zwischen 500 und 600 g H₂S/100 Norm-m³ am Ausgang stets schwefelfrei.

Das neue Verfahren der mechanischen Aktivierung von wenig aktiven oder inaktiven Eisenoxiden gestattet, aus billigen einheimischen Rohstoffen eine hochwertige Gasreinigungsmasse herzustellen. In vielen Fällen können sogar nicht verwertbare Haldenprodukte als Ausgangsmaterial dienen. Damit ist ein Weg gewiesen, die Versorgungslücke Gasreinigungsmasse zu schließen.

Bislang noch vorhandene Nachteile, wie die auftretenden hohen Druckverluste oder die Anreicherung von Inertbestandteilen durch die Lufteinspeisung, werden sicher überwunden.

Für die Wirtschaft ist von Interesse, daß die Eisenoxide in einem technologischen Kreislauf — mechanische Aktivierung, Einsatz als Gasreinigungsmasse in Kokereien und Gaswerken, Abröstung in Schwefelsäurefabriken und mechanische Reaktivierung — geführt werden können.

Die ausgezeichnete Pelletisierbarkeit des aktivierten Kiesabbrandes erlaubt den Einsatz von Kleinpellets im Hordenbetrieb und von Großpellets im Turmbetrieb. Die hohe Festigkeit der Pellets, ihr Aufnahmevermögen für Schwefelwasserstoff und die Regenerierbarkeit ermöglichen die Masse in einem kontinuierlichen Reinigerbetrieb besonders zweckmäßig einzusetzen und regen damit zur Umstellung von der veralteten diskontinuierlichen zur modernen kontinuierlichen Gasreinigung an.

LITERATUR

- [1] Taschenbuch für das Gas- und Wasserfach, II. Teil: Gas, herausgegeben vom Deutschen Verein von Gas- und Wasserfachmännern, München 1957, S. 181.
- [2] BUNTE, K., BRÜCKNER, H.: GWF 81 (1938), H. 3, S. 43.
- [3] SCHRADER, R., HENNEK, H., SEIFERT, S., PETZOLD, D.: Freib. Forsch.-H. A 292 (1964) S. 57.
- [4] BRÜCKNER, H.: Handbuch der Gasindustrie, Band 3: Gasreinigung und Nebenproduktegewinnung, München und Berlin 1938, S. 2—87.
- [5] CAMPEN, G.: GWF 86 (1943), H. 9/10, S. 93—99.
- [6] MICHAELIS, ..: Neuere Erkenntnisse zur wirtschaftlichen Ausnutzung von Gasreinigungsmassen. Brennstoffchemie 37 (1936) S. 325
- [7] SCHMIDT, J., HANKE, E.: Beitrag zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Gas mit Natronlauge. Institut für Energetik, Mitteilungen Heft 19 (1959) S. 515—518.

Kostenrechnung für ein Verfahren zur Herstellung von Gasreinigungsmasse durch mechanische Aktivierung von Kiesabbränden

VON RICHARD SCHRADER, DIETER PETZOLD UND HANNCHEN FRITZSCHE¹

Einführung

Die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von Gasreinigungsmasse durch mechanische Aktivierung von Kiesabbränden [1, 2] zeigte im labor- und halbtechnischen Maßstab gute Ergebnisse, so daß die Aufstellung einer Produktionsanlage in Betracht gezogen wurde. Eine Entscheidung diesbezüglich setzt eine Abschätzung der Anlagenkosten und der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens voraus. Im Rahmen einer Vorprojektierung, die die Grundlage einer späteren Ausführungsprojektierung bildet, sowie einer Vorkalkulation werden im folgenden die Kosten des Aktivierungsprozesses in Abhängigkeit von dem Schwingmühlendurchsatz und dem Kapazitätsnutzungsgrad der Anlage errechnet sowie die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens durch Vergleich mit den Preisen handelsüblicher Gasreinigungsmassen untersucht.

Fließschema

Die Vorprojektierung geht von den Verhältnissen eines Schwefelsäurebetriebes aus, in dem die Abröstung der gebrochenen Kiese in Wirbel- und Etagenöfen bei ca. 800 °C vorgenommen wird. Die anfallenden Abbrände, Etagenofenabbrand (EO) und Wirbelofenabbrand (WO), werden nach Austragung trocken gekühlt und getrennt gelagert. Sie dienen als Grundmaterial zur Herstellung von Gasreinigungsmasse durch das Verfahren der mechanischen Aktivierung, dessen Blockfließschema Bild 1 zeigt.

Verfahrensfließschema

Der mit sehr unterschiedlicher Korngröße anfallende Etagenofenabbrand wird mittels des Schrappers 1 über das Förderband 1 einem Vibrationssieb aufgegeben, das eine Kornscheide bei 2,5 mm bewirkt. Das Siebfeine (EOS < 2,5 mm) gelangt mittels des Förderbandes 3 in einen Hochbunker mit einer Speicherkapazität von 30 t Kiesabbrand, während das Siebgröbe (EOG) über das Förderband 5 auf Halde geht. Der Wirbelofenabbrand (WO) fällt in Korngrößen < 2,5 mm an und wird direkt mittels des Schrappers 2 und Förderbandes 2 dem Bunker zuge-

¹ Wir danken Herrn Prof. Dr. rer. oec. habil. O. Gallenmüller, Institut für Rechnungswesen und Finanzen der Bergakademie Freiberg, für freundliche Beratung.

führt. Über die am Bunkeraustrag befindliche Zellenradschleuse und das Förderband 4 erfolgt dosierter Eintrag des Kiesabbrandes in die Schwingmühle. Nach Aktivierung geht der Mühlenaustrag über Förderband 6 zur Weiterverarbeitung des aktivierten Kiesabbrandes zu Gasreinigungsmasse durch Pelletisieren oder Verschneiden.

Die Vorprojektierung umfaßt den technologischen Prozeß der Aktivierung von dem EO- und WO-Vorrat bis zum Mühlenaustrag (Bild 1).

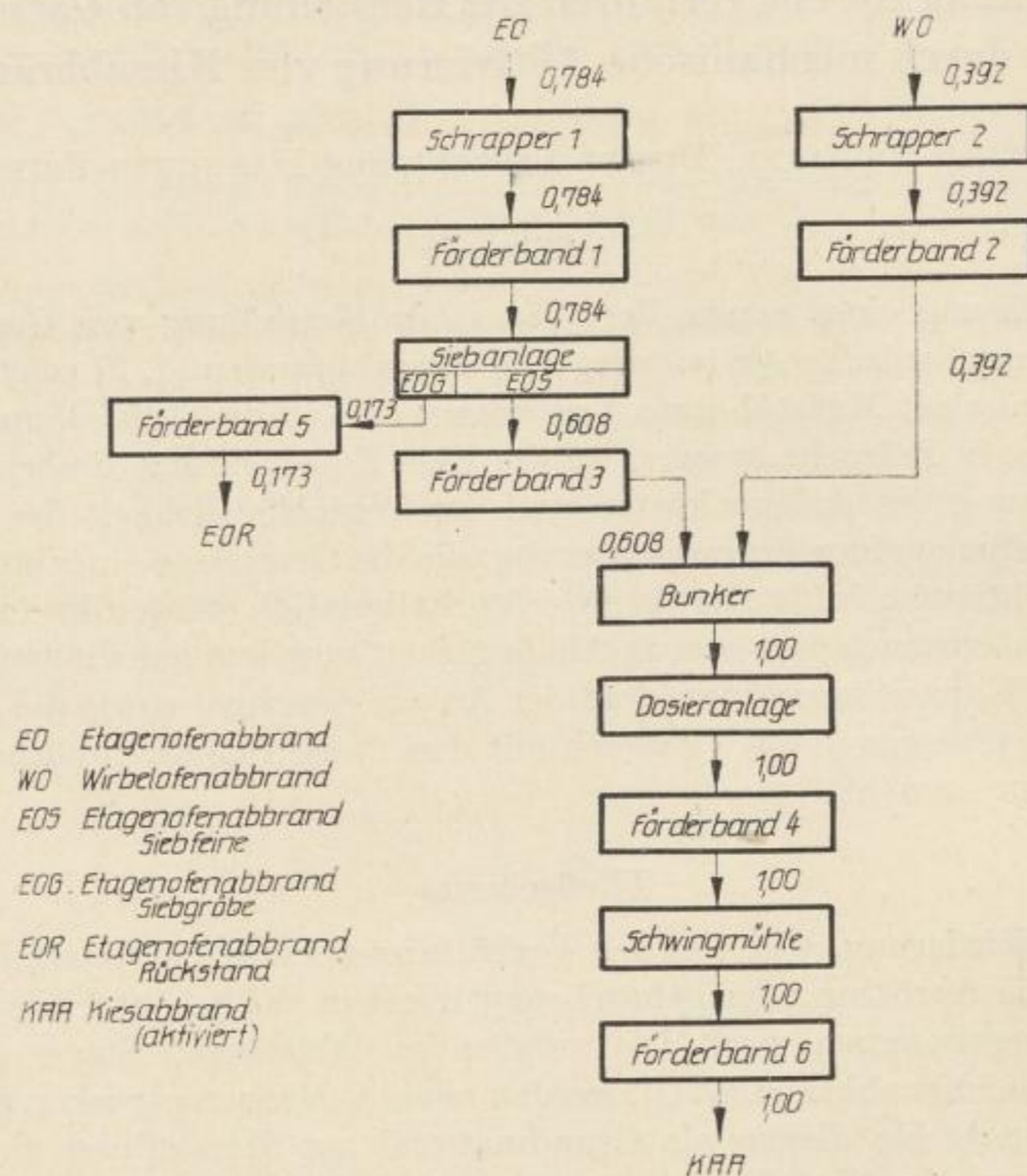


Bild 1. Blockfließschema

Mengenfließschema

Die Vorkalkulation geht von der Forderung aus, den Etagenofen- und Wirbelofenabbrand im Verhältnis des Anfalls (EO:WO = 2:1) aufzuarbeiten, wobei gemäß Siebanalyse [8] 22,1% des EO entsprechend dem durchschnittlichen Gröbeanteil (EOG) abzusieben sind. Der Aktivierungsprozeß selbst bringt keine Gewichtsverluste mit sich. Das Siebfeine des Etagenofenabbrandes (EOS) und der gesamte Wirbelofenabbrand (WO) ergeben dann den aktivierten Kiesabbrand (KAA). Aus den 4 Gleichungen

$$\frac{EO}{WO} = \frac{2}{1} \quad \frac{EOG}{EOR} = \frac{77,9}{22,1} \quad \begin{array}{l} EOR + EOG = EO \\ EOG + WO = KAA \end{array}$$

errechnen sich die Kennzahlen des Mengenfließschemas. Die im Verfahren- und Mengenfließschema (Bild 1) eingezeichneten Kennzahlen basieren auf der Einheit des Erzeugnisses von 1 t aktiviertem Kiesabbrand. Durch Multiplikation mit dem Stundendurchsatz oder der Jahresproduktion an KAA ergeben sich aus den Kennzahlen die Fließverhältnisse.

Beispiel: Bei einer Stundenproduktion von $3 \times 1,0$ t KAA sind als Grundmaterial $3 \times 0,784$ t/h EO und $3 \times 0,392$ t/h WO erforderlich. Es fallen $3 \times 0,173$ t/h Siebgrobes EOR an, usw.

Auslegung der Anlagenelemente

Schwingmühle

Zur Aktivierung des Kiesabbrandes soll eine für den spez. Verwendungszweck umgebaute, kontinuierlich arbeitende Rohrschwingmühle vom Typ Palla U 80 der Firma Klöckner-Humboldt-Deutz AG (Köln-Kalk) mit einer variablen Durchsatzleistung bis max. 5 t/h verwendet werden.

Handschraper

Zur Aufnahme des Kiesabbrandes von den Halden und zur Aufgabe auf die Förderbänder werden 2 Handschraper mit Mindestförderleistung von 4 t/h eingeplant. Diese Leistung kann von einem Handschraper des Typs „Schrappi 1000“ erbracht werden.

Förderbänder

Für einen maximalen Mühlendurchsatz von 5 t/h ergeben sich die erforderlichen Bandleistungen:

Förderband 1	4,0 t/h	Förderband 4	5,0 t/h
Förderband 2	2,0 t/h	Förderband 5	0,9 t/h
Förderband 3	5,0 t/h	Förderband 6	5,0 t/h

Die Berechnung der Bandbreiten erfolgt nach der Formel:

$$B = 1110 \left[0,05 + \sqrt{\frac{Q_t}{c \cdot v \cdot \gamma_s}} \right] \text{ [mm]}$$

B = Bandbreite [mm]

Q_t = Förderleistung [t/h]

c = Konstante (für Muldenförderbänder = 440)

v = Förderbandgeschwindigkeit [m/s]

γ_s = Schüttdichte des Kiesabbrandes [1,3 t/m³]

Bei Festlegung auf eine Bandgeschwindigkeit von 1,5 m/s und unter Berücksichtigung einer Schüttdichte von 1,3 t/m³ des Kiesabbrandes ergeben sich für Fördermengen bis zu 5 t/h Bandbreiten von 100 bis 200 mm. Für alle benötigten Förderbänder können somit die Typen kleinster Bandbreite (500 mm) gewählt werden, die sich lediglich je nach Förderweg und -höhe in der Bandlänge unterscheiden. Die technischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Technische Daten der Förderbänder der Anlage

Förderband	Typ	Bandbreite [mm]	Bandlänge [m]	erf. Leistung [KW]
1	GF 7,5	500	7,5	2,0
2	GF 10	500	10	1,6
3	GF 20	500	20	4,0
4		500	12	1,6
5	GF 15	500	15	2,5
6	GF 7,5	500	7,5	2,0

Siebanlage

Als Siebanlage wurde ein Vibratorsieb mit einer nutzbaren Siebfläche von $1,12 \text{ m}^2$ gewählt (Leistungsbedarf $1,4 \text{ kW}$). Nach den Erfahrungen von JUDNITSCH und PLAKSIN [4, 5] läßt sich die Siebleistung nach folgender Formel berechnen:

$$Q_s = q \cdot F \cdot \gamma' \cdot k \cdot l \cdot m \cdot n \cdot o \cdot p$$

Q_s = Siebleistung [t/h]

q = mittlere Siebleistung [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$]

γ' = Schüttdichte [t/m^3]

F = Siebfläche [m^2]

k bis p = Faktoren, die der Feinkornaufgabe, der Überkornaufgabe, dem Siebgütegrad, der Kornform und der Feuchtigkeit Rechnung tragen.

Unter Berücksichtigung der nutzbaren Siebfläche von $1,12 \text{ m}^2$, einer Kornscheide von $2,5 \text{ mm}$, bei einem Überkorn- zu Feinkornverhältnis von $22,1:77,5$ sowie einer zu erwartenden Siebgüte von 90% ergibt sich bei Einsatz von trockenem Kiesabbrand mit runder Kornform eine max. Siebleistung von ca. 12 t/h . Die Werte für q , k , l , m , n , o und p wurden den Tabellen entnommen. Die für 5 t/h Mühlen-durchsatz erforderliche Siebleistung von 4 t/h wird bei einem Ausnutzungsgrad von ca. 30% erreicht.

Bunker

Der Bunker dient zur Vorratshaltung und wirkt gleichzeitig als Pufferorgan. Für eine max. Durchsatzleistung der Schwingmühle von 5 t/h soll ein Vorrat für 6 Betriebsstunden erreicht werden. Hieraus ergibt sich eine Vorratsmenge von 30 t Kiesabbrand und ein erforderliches Bunkervolumen von $23,1 \text{ m}^3$ bei einer Schüttdichte von $1,3 \text{ t}/\text{m}^3$. Der Bunker soll einen quadratischen Querschnitt erhalten und unten in einem abgestumpften Trichter auslaufen, der von einer regelbaren Zellenradschleuse mit 5 t/h max. Durchsatzleistung abgeschlossen wird. Die Gesamthöhe des Bunkers beträgt $6,00 \text{ m}$ bei einer Bodenfreiheit von $1,60 \text{ m}$. Unter Berücksichtigung einer Wandstärke von 5 mm errechnet sich ein Gesamtbunkergewicht von $1,47 \text{ t}$ für Stahlbauweise. Für die Stützkonstruktion sind ca. $1,28 \text{ t}$ Stahl, für die Montage ca. 4 m^3 Fundament erforderlich.

Entsprechend den technischen Daten der projektierten Aggregate der Förderanlage — bestehend aus Schrapper 1 und 2, Förderband 1, 2, 3 und 5 — resultiert eine Förderkapazität von mehr als 5 t/h. Diese Reserve gestattet, die Förderanlage nur über einen Teil der Arbeitszeit zu betreiben, wodurch die zur Bedienung der Schrapper erforderlichen Arbeitskräfte frei und zur Überwachung der anderen Betriebsteile der Anlage eingesetzt werden.

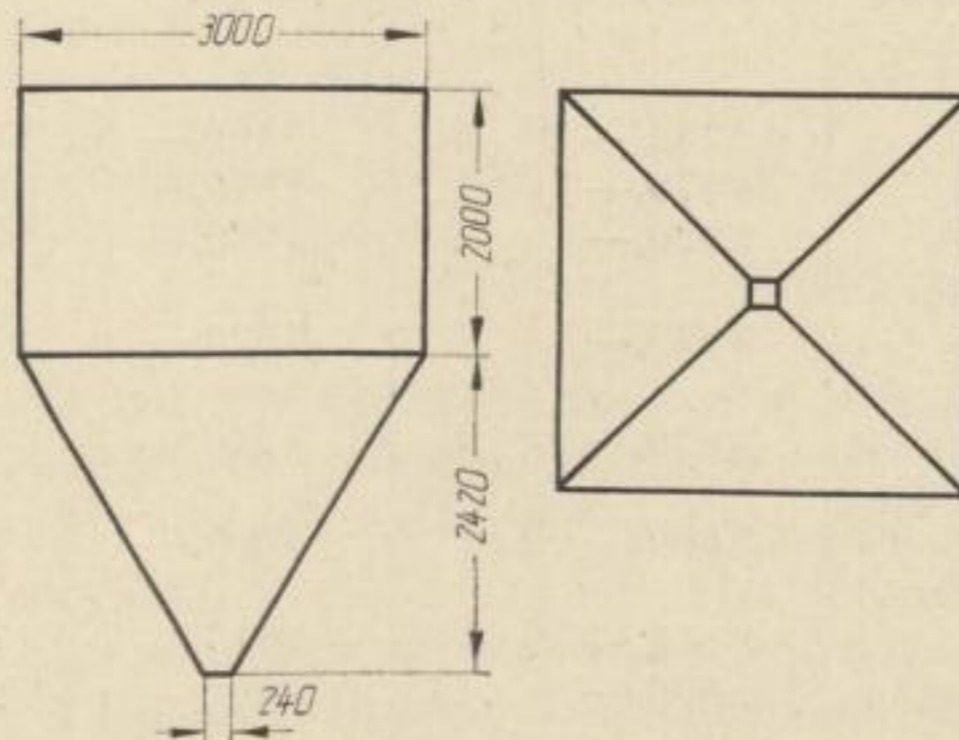


Bild 2. Vorratsbunker

Berechnung der Anlagekosten

In einer Stückliste faßt die Tabelle 2 die zum Aufbau der Anlage erforderlichen Elemente zusammen. Den Einzelpreisen liegen Prospektangaben bzw. unverbindliche Preisangebote verschiedener Firmen zugrunde. Unter Berücksichtigung der Montagekosten zu 20% des Gesamtanlagenpreises ergeben sich die Gesamtanlagenkosten zu ca. 160 000,— DM. Die Anwendung eines Montagekostensatzes von 20% dürfte auch ungünstigen Verhältnissen Rechnung tragen. Nach BAUMAN [7] belaufen sich die Montagekosten für Förderanlagen und Mühlen auf 10 bis 16%. KÖLBEL und SCHULZE [3] geben 15% der Apparatekosten als Mittelwert für die Montage an. Bei der Berechnung der Anlagekosten wurden Kosten für evtl. Überdachung der Halde bzw. Schwingmühle nicht in Betracht gezogen, da die der Vorprojektierung zugrunde liegenden örtlichen Gegebenheiten die Aufstellung des wesentlichen Teils der Anlage in einem nicht benutzten großen Fabrikraum ermöglichen. Die Schwingmühle läuft erschütterungsfrei, so daß sie in Gebäuden mit entsprechender Deckentragfähigkeit aufgestellt werden kann und keines speziellen Fundamentes bedarf.

Vorkalkulation der Herstellungskosten

Die Herstellungskosten (im Sinne der direkten und indirekten Grundkosten) je Einheit des Erzeugnisses setzen sich aus den zeit- und mengenabhängigen Kosten zusammen. Es finden in vorliegender Berechnung die Abschreibungs-, Instandhaltungs- (Reparatur-), Lohn-, Energie- und Grundmaterialkosten Berücksichtigung.

Tabelle 2. Stückliste der Anlagenelemente und Anlagenkosten

Pos.	Bezeichnung	Einzelpreis [DM]	An- zahl	Gesamt- preis [DM]	20% Montage- kosten [DM]	Gesamt- preis + Montage- kosten [DM]
1	Schrappi + Zubehör	1 839,—	2	3 678,—	736,—	4 413,—
2	Fahrbares Mulden- förderband GF 7,5	2 730,—	2	5 460,—	1 092,—	6 552,—
3	dto. GF 20	4 870,—	1	4 870,—	974,—	5 844,—
4	dto. GF 15	3 920,—	1	3 920,—	784,—	4 704,—
5	Tragbares Mulden- förderband	3 620,—	1	3 620,—	724,—	4 344,—
6	festes Mulden- förderband	3 620,—	1	3 620,—	724,—	4 344,—
7	Vibrationssieb (Ein- decker SS I)	3 500,—	1	3 500,—	700,—	4 200,—
8	Bunker (Stahlkon- struktion)	8 115,—	1	8 115,—	1 623,—	9 738,—
9	Zellenradschleuse	1 400,—	1	1 400,—	280,—	1 680,—
10	Schwingmühle Palla 80 U	95 000,—	1	95 000,—	19 000,—	114 000,—
	Summe [DM]			133 183,—		159 818,—

Wie die Versuche [8] zeigten, unterscheiden sich die einzelnen Kiesabbrandtypen durch verschiedene optimale Aktivierungszeiten. Die jeweils erforderliche Aktivierungszeit des Materials bestimmt demzufolge die Verweilzeit des Gutes in der Schwingmühle und damit den Mühlenumsatz. Daher werden die direkten Kosten einerseits von dem Mühlenumsatz, andererseits, bei gegebenem Mühlenumsatz, selbstverständlich von dem Kapazitätsausnutzungsgrad der Anlage abhängig sein. Zur Gewinnung eines umfassenden Bildes von der Wirtschaftlichkeit des Prozesses ist deshalb für die Vorkalkulation eine Variation der Einzeldaten wichtig. Für jeweils von 0,5 bis 5,0 t/h variierte Mühlenumsätze wird der durch die Wahl des Ein- oder Mehrschichtbetriebes bzw. der durch eine variable Produktionsauflage bestimmte Kapazitätsausnutzungsgrad berücksichtigt.

Kapazitätsausnutzungsgrad

Der Kapazitätsausnutzungsgrad der Anlage richtet sich einerseits nach der Wahl des Ein- oder Mehrschichtbetriebes, andererseits nach der durch eine bestimmte Planaufgabe bedingten zeitweisen Produktion. Die Berechnungen erfolgten für 2 Grenzfälle:

1. Die Anlage arbeitet während des ganzen Planjahres. Unter Berücksichtigung der Sonn- und Feiertage sowie technisch bedingter Stillstandszeiten ergibt sich für ein Planjahr ein Arbeitszeitregime gemäß Tabelle 3. Als Normalausnutzung der Anlage wird eine 81%ige Ausnutzung der „installierten“ Kapazität angenommen. Alle folgenden Angaben über Kapazitätsausnutzungsgrade beziehen sich auf die „installierte“ Kapazität.

Tabelle 3. Arbeitszeitregime und Kapazitätsausnutzungsgrad bei fortlaufender Produktion

	1-Schicht-Betrieb	2-Schicht-Betrieb	3-Schicht-Betrieb
Arbeitstage	301	301	301
Arbeitsstunden	2408	4816	7224
Techn. bedingte Stillstandszeiten in Stunden	88	176	384
max. Nutzungsstunden	2320	4640	6840
Kapazitätsausnutzungsgrad	27,5%	55,0%	81%

2. Die Anlage arbeitet bei Mühlendurchsätzen variiert von 1,0 bis 5,0 t/h im Ein- bzw. Mehrschichtbetrieb bis zur Erfüllung der Produktionsauflage von 5, 10, 20 bzw. $30 \cdot 10^3$ t/a und steht die restliche Zeit still bzw. kann anderweitig eingesetzt werden.

Die für die Produktionsauflage erforderliche Produktionsdauer wird — unabhängig von der Wahl des Ein- oder Mehrschichtbetriebes — allein von dem materialbedingten Mühlendurchsatz bestimmt. Aus der in Tabelle 4 gegebenen Übersicht der Produktionsdauer für verschiedene Betriebsbedingungen errechnet sich der jeweilige Kapazitätsausnutzungsgrad gemäß Tabelle 5, wobei die Angaben auf die „installierte“ Kapazität bezogen wurden.

Tabelle 4. Produktionsdauer in Stunden
Variable: Mühlendurchsatz und Jahresproduktion

Mühlen- durchsatz [t/h]	Jahresproduktion · 10 ³ [t/a]	5	10	20	30
	1,0		5000		
2,0		2500	5000		
3,0		1666	3333	6666	
4,0		1250	2500	5000	
5,0		1000	2000	4000	6000

Tabelle 5. Kapazitätsausnutzungsgrad in % bei zeitweiser Produktion
Variable: Mühlendurchsatz und Jahresproduktion

Mühlen- durchsatz [t/h]	Jahresproduktion · 10 ³ [t/a]	5	10	20	30
	1		60		
2		30	60		
3		20	40	80	
4		15	30	60	
5		12	24	48	72

Vorkalkulation der Herstellungskosten für fortlaufende Produktion

Kostenarten

Abschreibungskosten

Die in der Anlage enthaltenen Aggregate sind je nach Funktion und Einsatzzeit (Ein- oder Mehrschichtbetrieb) unterschiedlichem Verschleiß unterworfen. Weiterhin liegen für dieses Verfahren keine genauen Angaben über die wirtschaftliche Entwertungsgefahr (moralischer Verschleiß) vor. Es wurden daher der Berechnung individuelle Abschreibungssätze für die Einzelaggregate [6] zugrunde gelegt, woraus sich nach der Methode der linearen Abschreibung der jährliche Abschreibungsbetrag ergibt (Tabelle 6). Der durchschnittliche Abschreibungssatz von 8 bis 11% des Anlagenneuwertes und die damit angenommene, wirtschaftlich nutzbare Lebensdauer von 9 bis 12 Jahren trägt o. a. Faktoren genügend Rechnung.

Instandhaltungs-(Reparatur-)Kosten

Die Instandhaltungskosten sollen neben den Reparaturkosten (Reparaturlohn- u. Reparaturmaterialkosten usw.) noch die Kosten für entwicklungsbedingte kleinere Umbauten, Reinigung der Mahlorgane usw. durch Reparaturkräfte enthalten. Mit einem Verhältnis der

$$\frac{\text{Instandhaltungskosten}}{\text{Abschreibungskosten}} = \frac{4}{3}$$

ergeben sich mittlere Instandhaltungskosten von 10 bis 14% des Anlagenwertes (Tabelle 6). Verglichen mit durchschnittlichen Instandhaltungskostensätzen der chemischen Industrie von 8 bis 10% dürften bei vorliegender Rechnung besonders ungünstige Verhältnisse angenommen worden sein.

Lohnkosten

Für die Berechnung der Lohnkosten werden nur die zur unmittelbaren Produktion erforderlichen Arbeitskräfte berücksichtigt. Zur Bedienung der Anlage sind 2 angelernte Arbeitskräfte pro Arbeitsschicht vorgesehen. Infolge der Einfachheit des Verfahrens kann die Betreuung der Anlage durch das im Werk bereits tätige technische Überwachungspersonal erfolgen. Die zusätzlichen Gehaltskosten sind minimal und werden nicht in die Rechnung aufgenommen. Die Lohnkosten, bestehend aus dem Leistungslohn, Erschwerniszuschlag, Sozialversicherungsbeitrag, Unfallumlage, evtl. Nachtzuschlag und Urlaubslohn, betragen für die betr. Tarifklasse 2,92 DM/h für Tagschicht bzw. 3,16 DM/h für Nachtschicht. Die Gesamtlohnkosten pro Jahr und pro Nutzungsstunde sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7. Lohnkosten

	1-Schicht- Betrieb	2-Schicht- Betrieb	3-Schicht- Betrieb
Lohnkosten [DM/Jahr]	14 062,—	28 125,—	43 344,—
Lohnkosten [DM/Nutzungsstd.]	6,07	6,07	6,35

Tabelle 6. Jährliche Abschreibungs- und Instandhaltungskosten

Pos.	Bezeichnung	1-Schicht-Betrieb			2-Schicht-Betrieb			3-Schicht-Betrieb		
		Abschr. Satz [%]	Abschr./Jahr [DM]	Inst./Jahr [DM]	Abschr. Satz [%]	Abschr./Jahr [DM]	Inst./Jahr [DM]	Abschr. Satz [%]	Abschr./Jahr [DM]	Inst./Jahr [DM]
1	Schrappi + Zubehör	8	353,08		10	441,35		12	529,62	
2	Fahrbares Muldenförderband GF 7,5	8	524,16		10	655,20		12	786,24	
3	dto. GF 20	8	467,52		10	584,40		12	701,28	
4	dto. GF 15	8	376,32		10	470,40		12	564,48	
5	Tragbares Muldenförderband	8	347,52		10	434,40		12	521,28	
6	festes Muldenförderband	8	347,52		10	434,40		12	521,28	
7	Vibrationssieb (Eindecker SS I)	8	336,—		10	420,—		12	504,—	
8	Bunker (Stahlkonstruktion)	2,5	243,45		2,5	243,45		2,5	243,45	
9	Zellenrad-schleuse	6	100,80		7,5	126,—		9	151,20	
10	Schwingmühle Palla 80 U	8	9120,—		10	11400,—		12	13680,—	
	Summe [DM]		12216,37	16288,48		15209,60	20279,48		18202,83	24270,44
	DM/Nutzungsstunde		5,28	7,03		3,28	4,38		2,67	3,56

Kostenrechnung zur Herstellung von Gasreinigungsmasse

Energiekosten

Der Gesamtleistungsbedarf der Anlage errechnet sich aus dem Energiebedarf der Einzelaggregate [kW]:

<i>Förderanlage</i>		<i>Aktivierungsanlage</i>	
Schrapper 1	2,5	Zellenradschleuse	2,5
Schrapper 2	2,5	Förderband 4	1,6
Förderband 1	2,0	Förderband 6	2,0
Förderband 2	1,6	Schwingmühle	250,0
Förderband 3	4,0		
Förderband 5	2,5		256,1
Vibratorsieb	1,4		
	16,5		

Aus dem Gesamtleistungsbedarf von 272,6 kW ergibt sich der Energieaufwand für eine Arbeitsstunde zu 272,6 kWh. Die Energiekosten belaufen sich damit auf 10,90 DM/h bei einem Industriestrompreis von 0,04 DM/kWh.

Entsprechend der Bunkerreserve von 30 t und der Leistungsfähigkeit der Förderanlage von ca. 6 t/h ist es nicht erforderlich, diese Anlage während der gesamten Mühlenarbeitszeit zu betreiben. Der Bunker kann stoßweise gefüllt werden. Dadurch erzielt man eine gewisse Energiekosteneinsparung.

Beispiel:

Schwingmühlendurchsatz/Tag	24 t (\cong 1 t/h)	120 t (\cong 5 t/h)
Förderzeit bei 6 t/h Förderleistung	4 h	20 h
Energiebedarf		
a) Förderanlage (16,5 kW)	66,0 kWh	330,0 kWh
b) Aktivierungsanlage (256,1 kW)	6146,4 kWh	6146,4 kWh
insgesamt	6212,4 kWh	6476,4 kWh
Energiebedarf/Arbeitsstunde	258,8 kWh	270,0 kWh
Energiekosten/Arbeitsstunde	10,35 DM	10,80 DM

In Anbetracht der Tatsache, daß die Energiekosten zu 92% auf den Betrieb der Schwingmühle entfallen, wirken sich verringerte Förderzeiten auf die Gesamtenergiekosten nur gering aus, so daß für folgende Berechnungen der ungünstigste Fall von 10,90 DM Energiekosten für 1 Arbeitsstunde zugrunde gelegt werden soll.

Grundmaterialkosten

Die Grundmaterialkosten als mengenabhängige Kosten stützen sich auf die Kosten des nicht aktivierten Kiesabbrandes. Für 1 t aktivierten Kiesabbrand ist gemäß Mengenfließschema der Einsatz von 1,176 t nicht aktiviertem Kiesabbrand erforderlich, dessen handelsüblicher Preis mit 7,— DM/t angenommen wurde. Dieser Preis ist der Abgabepreis und beinhaltet bereits Gemeinkosten, die sich anteilmäßig nicht aufschlüsseln lassen. Die Grundmaterialkosten für 1 t aktivierten Kiesabbrand belaufen sich demnach auf 8,23 DM.

Spezifische Kosten

Eine Zusammenfassung der spezifischen zeitabhängigen Kosten (a) gibt die Tabelle 8. Entsprechend der Tatsache, daß als Grundmaterial lediglich nichtaktivierter Kiesabbrand benötigt wird, belaufen sich die spezifischen mengenabhängigen Kosten (b) nach unseren Berechnungen auf 8,23 DM/t.

Tabelle 8. Zeitabhängige Kosten für fortlaufende Produktion

	1-Schicht- Betrieb [DM/t]	2-Schicht- Betrieb [DM/t]	3-Schicht- Betrieb [DM/t]
Abschreibungskosten	5,28	3,28	2,67
Instandhaltungskosten	7,03	4,38	3,56
Lohnkosten	6,07	6,07	6,35
Energiekosten	10,90	10,90	10,90
Summe der zeitabhängigen Kosten (a) [DM/h]	29,28	24,63	23,48

Die Summe der Herstellungskosten je Einheit des erzeugten Produktes (y) [DM/t] errechnet sich aus der Summe der zeitabhängigen Kosten (a) [DM/h] und den mengenabhängigen Kosten (b) [DM/t] unter Berücksichtigung des Mühlen-durchsatzes (x) [t/h] nach der Formel

$$y = \frac{a}{x} + b \text{ [DM/t].}$$

Eine Übersicht der spezifischen Herstellungskosten für variierte Betriebsbedingungen vermitteln Tabelle 9 und Bild 3.

Tabelle 9. Summe der Herstellungskosten für fortlaufende Produktion
Variable: Schichtbetrieb und Mühlen-durchsatz

Summe der Herstellungskosten für 1 t Endprodukt	1-Schicht- Betrieb [DM/t]	2-Schicht- Betrieb [DM/t]	3-Schicht- Betrieb [DM/t]
Mühlen-durchsatz [t/h]			
0,5	66,83	57,53	55,19
1,0	37,51	32,86	31,71
2,0	22,87	20,55	19,97
3,0	17,99	16,44	16,06
4,0	15,55	14,39	14,10
5,0	14,09	13,16	12,92

Die Kalkulation erstreckte sich bisher auf die Herstellungskosten ohne besondere Berücksichtigung der Gemeinkosten (Abteilungs-, Betriebs-, Absatz-, Gemein- und andere Kosten). Das vorliegende Aktivierungsverfahren wird jedoch sinnvoll der

Schwefelsäurefabrik direkt angeschlossen. Der anfallende Kiesabbrand, in dessen Verkaufspreis von 7,— DM/t bereits die Gemeinkosten einkalkuliert sind, erfährt somit innerhalb des Werkes lediglich eine Veredlung. Die im Verhältnis zur Werksgröße geringe Zahl von erforderlichen Arbeitskräften, sowie die für nichtaktivierten, wie aktivierten Kiesabbrand gleichbleibenden Absatzkosten bedingen keine wesentliche Erhöhung der im Grundmaterial bereits berücksichtigten Gemeinkosten, so daß die durch die Kalkulation ermittelten Herstellungskosten ungefähr mit den Selbstkosten übereinstimmen.

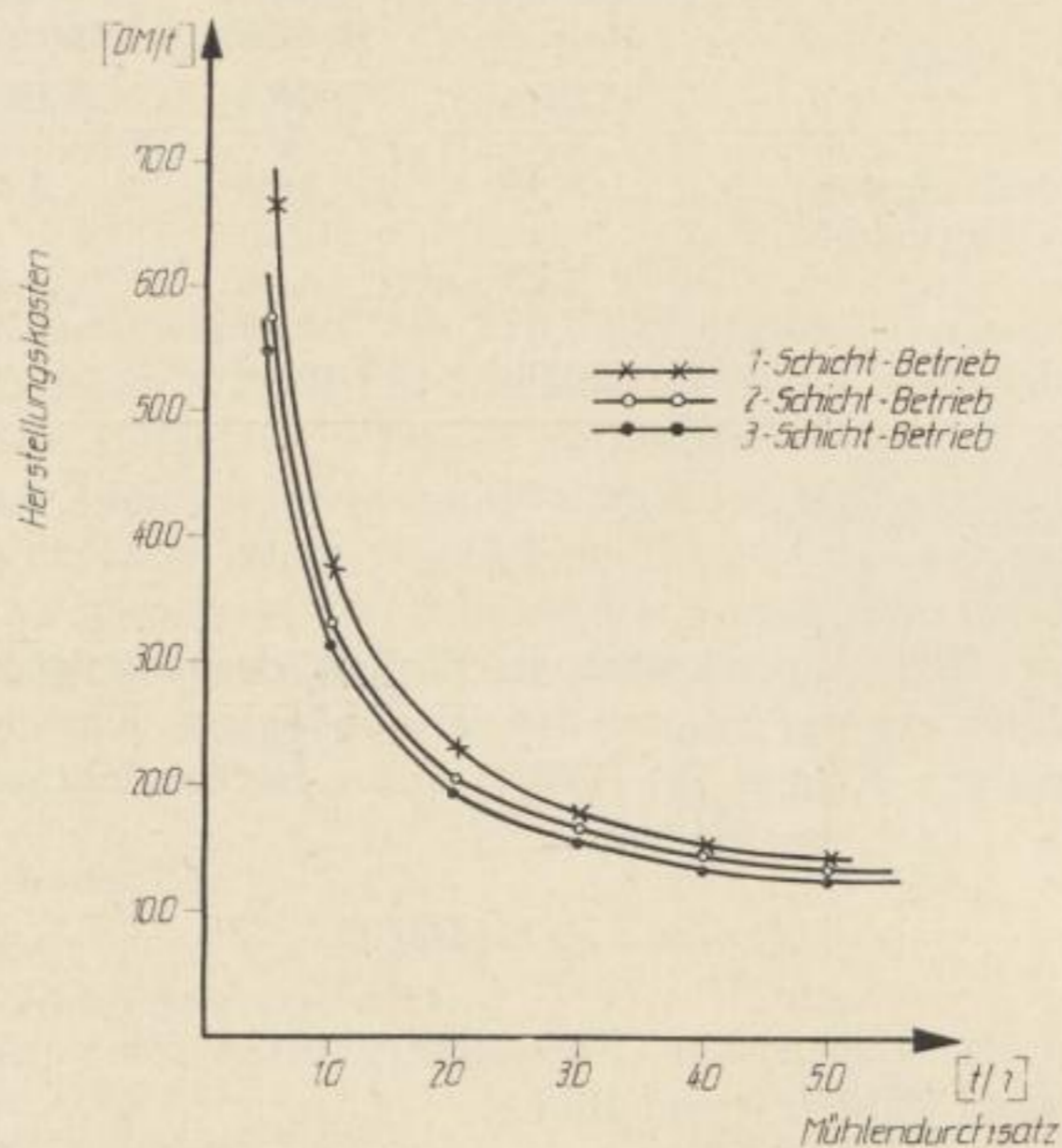


Bild 3. Summe der Herstellungskosten für 1 t aktivierten Kiesabbrand in Abhängigkeit vom Mühlendurchsatz und Schichtbetrieb

Bild 3 gestattet folgende Aussage:

1. Die Herstellungskosten steigen unabhängig von der Art des Schichtbetriebes bei Mühlendurchsätzen unter 2 t/h sehr rasch an.
2. Die Kostenunterschiede pro Einheit des Erzeugnisses zwischen dem Ein- und Drei-Schicht-Betrieb verringern sich nach höheren Mühlendurchsätzen von ca. 12,— DM/t (0,5 t/h) auf ca. 1,— DM/t (5,0 t/h).

Kostenstruktur

Der prozentuale Anteil der Einzelkosten (Grundmaterial-, Energie-, Instandhaltungskosten usw.) an den direkten Kosten in Abhängigkeit vom Mühlendurchsatz ist in den Bildern 4 bis 6 aufgezeichnet. Für Mühlendurchsätze über 1,5 t/h sind die Grundmaterialkosten mit bis zu 60% bei 5 t/h am stärksten anteilig, während

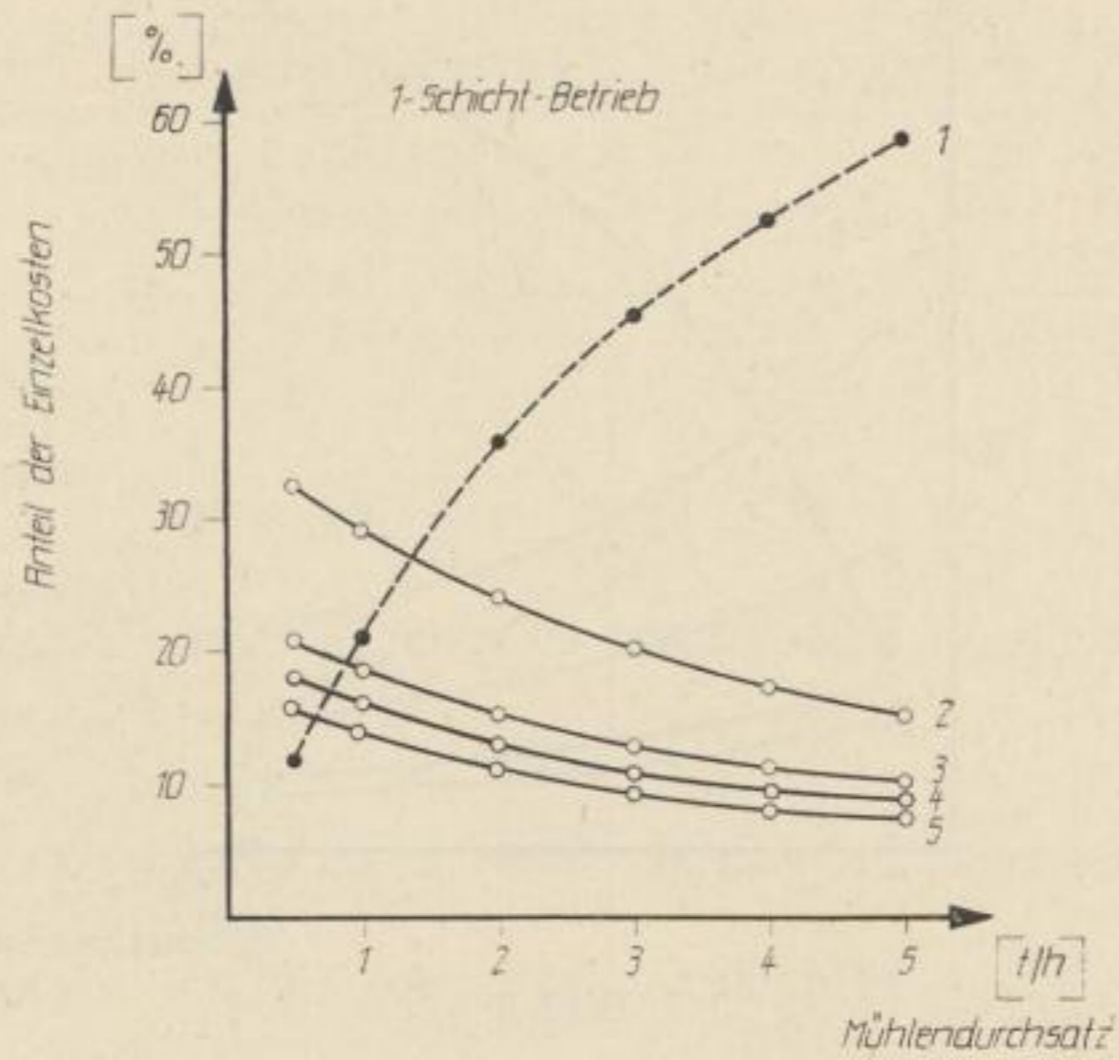


Bild 4

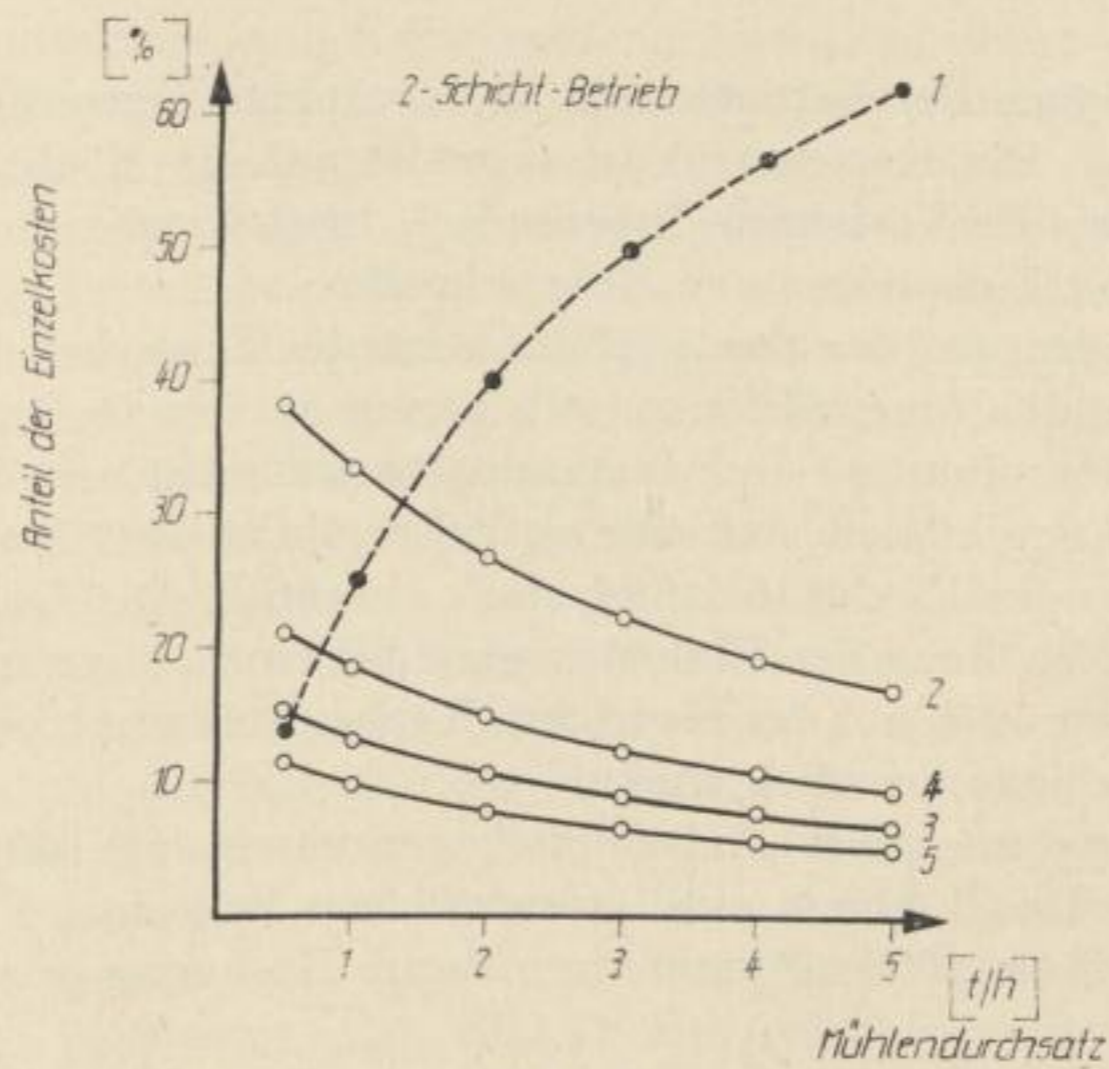


Bild 5

Bild 4 bis 6. Kostenstruktur für 1- bis 3-Schicht-Betrieb bei variablem Mühlendurchsatz

- 1 — Grundmaterialkosten
- 2 — Energiekosten
- 3 — Instandhaltungskosten
- 4 — Lohnkosten
- 5 — Abschreibungskosten

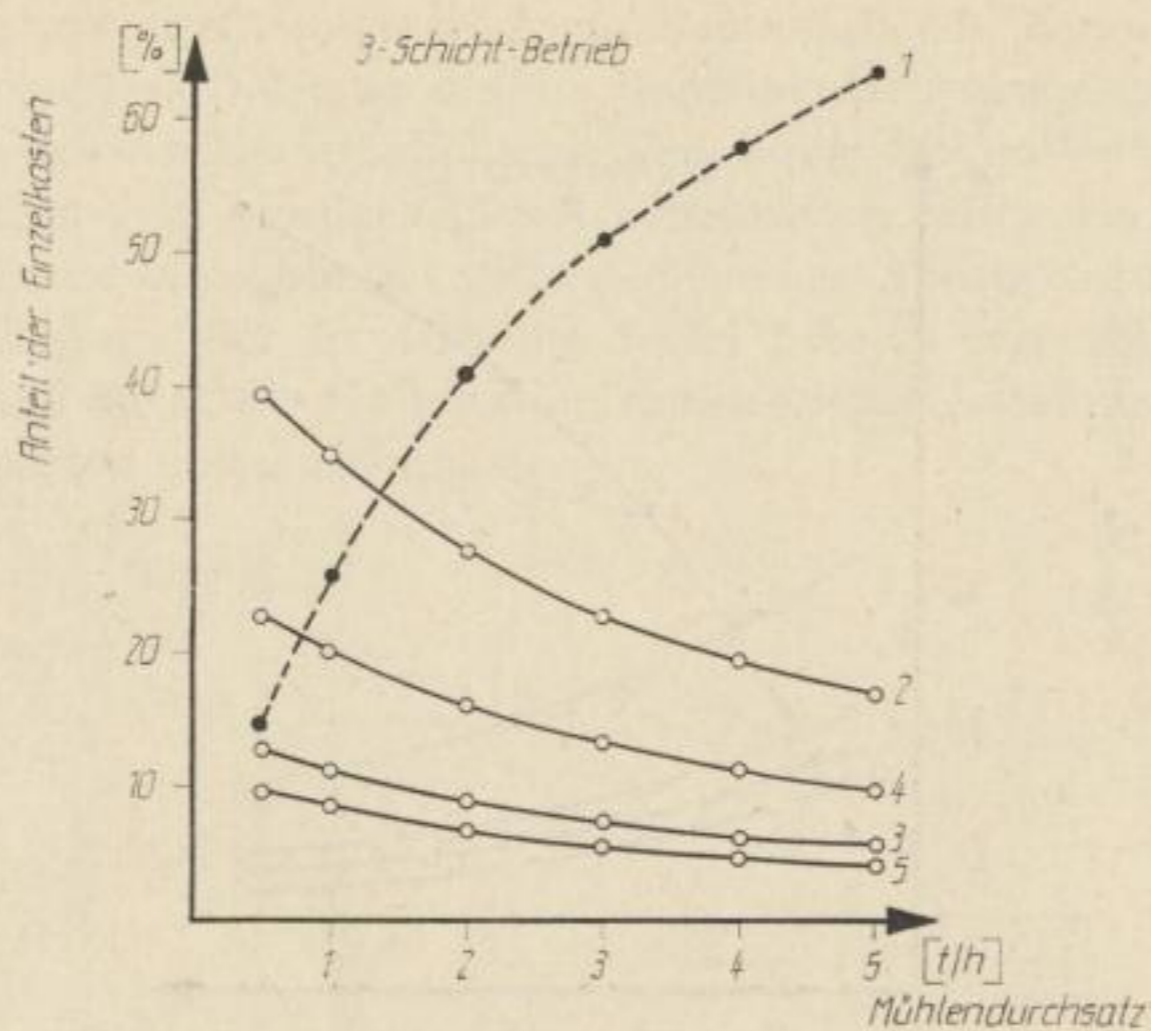


Bild 6

erwartungsgemäß die zeitabhängigen Kosten sinken. Die Energiekosten stehen auf Grund des hohen Energiebedarfes der Schwingmühle mit 20 bis 40% anteilig an zweiter Stelle.

Infolge der geringen Beschäftigtenzahl an der Anlage liegen die Lohnkosten mit 5 bis 20% niedrig. Die Kostenstruktur verweist auf die Möglichkeit der Herabsetzung der Kosten des Verfahrens insbesondere durch Verwendung von billigerem Grundmaterial und Einsparung von Energiekosten.

Von großer Bedeutung für das Verfahren ist die Tatsache, daß die Abschreibungs- und Instandhaltungskosten relativ gering an den Gesamtkosten beteiligt sind. Da die Abschreibungs- und Instandhaltungskosten aus dem Anlagenwert errechnet wurden, ergibt sich, daß eine evtl. Erhöhung der Anlagekosten sich auf die Einheitskosten des Produktes nicht stark auswirkt. Aus der Tabelle 10 ist zu ersehen, daß die Erhöhung der Einheitskosten bei einer angenommenen Anlagenkostenerhöhung um 50% nur bei niedrigem Kapazitätsausnutzungsgrad und niedrigem Mühlendurchsatz merklich wird.

Durch die Annahme einer Anlagenkostenerhöhung um 50% (das sind ca. 80000,— DM) wird z. B. einem evtl. erforderlichen Bau eines Fabrikations- oder Lagergebäudes mit ca. 2000 m³ umbautem Raum Rechnung getragen.

Vorkalkulation der Herstellungskosten bei zeitweiser Produktion

Die für die Produktion einer Auflage von 5·, 10·, 20· bzw. 30· 10³ t/a erforderliche Produktionsdauer in Stunden ergibt sich aus Tabelle 4. Alle weiteren Berechnungen beruhen auf der Annahme, daß die Anlage die restliche Zeit stillgelegt wird. Infolge der universellen Einsetzbarkeit einer Schwingmühle besteht aber die Möglichkeit, sie für anderweitige Aktivierungs- oder Zerkleinerungszwecke zu verwenden.

Tabelle 10. Einfluß höherer Anlagenkosten auf die Einheitskosten

Mühlendurchsatz [t/h]	1-Schicht-Betrieb			2-Schicht-Betrieb			3-Schicht-Betrieb		
	1	3	5	1	3	5	1	3	5
Prozentualer Anteil der Abschr.- u. Inst.-Kosten an d. Gesamtkosten [%]	32	22	17	23	15	11	19	12	9
kalkulierte Einheitskosten [DM/t KAA]	37,51	17,99	14,09	32,86	15,44	13,16	31,71	16,06	12,92
kalkulierte Einheitskosten bei um 50% erhöhten Anlagenkosten [DM/t KAA]	43,66	20,03	15,33	36,69	17,73	13,93	34,83	17,13	13,53
Erhöhung der Einheitskosten [DM/t KAA]	6,15	2,04	1,24	3,83	1,29	0,77	3,12	1,07	0,61

Die Berechnung der spezifischen Abschreibungskosten erfolgt auf der Basis der Abschreibungssätze gemäß Tabelle 6, wobei die jährlichen Abschreibungskosten auf die Produktionsdauer umgelegt werden. Auch für diesen Fall wurden die Instandhaltungs-(Reparatur-)kosten aus dem oben angenommenen Verhältnis von 4:3 zu den Abschreibungskosten abgeschätzt und dürften damit ungünstigen Bedingungen Rechnung tragen. Bei unverändertem Arbeitskräfteeinsatz und gleichem Energieaufwand pro Nutzungsstunde werden die Lohn- und Energiekosten durch die für die Produktionsauflage erforderliche Produktionszeit bestimmt. Während der Stillstandszeit fallen keine Energiekosten an. Die Arbeitskräfte werden im Betrieb anderweitig eingesetzt.

Die spezifischen Herstellungskosten errechnen sich aus den spezifischen zeitabhängigen Kosten (Abschreibungs-, Instandhaltungs-, Lohn- und Energiekosten) und den spezifischen mengenabhängigen Kosten. Eine Übersicht dieser spezifischen Kosten in ihrer Abhängigkeit von der Wahl des Ein- oder Mehrschichtbetriebes, der Produktionsauflage und des Mühlendurchsatzes gibt Tabelle 11.

In Auswertung der Tabelle 11 zeigt sich, daß die Herstellungskosten im wesentlichen durch den vorgegebenen Mühlendurchsatz und die gewünschte Jahresproduktion bestimmt werden, aber nahezu unabhängig davon sind, ob im Ein- oder Mehrschichtbetrieb gearbeitet wird (Bild 7). Die sich aus der Rechnung ergebende leichte Erhöhung der Herstellungskosten im 3-Schicht-Betrieb gegenüber dem 1-Schicht-Betrieb ist darauf zurückzuführen, daß infolge des niedrigen Kapazitätsausnutzungsgrades die konstant gebliebenen spezifischen Abschreibungs- und Instandhaltungskosten ein zu starkes Gewicht bekommen.

Zur Vereinfachung erstrecken sich die folgenden Betrachtungen ausschließlich auf die Verhältnisse beim 3-Schicht-Betrieb. Damit wird den ungünstigen Verhältnissen Rechnung getragen.

Tabelle 11

Herstellungskosten in DM bei zeitweiser Produktion. Variable: Mühlenumsatz, Jahresproduktion und Schichtbetrieb

A = Abschreibungskosten [DM/h] I = Instandhaltungskosten [DM/h]

Lo = Lohnkosten [DM/h] En = Energiekosten [DM/h] Hk = Herstellungskosten [DM/t]

Mühlen- umsatz [t/h]	Produktion · [10 ³ t/a]	1-Schicht-Betrieb				2-Schicht-Betrieb				3-Schicht-Betrieb							
		Kostenart				5	10	20	30	5	10	20	30	5	10	20	30
1	A																3,65
	I																4,70
	Lo																6,35
	En																10,90
	Hk																33,83
2	A							6,10						7,30	3,65		
	I							8,10						9,70	4,75		
	Lo							6,07						6,35	6,35		
	En							10,90						10,90	10,90		
	Hk							23,82						25,36	21,06		
3	A			7,30				9,10	4,60					10,95	5,45	2,75	
	I			9,70				12,10	6,10					14,60	7,30	3,80	
	Lo			6,07				6,07	6,07					6,35	6,35	6,35	
	En			10,90				10,90	10,90					10,90	10,90	10,90	
	Hk			19,55				21,00	17,45					22,49	18,23	16,16	
4	A			9,80				12,20	6,10	3,00				14,60	7,30	3,65	
	I			13,10				16,30	8,10	4,00				19,50	9,70	4,85	
	Lo			6,07				6,07	6,07	6,07				6,35	6,35	6,35	
	En			10,90				10,90	10,90	10,90				10,90	10,90	10,90	
	Hk			18,20				19,60	16,02	14,22				21,07	16,79	14,67	
5	A			12,20	6,10			15,20	7,60	3,80				18,20	9,10	4,55	3,00
	I			16,10	8,10			22,20	10,20	5,10				24,30	12,10	6,10	4,00
	Lo			6,07	6,07			6,07	6,07	6,07				6,35	6,35	6,35	6,35
	En			10,90	10,90			10,90	10,90	10,90				10,90	10,90	10,90	10,90
	Hk			17,28	14,46			19,10	15,18	13,40				20,18	15,92	13,81	13,08

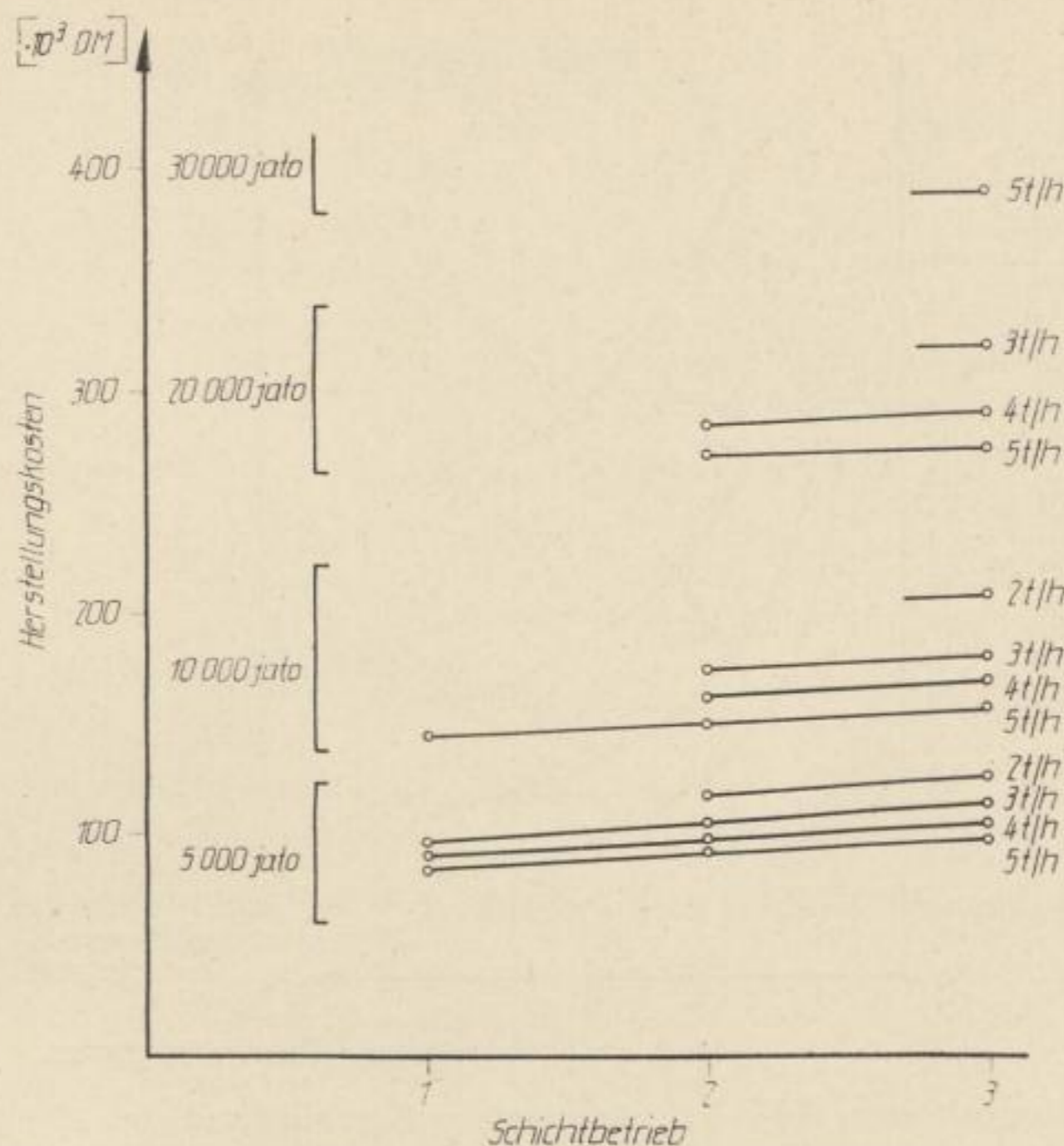


Bild 7. Herstellungskosten für aktivierten Kiesabbrand in Abhängigkeit von der Wahl des Schichtbetriebes für variable Jahresproduktion

Die starke Auswirkung des Kapazitätsausnutzungsgrades auf die Herstellungskosten läßt Bild 8 erkennen. Während die Herstellungskosten bis herab zu einem Kapazitätsausnutzungsgrad von 60% nur eine geringe Erhöhung erfahren, steigen sie mit weiter sinkendem Ausnutzungsgrad stark an. Gegenüber dem (Normal-) Kapazitätsausnutzungsgrad von 81% ist bei einem solchen von 30% bereits eine Kostenerhöhung bis zu 28% zu verzeichnen.

Die in den Bildern 7 und 8 nicht enthaltenen Daten für die Produktion bei einem Mühlendurchsatz von 1 t/h sind den Tabellen 5 und 11 zu entnehmen. Die Herstellungskosten bewegen sich zwischen 32,— und 34,— DM/t bei Kapazitätsausnutzungsgraden von 81 bis 60%.

Ebenso wie bei fortlaufender Produktion (Bild 3) steigen die Herstellungskosten bei zeitweiser Produktion mit abnehmendem Mühlendurchsatz exponentiell an (Bild 9).

Die Beeinflussung der Kostenstruktur durch den Kapazitätsausnutzungsgrad und vorgegebenen Mühlendurchsatz zeigen die Bilder 10 und 11. In jedem Fall sind die Grundmaterialkosten an den Herstellungskosten am stärksten beteiligt. Der Anteil der Abschreibungs- und Instandhaltungskosten steigt mit sinkendem Kapazitätsausnutzungsgrad und verringertem Mühlendurchsatz stark an, so daß sie unter ungünstigen Bedingungen sogar die Lohn- und Energiekosten übertreffen können. Die Ursache wurde bereits oben diskutiert.

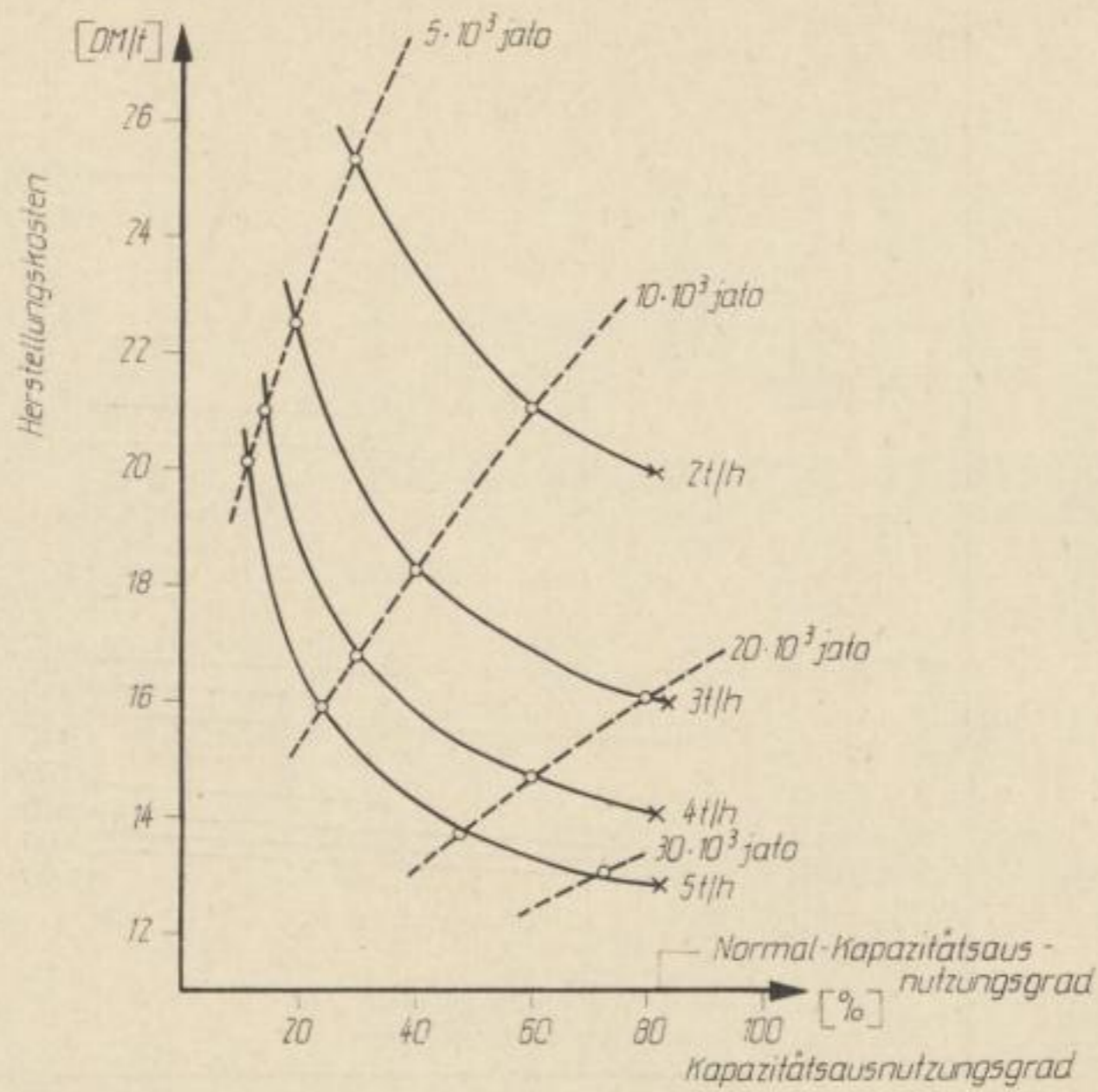


Bild 8. Herstellungskosten für 1 t aktivierten Kiesabbrand in Abhängigkeit vom Kapazitätsausnutzungsgrad

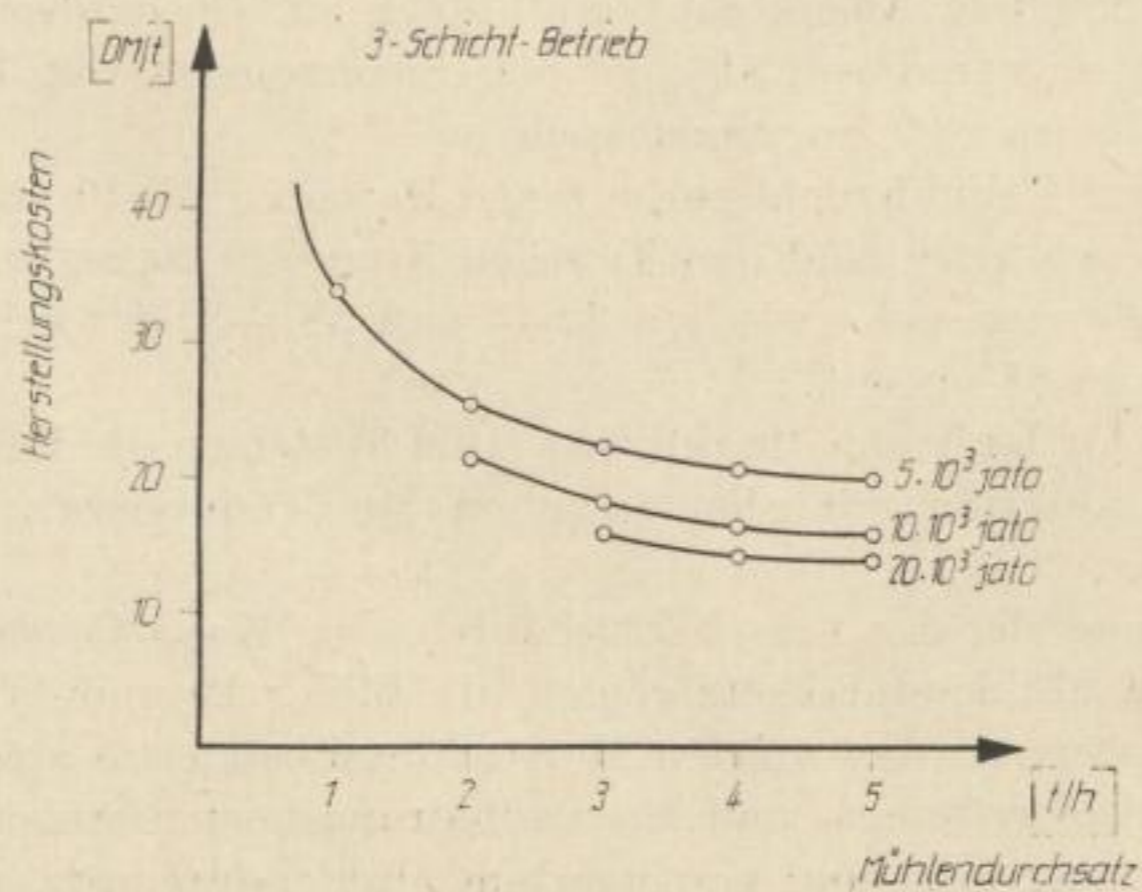


Bild 9. Herstellungskosten für 1 t aktivierten Kiesabbrand in Abhängigkeit vom Mühlendurchsatz

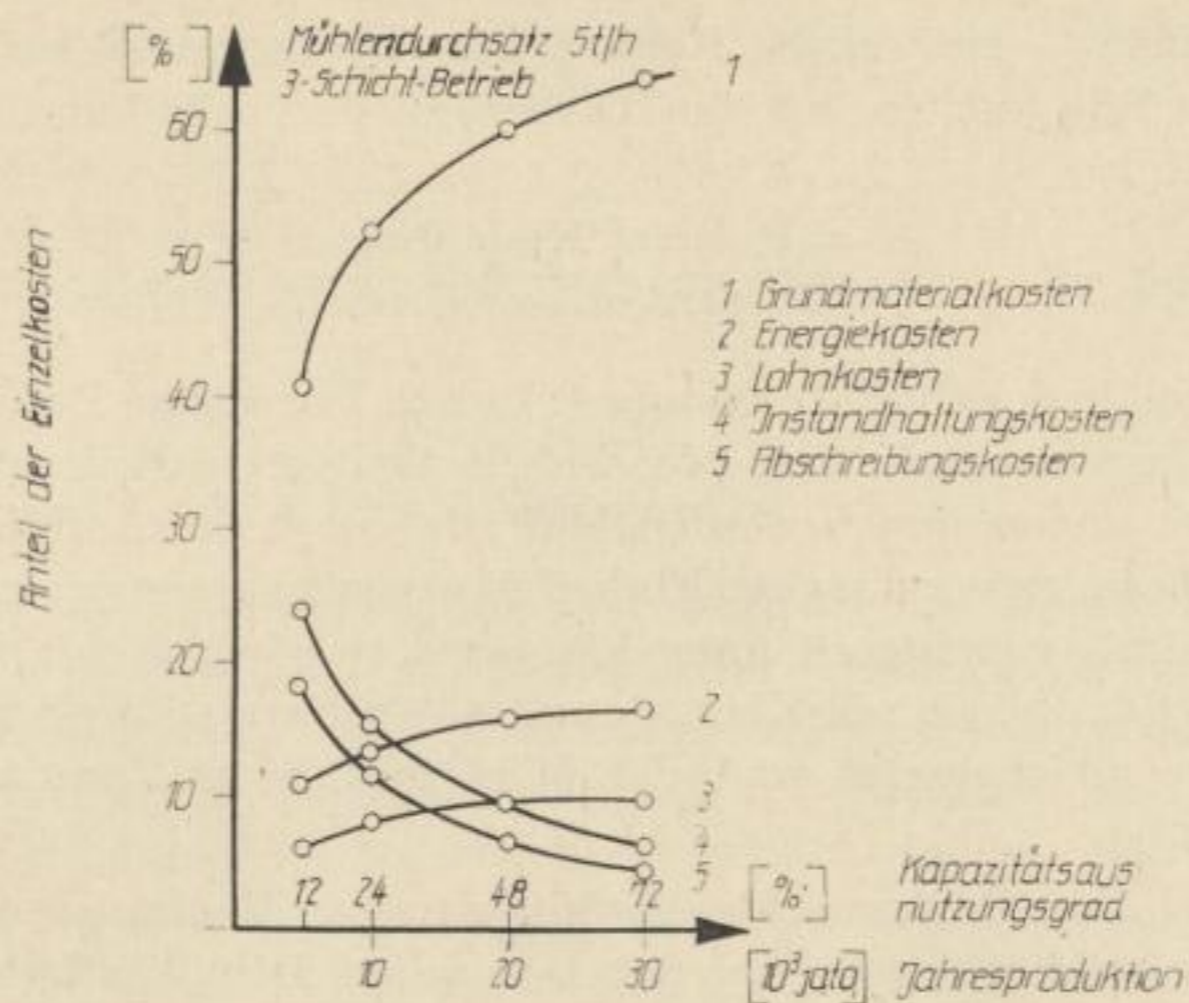


Bild 10. Kostenstruktur in Abhängigkeit vom Kapazitätsausnutzungsgrad

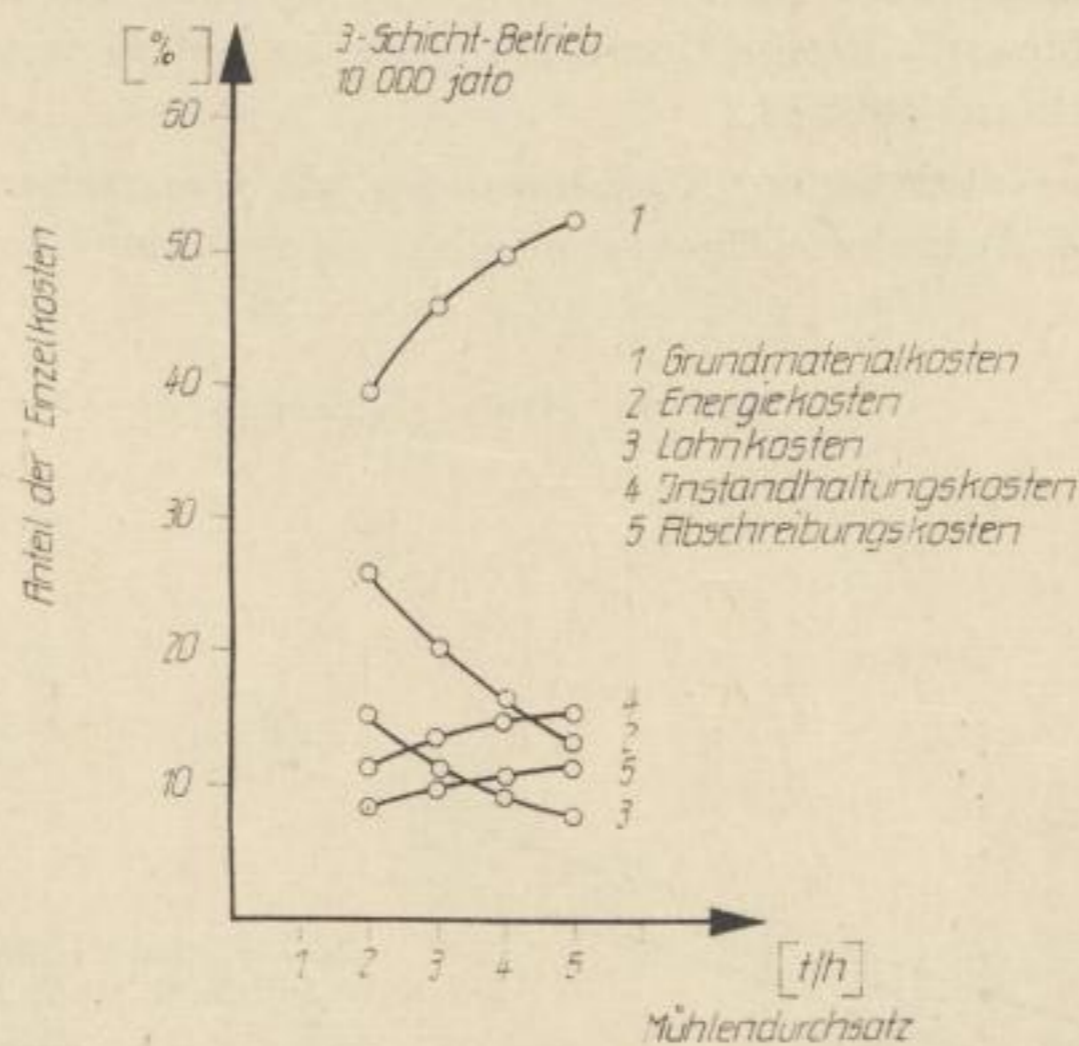


Bild 11. Kostenstruktur in Abhängigkeit vom Mühlendurchsatz

Wirtschaftlichkeitsanalyse

Aktivierter Kiesabbrand läßt sich infolge seiner geringen Korngröße in üblichen Hordenreinigern nicht unmittelbar als Gasreinigungsmasse einsetzen. Es bedarf hierzu des Zusatzes von gewissen Auflockerungsmitteln (Verschnitt) und Wasser, um eine Griffigkeit des Gutes zu erzielen. Die Zumischung kann mit einfachen Mitteln und billigen industriellen Rückständen realisiert werden, bedeutet aber —

wenn auch geringe — zusätzliche Kosten. Die Art des Auflockerungsmittels liegt noch nicht endgültig fest, so daß eine diesbezügliche Vorkalkulation nicht möglich ist. Das Verhältnis

$$\frac{\text{aktivierter Kiesabbrand}}{\text{Zusatzstoff} + \text{Wasser}}$$

dürfte sich jedoch in der Größenordnung 4:1 bis 2:1 bewegen. Damit erhöht sich die Ausbeute an Gasreinigungsmasse pro Einheit aktivierten Kiesabbrands. Es kann somit begründet angenommen werden, daß die durch die Auflockerung des aktivierten Kiesabbrandes verursachte Einheitskostenerhöhung im ungünstigsten Fall durch die erzielte Ausbeuteerhöhung kompensiert wird. Somit können die Herstellungskosten des aktivierten Kiesabbrandes den Herstellungskosten für die Gasreinigungsmasse gleichgesetzt und der Wirtschaftlichkeitsermittlung zugrundegelegt werden.

Bedingt durch den Rückgang des Aufkommens an Raseneisenerzen und Lautamasse wird der zukünftige Bedarf der Deutschen Demokratischen Republik an Gasreinigungsmasse auf 20 bis 30000 t/a geschätzt. Der Absatz der bei einem mittleren Kapazitätsnutzungsgrad — unabhängig vom Mühlendurchsatz — hergestellten Gasreinigungsmasse dürfte damit gesichert sein. Die in der Anlage vorhandene Reserve für evtl. Produktionsausweitung ist abhängig vom Mühlendurchsatz und ergibt sich aus Bild 12.

Die Qualität des aktivierten Kiesabbrandes als Gasreinigungsmasse ist hinsichtlich seiner H_2S -Aufnahmefähigkeit mindestens der einer Lautamasse gleichzu-

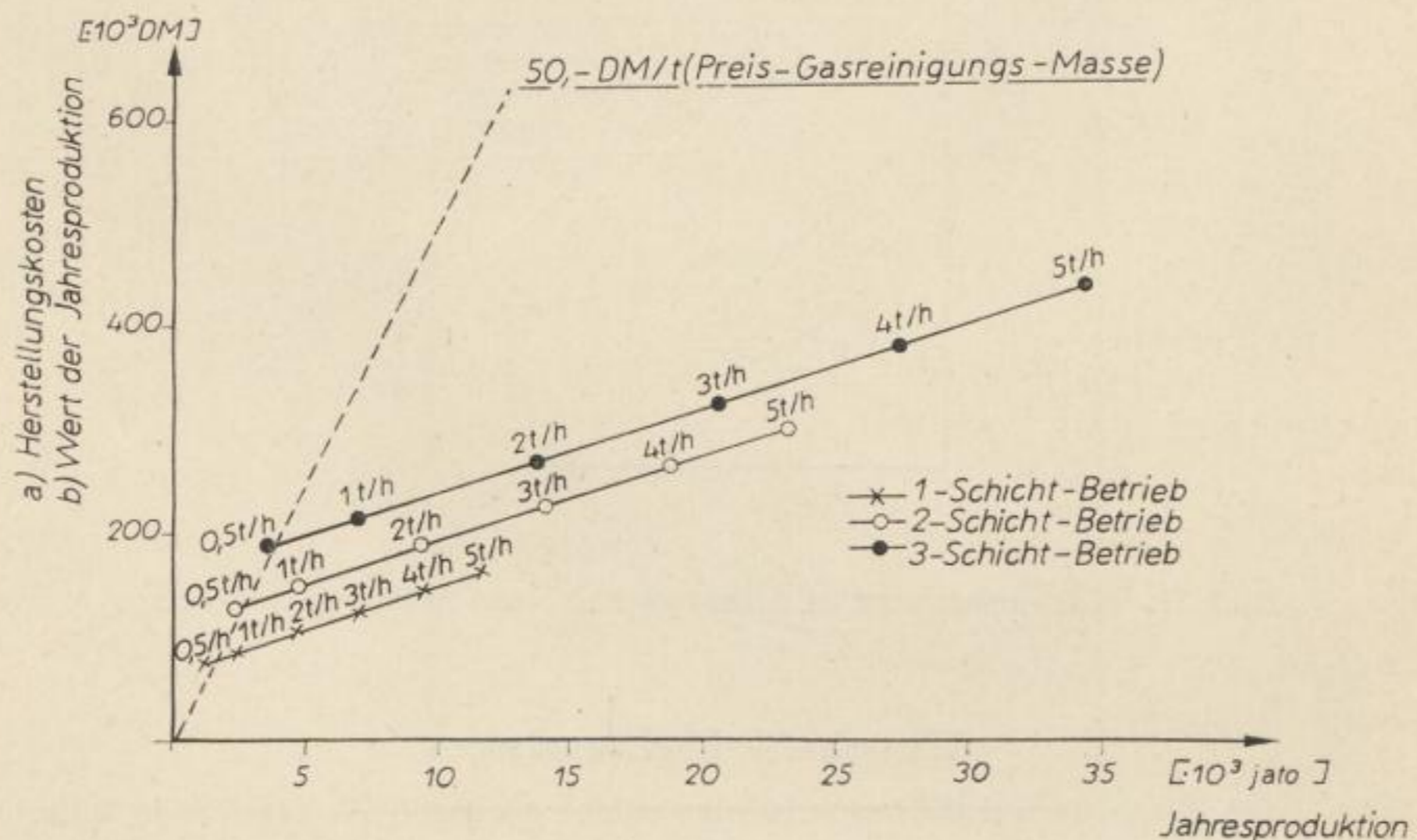


Bild 12. Herstellungskosten und Wert der Jahresproduktion

- Herstellungskosten für 1- bis 3-Schicht-Betrieb
- Wert der Jahresproduktion für 1- bis 3-Schicht-Betrieb, bezogen auf $50,-$ DM/t Gasreinigungsmasse

setzen [9]. Für den Verkaufspreis soll deshalb der durchschnittliche Marktpreis einer Gasreinigungsmasse (Preis abhängig vom Eisengehalt) mit 50,— DM/t als Orientierungsgrundlage dienen.

Die Wirtschaftlichkeitsanalyse in vorliegendem Fall beschränkt sich auf die Ermittlung der Rentabilitätspunkte, des Bruttogewinns und der kürzesten Amortisationszeit.

Rentabilitätspunkte

Zur Ermittlung der Rentabilitätspunkte werden die Herstellungskosten für Gasreinigungsmasse auf der Basis aktivierter Kiesabbrand in Abhängigkeit von der Jahresproduktion bei variiertem Schichtbetrieb und Mühlendurchsatz in Bild 12 aufgezeichnet, wobei die Ergebnisse der Tabelle 4 Verwendung finden.

Bild 12 enthält zusätzlich eine gestrichelte Gerade, die den Wert der Masse in Abhängigkeit von der Jahresproduktion abzulesen gestattet (Grundlage: Preis einer Lautamasse 50,— DM/t). Die Rentabilitätspunkte für fortlaufende Produktion ergeben sich aus den Schnittpunkten der Geraden. Es zeigt sich, daß für den 3-Schicht-Betrieb Mühlendurchsätze bis minimal 0,6 t/h, für den 1-Schicht-Betrieb bis minimal 0,7 t/h rentabel sind. Ein 3-Schicht-Betrieb ermöglicht somit je nach — durch optimale Aktivierungszeit bedingten — Mühlendurchsatz eine wirtschaftliche Produktion von 3600 bis 34000 t/a. Ein 2-Schicht-Betrieb unter gleicher Bedingung gestattet eine rentable Produktion von 1500 bis 11600 t/a.

Auf die Wiedergabe der Rentabilitätspunkte bei zeitweisem Betrieb wurde verzichtet, da die Verhältnisse sich nicht wesentlich unterscheiden.

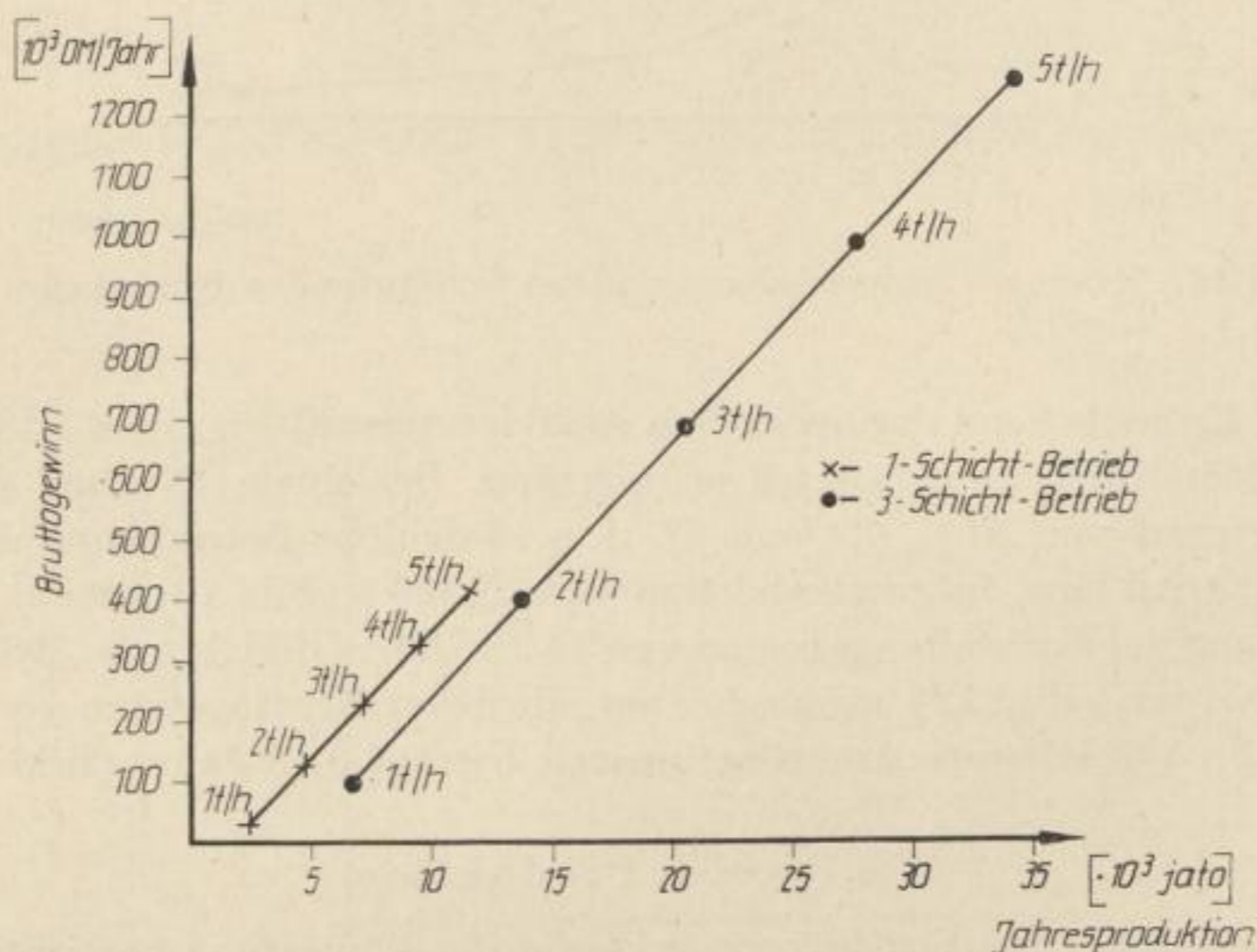


Bild 13. Bruttogewinn in Abhängigkeit von der Jahresproduktion, dem Mühlendurchsatz und der Wahl des Schichtbetriebes bei fortlaufender Produktion

Bruttogewinn und kürzeste Amortisationszeit

Fortlaufende Produktion

Aus der Differenz zwischen Verkaufspreis (Wert) und Herstellungskosten der Jahresproduktion ergibt sich der Bruttogewinn (im Sinne des volkswirtschaftlichen Mehrproduktes). Den Bruttogewinn für eine durch Mühlendurchsatz und Wahl des Schichtbetriebes bedingte Jahresproduktion zeigt Bild 13.

Die kürzeste Amortisationszeit A wird nach dem Ansatz

$$\frac{\text{Anlagenneuwert}}{\text{Bruttogewinn} + \text{Abschreibungen}} = A$$

abgeschätzt und in Abhängigkeit von der Jahresproduktion, dem Schichtbetrieb und dem Mühlendurchsatz dargestellt (Bild 14).

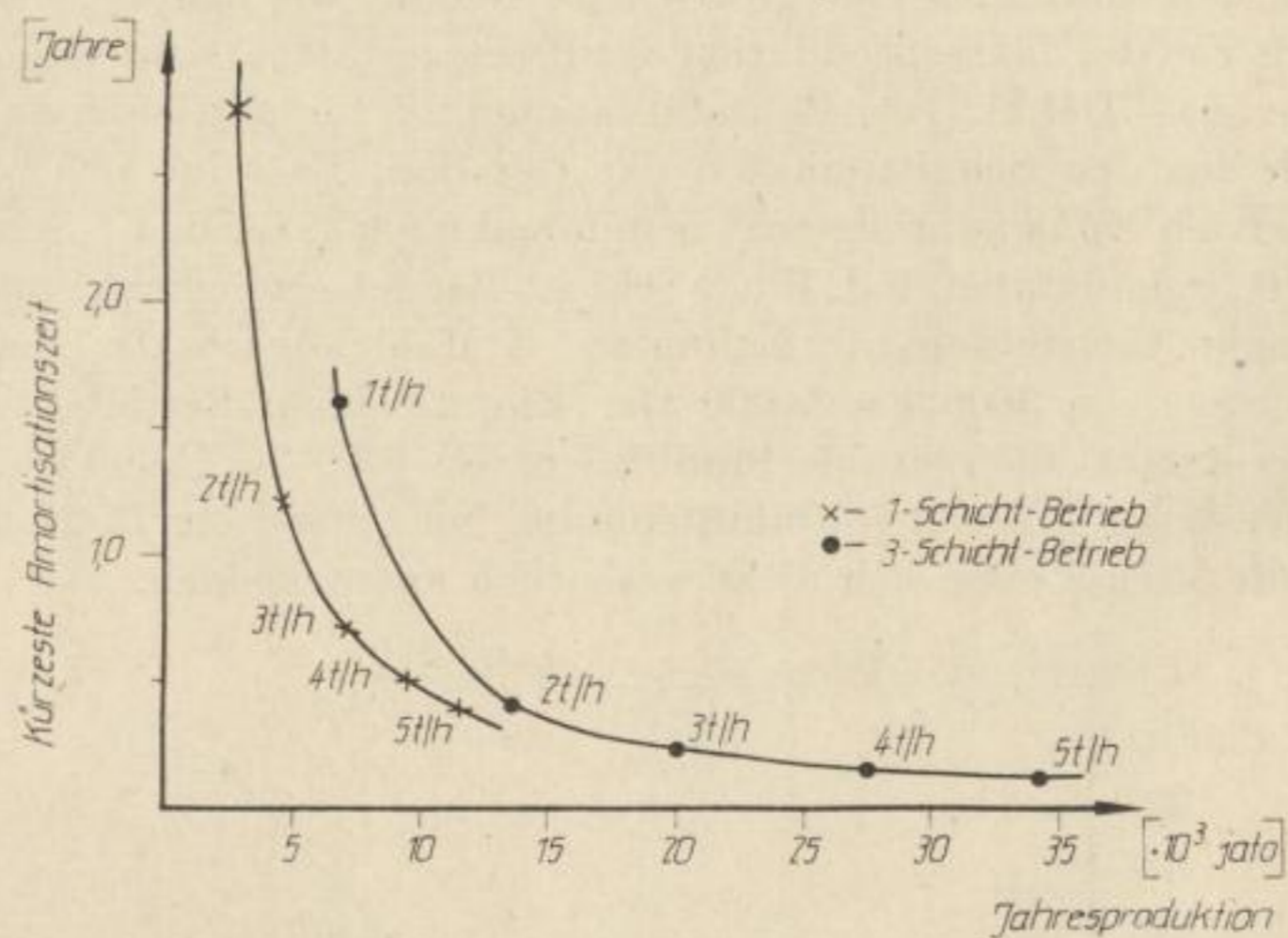


Bild 14. Kürzeste Amortisationszeit bei fortlaufender Produktion

Beispiel: Entsprechend der optimalen Aktivierungszeit für einen Kiesabbrand A sei ein Mühlendurchsatz von 4 t/h erforderlich. Bei einem (Normal-)Kapazitätsausnutzungsgrad von 81% (Tabelle 3), d. h. 3-Schicht-Betrieb und fortlaufende Produktion, wird eine Jahresproduktion von 27360 t (Bild 12) erzielt. Unter Berücksichtigung der Herstellungskosten von 14,10 DM/t (Bild 3) bzw. 390000,— DM/Jahresproduktion (Bild 12) ergibt sich ein jährlicher Bruttogewinn von 978000,— DM (Bild 13). Die kürzeste Amortisationszeit beträgt 0,15 Jahre (Bild 14).

Zeitweise Produktion

Die Entwicklung des Bruttogewinns sowie die kürzeste Amortisationszeit für eine durch Planaufgabe bedingte Jahresproduktion von beispielsweise 10⁴ t/a (3-Schicht-Betrieb) in Abhängigkeit vom Mühlendurchsatz zeigen die Bilder 15

und 16. Für andere Planauflagen, Mühlendurchsätze und Schichtbetriebe können diese Daten aus den Werten der Bilder 7 und 8 berechnet werden.

Beispiel: Entsprechend der optimalen Aktivierungszeit für reinen Kiesabbrand B sei ein Mühlendurchsatz von 2 t/h erforderlich. Eine Planauflage von 10000 t/a soll im 3-Schicht-Betrieb produziert werden. Der Kapazitätsausnutzungsgrad ergibt sich damit zu 60% (Tabelle 5). Bei 210000,— DM Herstellungskosten (Bild 7), entsprechend 21,06 DM/t (Bild 8), beläuft sich der jährliche Bruttogewinn auf 290000,— DM (Bild 15). Die kürzeste Amortisationszeit beträgt 0,52 Jahre (Bild 16).

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die mechanische Aktivierung von Kiesabbränden sich durch niedrige Verfahrens- und Anlagekosten auszeichnet. Die Herstellung von Gasreinigungsmasse nach diesem Verfahren bringt — bedingt durch den hohen Produktionspreis — einen erheblichen Bruttogewinn bei kurzer Amortisationszeit.

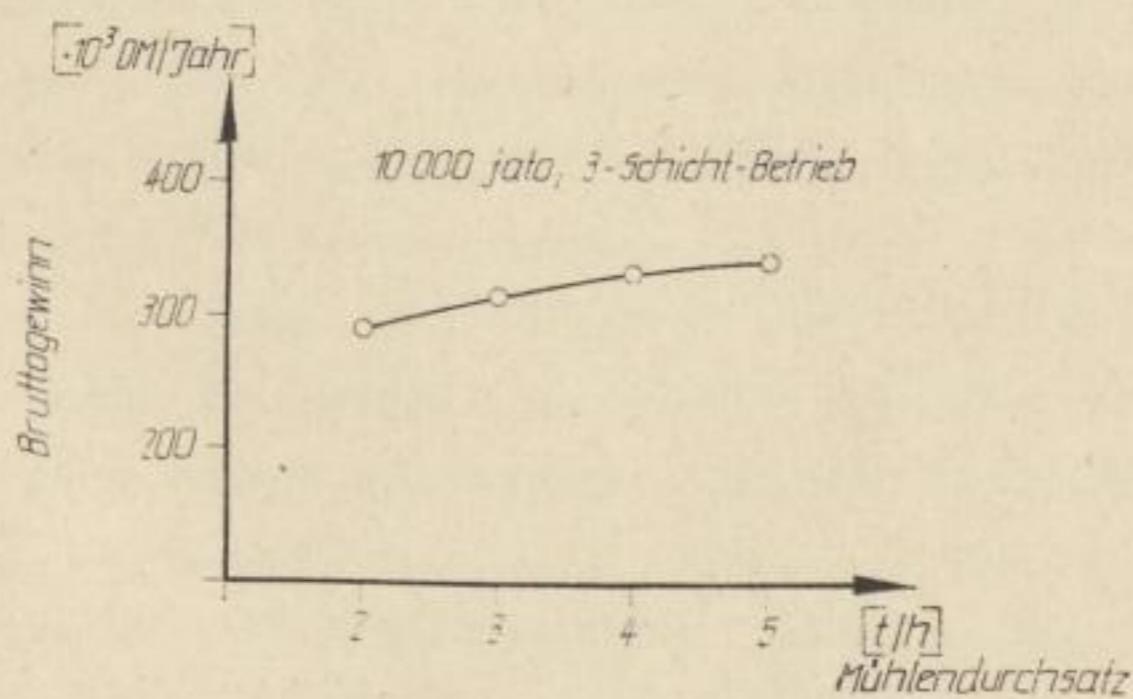


Bild 15. Bruttogewinn in Abhängigkeit vom Mühlendurchsatz bei zeitweiser Produktion

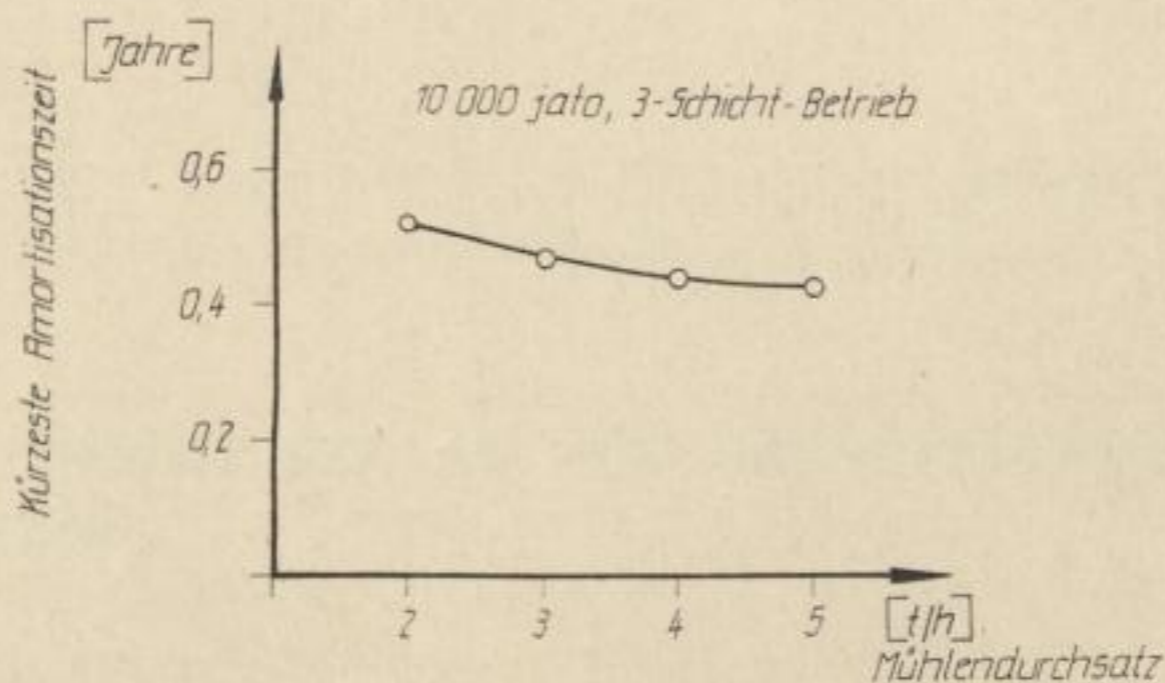


Bild 16. Kürzeste Amortisationszeit bei zeitweiser Produktion

LITERATUR

- [1] SCHRADER, R., PETZOLD, D.: D. P. (DDR) 21712 angem. 20. 10. 1958 ausgeg. 10. 8. 1961 und Anmeldeschrift (DBR) Sch 25269 IVc/26d.
- [2] SCHRADER, R.: Chem. Techn. 11 (1959) S. 157.
- [3] KÖLBEL, H., SCHULZE, J.: Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie. Springer Verlag 1960.
- [4] JUDINITSCH, ..: Aufbereitung der Eisen- und Manganerze. Moskau 1955.
- [5] PLAKSIN, ..: Technologische Ausrüstung von Aufbereitungsanlagen. Moskau 1955.
- [6] Schriftenreihe „Deutsche Finanzwirtschaft“ Heft 7, Berlin 1951.
- [7] BAUMAN, H. C.: Ind. Eng. Chem. **50** (1958) 65 A.
- [8] SCHRADER, R., HENNEK, H., SEIFERT, S., PETZOLD, D.: Freib. Forsch.-H. A 292 (1964) S. 57.
- [9] SCHRADER, R., REINHARDT, K., und Mitarbeiter: Freib. Forsch.-H. A 292 (1964) S. 91.

Im gleichen Verlag erscheint:

Taschenbuch des Chemietechnologen

Von einem Autorenkollektiv

721 Seiten mit 186 Bildern und 93 Tabellen – Format 14,7 × 21,5 cm
Plasteinband 48,— DM

Ziel dieses Buches ist es, den mit der Verbreitung von Investitionen betrauten Ingenieuren, Naturwissenschaftlern und Ökonomen ein rationelles Arbeitsmittel zu sein. Es faßt allgemeingültige Grundlagen technologischen Denkens zusammen, gibt Hinweise auf Informationsquellen und erübrigt zeitraubende Such- und Nachschlagearbeiten. Die 18 Abschnitte des Taschenbuches bringen in straffer, tabellenartiger Anordnung Wissen aus folgenden Gebieten: Verfahrenstechnik – Chemie – Physikalische Chemie – Meß- und Regelungstechnik – Mathematik – Wirtschaftlichkeitsberechnung – Gesundheits- und Arbeitsschutz – Fachliteratur – Fremdsprachen.

Bitte richten Sie Ihre Bestellung an Ihre Buchhandlung.

Auch der Verlag nimmt Ihre Bestellung gern entgegen.

**VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE
LEIPZIG**

Im gleichen Verlag erscheint:

Technologie der Gaserzeugung

Von einem Autorenkollektiv

Herausgegeben von Dr. J. Schmidt

Band I: Entgasung und Verkokung von Stein- und Braunkohlen

1. Auflage

Nach Ausführungen über die Entwicklung der Gas- und Kokereitechnik, über Entstehung, Vorkommen, Zusammensetzung und Eigenschaften der Stein- und Braunkohlen werden technologische Vorgänge bei der Kohlevorbereitung, Entgasung und Verkokung von Steinkohlen, Gas- und Kokserzeugungsöfen, Koksaufbereitung, Steinkohlen- und Braunkohlenschwelung, Braunkohlenverkokung und Berechnungsgrundlagen für die Hochtemperaturentgasungstechnik von Steinkohlen behandelt.

Das Werk ist als Fachschullehrbuch vorgesehen, es ist geeignet für Studenten und Dozenten, Mitarbeiter entsprechender wissenschaftlicher Einrichtungen, Ingenieure, Techniker, Wirtschaftler und Meister der Energieversorgungsbetriebe und der Industriebetriebe mit Gasanwendung.

Bitte richten Sie Ihre Bestellung an Ihre Buchhandlung.

Auch der Verlag nimmt Ihre Bestellung gern entgegen.

**VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE
LEIPZIG**

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

A 203 Chemische Kohleveredlung

Format 17 × 24 cm — 46 Seiten — 10 Bilder — 14 Tabellen — 5,— DM

LISSNER/GÖBEL: Versuche zur Bestimmung des Salzgehaltes in Feuerungsgasen — LISSNER/GÖBEL: Zur Bestimmung der Alkalien in Brennstoffen mittels Flammenphotometrie

A 204 Brikettierung — Technische Brennstoffverwertung

Format 17 × 24 cm — 123 Seiten — 56 Bilder — 28 Tabellen — 12,50 DM

KADNER/FISCHER: Elementarzusammensetzung und anorganische Bestandteile der Torfe — RAMMLER/KNOPFE: Laboratoriumsversuche zur Brikettierung einer gewaschenen bulgarischen Hartbraunkohle mit Sulfitablauge — RAMMLER/MÜLLER: Laboratoriumsversuche zur Brikettierung von Gemischen aus Trockenbraunkohle und BHT-Koksgrus (Mischbrikettierung V) — KUBASCH/SCHMIDT: Untersuchung des Schrägkammer-Siebwindichters im Naßdienst der Brikettfabrik Kausche — PETROLL: Beitrag zur Auswahl und Auslegung von Zyklonabscheidern.

Bitte richten Sie Ihre Bestellung an Ihre Buchhandlung.

Auch der Verlag nimmt Ihre Bestellung gern entgegen.

**VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE
LEIPZIG**

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

A 213 Technische Brennstoffverwertung

Arbeiten des Versuchsgaswerkes Leipzig beim Instiut für Energetik auf dem Gebiete der Koks- und Gaserzeugung

Format 17 × 24 cm — 104 Seiten — 43 Bilder — 23 Tabellen — 14,— DM

SCHMIDT: Arbeiten des Versuchsgaswerkes Leipzig beim Institut für Energetik auf dem Gebiete der Koks- und Gaserzeugung — PUSTAL: Eignung verschiedener Steinkohlen zur Kokserzeugung — SCHMIDT/TELLING: Beitrag zur Methodik der Untersuchungsverfahren für Steinkohlen.

A 215 Brennstofftechnische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik

Kolloquium „Heizöle“ am 8. und 9. Dezember 1960 in Markkleeberg

Format 17 × 24 cm — 166 Seiten — 80 Bilder — 33 Tabellen — 20,— DM

KERSTEN/WISSELINCK: Die Standardisierung von Heizölen in der DDR — DONNDORF: Korrosionen bei der Verbrennung vanadiumhaltiger Heizöle — KOPPE: Ökonomische Fragen zum Einsatz von Heizöl — BEHNE: Einige Ergebnisse bei der Verbrennung von Heizölen in Gasturbinenbrennkammern — SCHIEFERDECKER/SEIDEL: Erprobungen und Verbesserungen an Drehzerstäuberbrennern — KLUGE: Lagerung und Transport von Heizölen unter dem Gesichtspunkt des Umschlages — PERTERMANN: Probleme der Einlagerung von Mineralölen in Betontanks — WIEDEMANN: Moderne Vorstellungen über ein Typenprojekt der Heizölversorgungsanlagen — BIRTHLER: Wirtschaftliche Möglichkeiten zur Erzeugung von schwefelarmen Heizölen mit Hilfe von Hydrokrackung — NAESCHKE: Verbrennung von Varga-Rückständen im Kraftwerk Böhlen — ECKARDT/KEIL/SCHOLZE: Heizölzusätze zur Verhinderung der Sedimentation und zur Erhöhung der Verbrennungsgeschwindigkeit — HILDEBRANDT: Entwicklungsarbeiten am rücklaufregelbaren Öldruckbrenner — ECKARDT/KEIL/RAST: Methoden zur Bestimmung von Spurenelementen in Erdöl und seinen Produkten.

Bitte richten Sie Ihre Bestellung an Ihre Buchhandlung.

Auch der Verlag nimmt Ihre Bestellung gern entgegen.

**VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE
LEIPZIG**