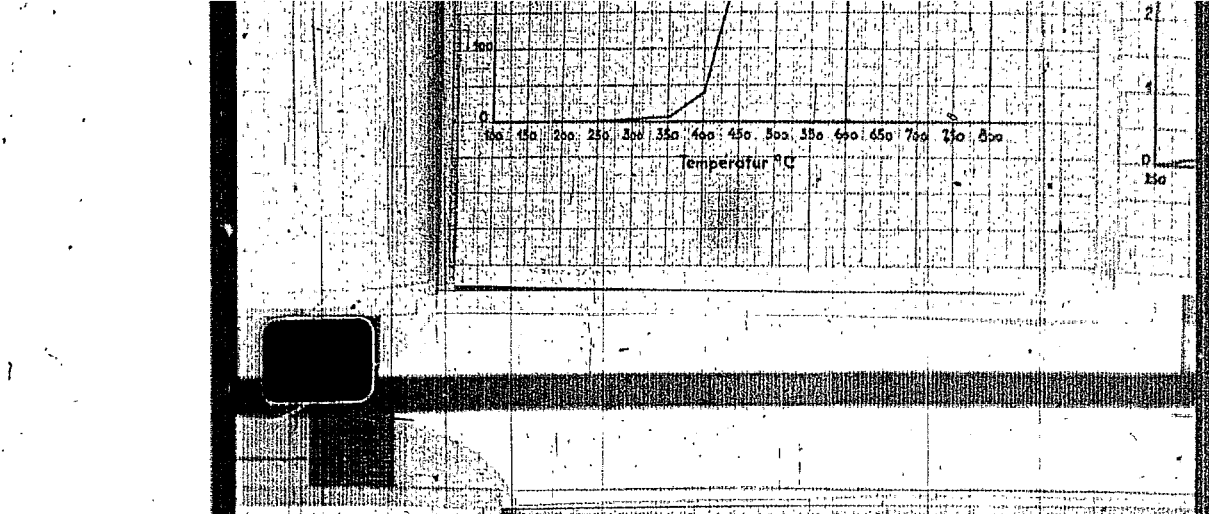
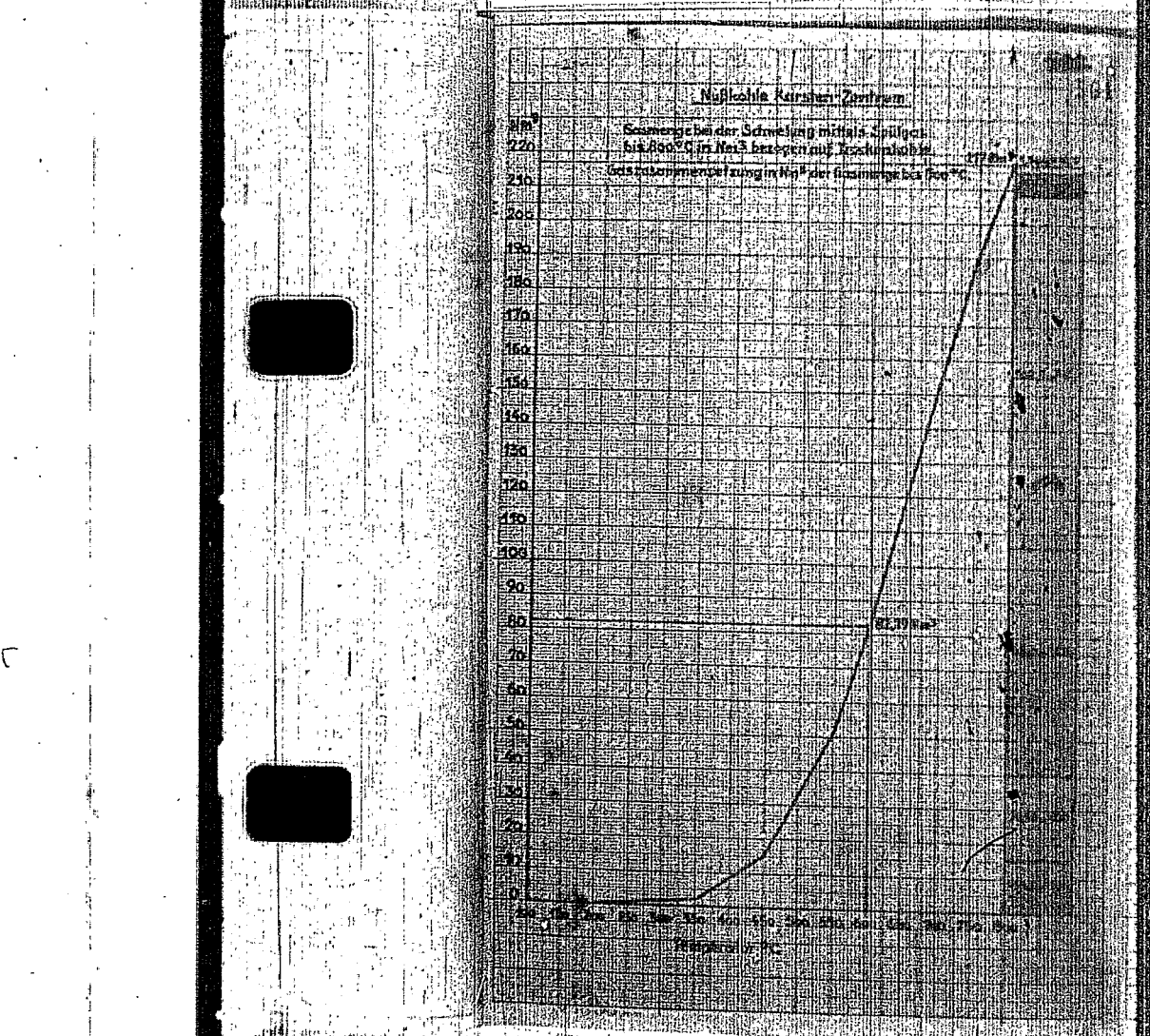
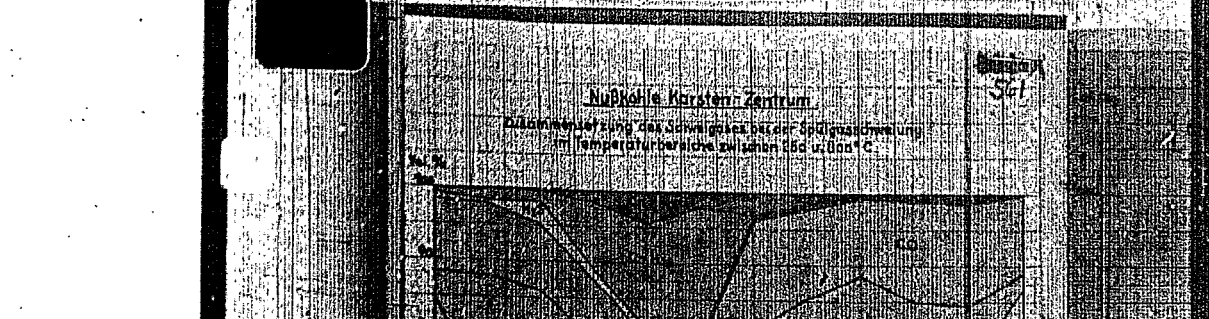
Temperatur °C
Anlage 1

Temperatur °C


Temperatur °C


Nußkohle Karsten-Zentrum
Gasmenge bei der Schwelung mittels Spülgas bis 800 °C in Nm3 bezogen auf Trockenkohle
Gaszusammensetzung in Nm³ der Gasmenge bis 700 °C
Nm³
Temperatur °C


Nußkohle Karsten-Zentrum
Zusammensetzung des Schwelgases bei der Spülgasschwelung im Temperaturbereiche zwischen 650 u. 800 °C
Vol. %

Nußkohle Karsten-Zentrum

Zusammensetzung des Schwelgases bei der Spülgasschwelung im Temperaturbereich zwischen 250 u. 800 °C

Vol. %

H_2

CH_4

CO_2

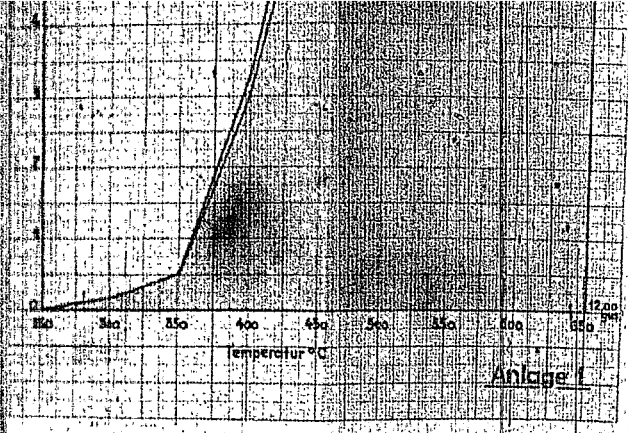
Temperatur °C

561

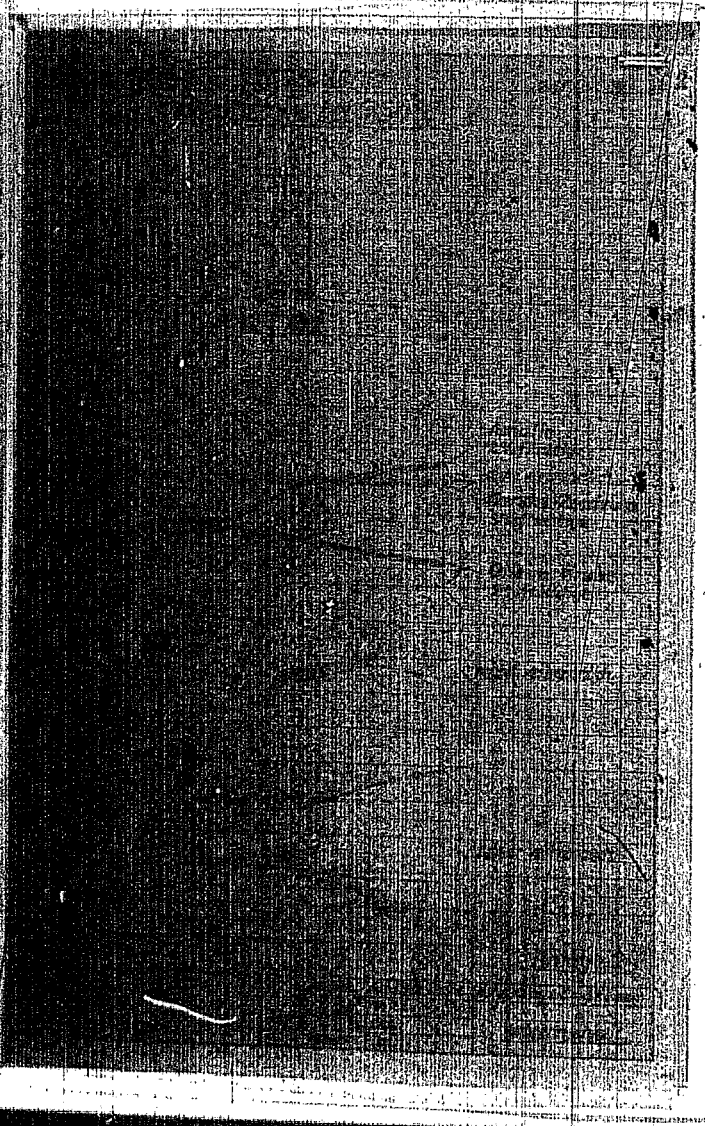
Temperatur °C

Temperatur °C

Anlage 1

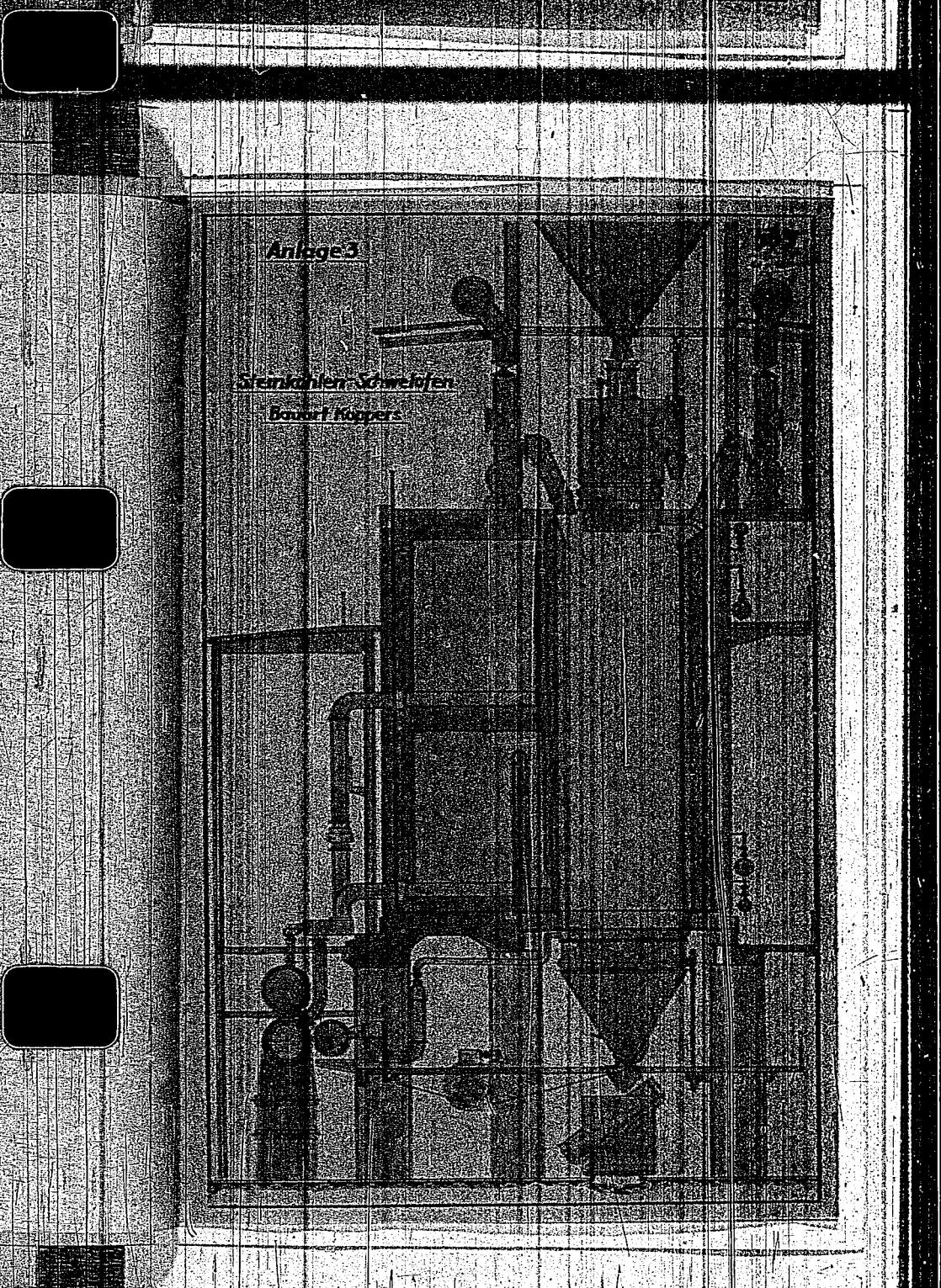


Anlage 1





Anlage 3


Anlage 3
Steinkohlen-Schwelofen
Bauart Köppers

Anlage 4

Beheizungseinrichtung des
Steinkohlen-Schwelofens
Bauart Lurgi

Verdichter
Verdichter
Verdichter
Gebläse
Gebläse
Gebläse

FIFTH PAGE

V. Documents obtained from Messrs. Friedrich Krupp A.G., Essen, Ruhr, Germany:

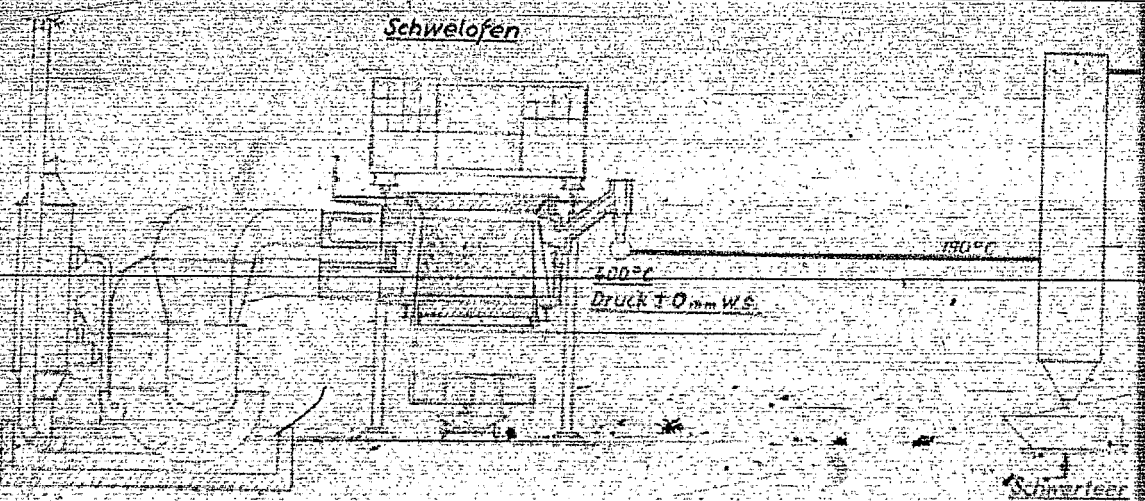
1. Lay-out drawings and flow diagrams of low temperature carbonization and Fischer-Tropsch plants of Friedrich Krupp A.G.

a. Flow sheet for Krupp Lurgi low temperature carbonization plant - Wagon Diagram.

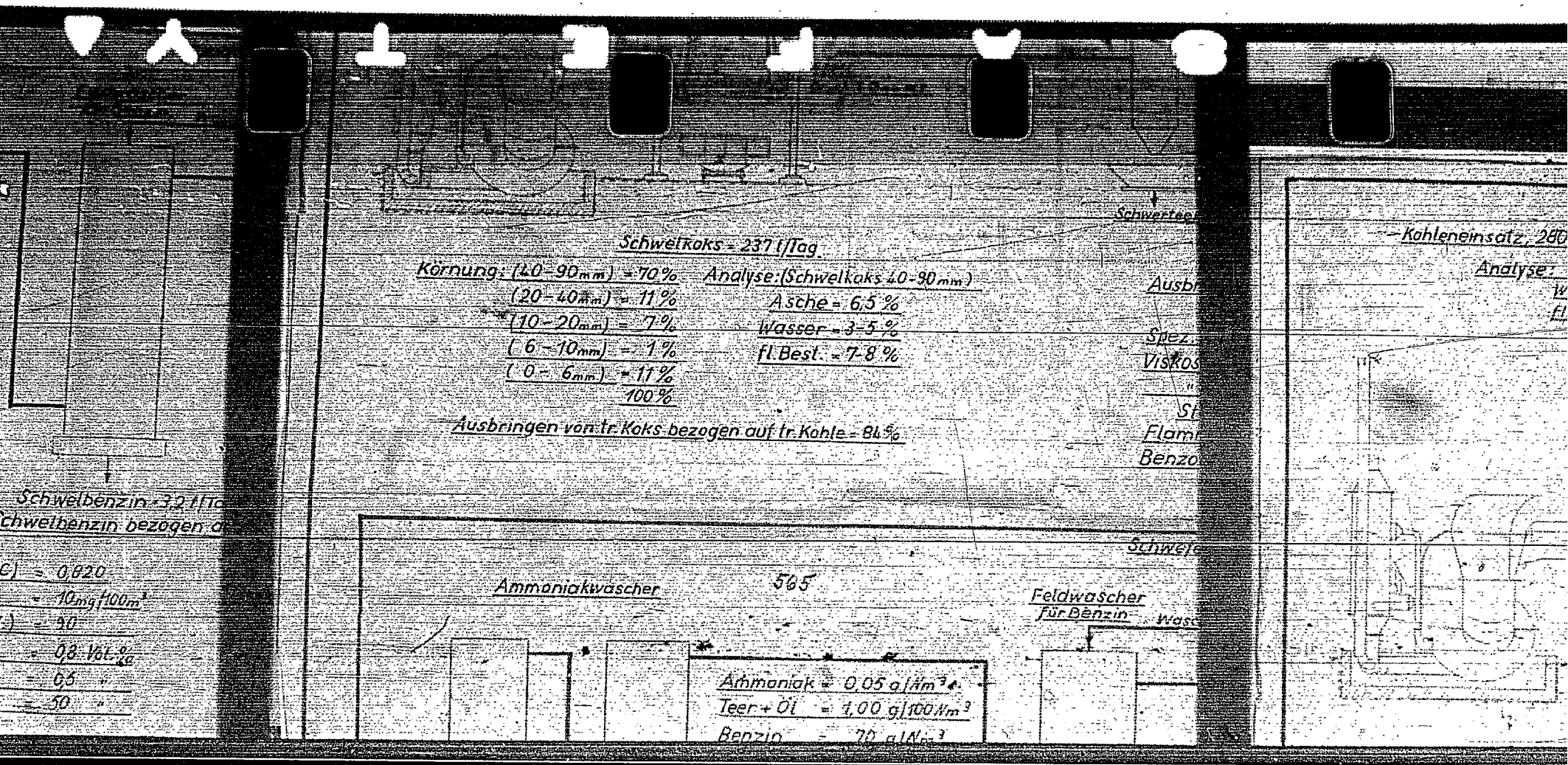
Frame Nos. 565

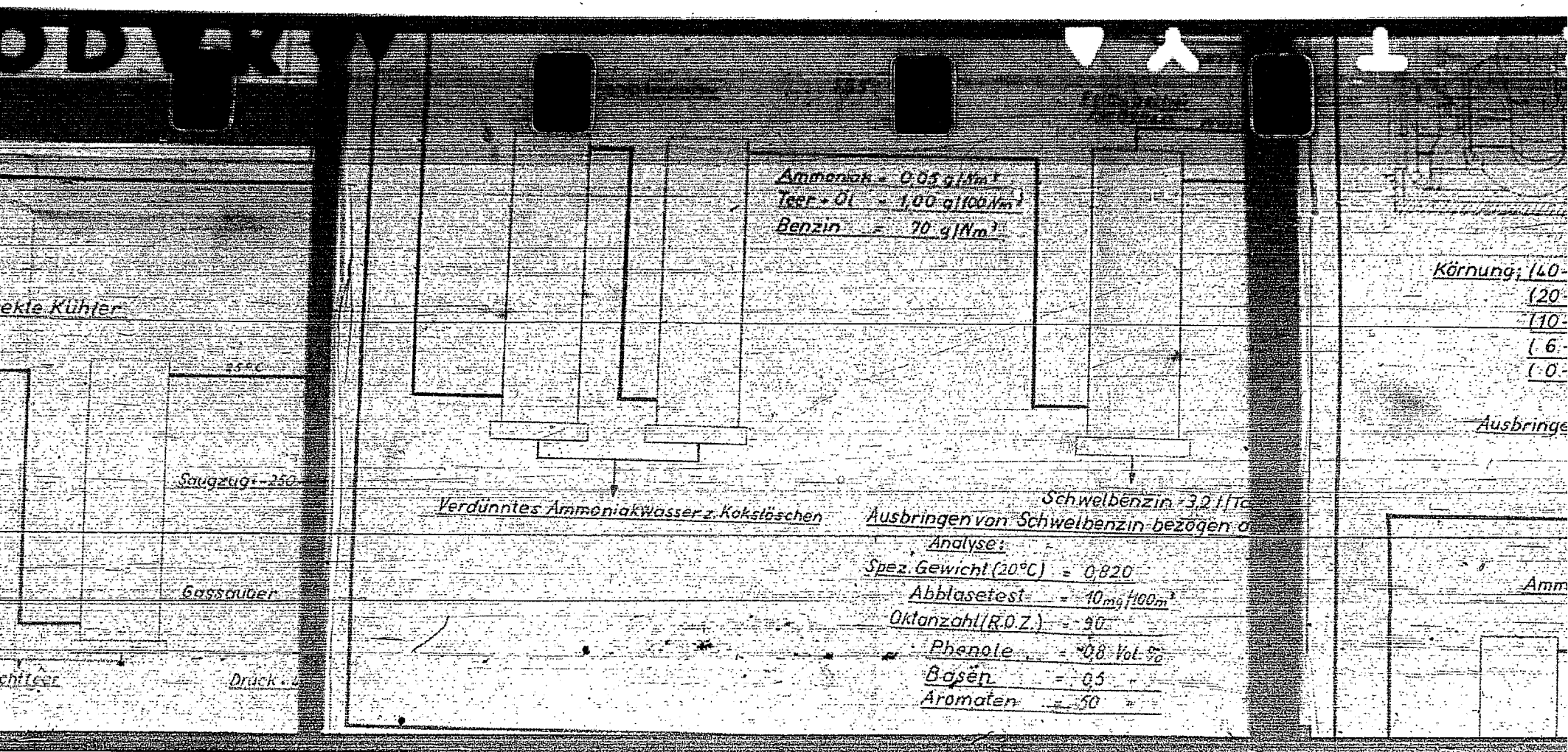
Kohleneinsatz: 280 t/Tag (bei ungestampfter Kohle)

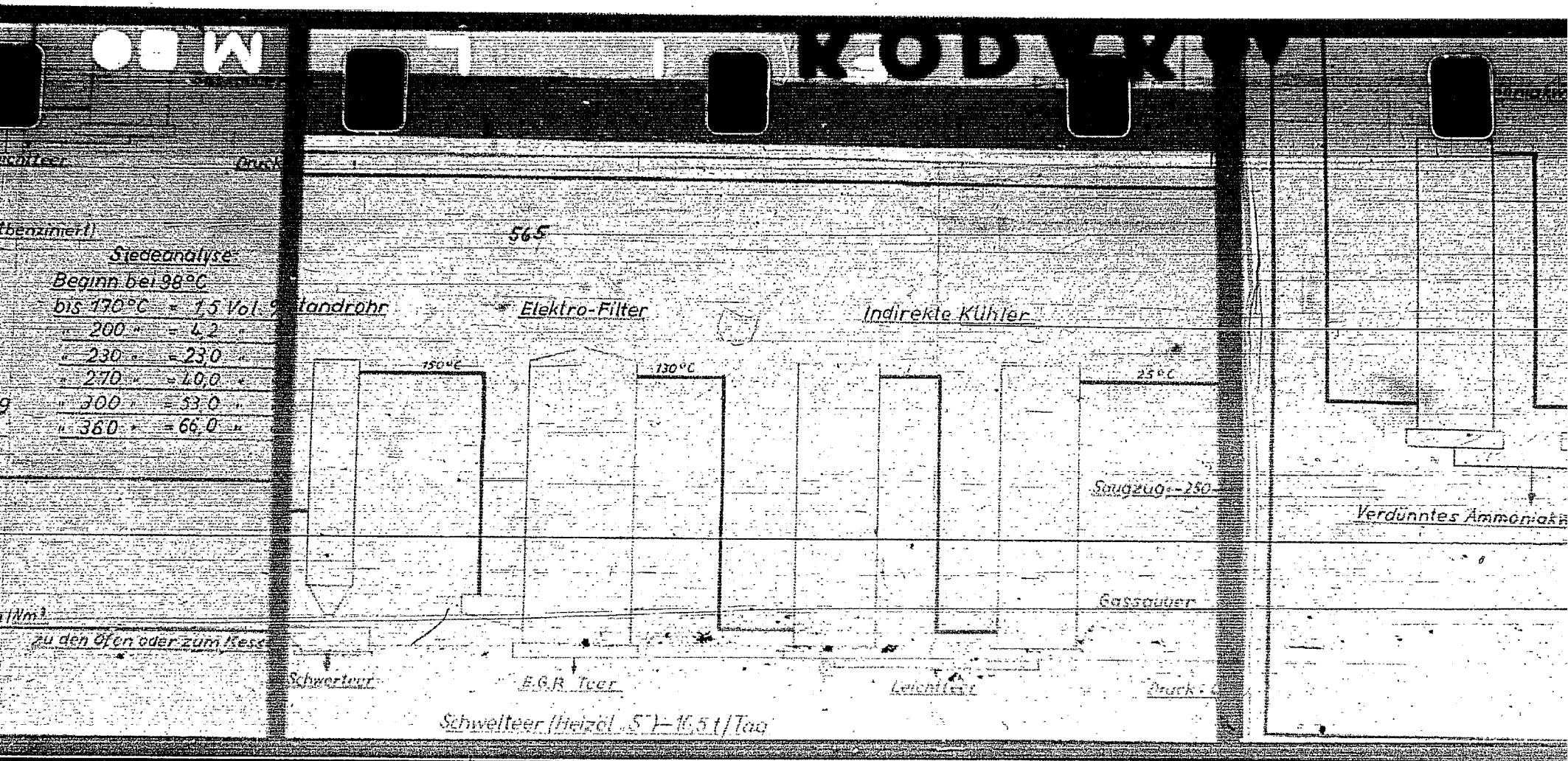
Analyse: Asche = 5,4 %
Wasser = 8,0 %
Fl. Best. = 30,0 %



Schwelkoks = 237 t/Tag


Schwelkoks = 237 t/Tag
Körnung: (40–90 mm) = 70 %
(20–40 mm) = 11 %
(10–20 mm) = 7 %
(6–10 mm) = 1 %
(0– 6 mm) = 11 %
100 %
Analyse: (Schwelkoks 40-90 mm)
Asche = 6,5 %
Wasser = 3-5 %
fl. Best. = 7-8 %
Ausbringen von tr. Koks bezogen auf tr. Kohle = 84 %
Schwerteer
Kohleneinsatz: 280
Analyse:
Ausbr
Spez.
Viskos
Fl
Benzo
Schwelbenzin = 3,2 t/To
Schwelbenzin bezogen a
C) = 0,820
= 10 mg/100 m³
) = 30
= 0,3 Vol. %
= 0,6 "
= 50 "
Ammoniakwascher
505
Ammoniak = 0,05 g/Nm³
Teer + Öl = 1,00 g/100 Nm³
Benzin = 70 g/Nm³
Feldwascher
für Benzin
Wass
Schwele


ekte Kühler
25°C
Saugzug +-250
Gassauger
chtteer
Druck
Ammoniak = 0,05 g/Nm³
Teer + Öl = 1,00 g/100 Nm³
Benzin = 70 g/Nm³
Verdünntes Ammoniakwasser z. Kokslöschen
Schwelbenzin - 3,0 l/To
Ausbringen von Schwelbenzin bezogen a
Analyse:
Spez. Gewicht (20°C) = 0,820
Abblasetest = 10 mg/100m³
Oktanzahl (R.O.Z.) = 90
Phenole = 0,8 Vol. %
Basen = 0,5 "
Aromaten = 50 "
Körnung; (40-
(20-
(10-
(6-
(0-
Ausbringe
Amm


565
Elektro-Filter
Indirekte Kühler
150°C
130°C
25°C
Saugzug -250
Verdünntes Ammoniak
Gaswäscher
Schwerteer
E.G.R. Teer
Leichtöl
Schwelteer (Heizöl S) ~ 16,5 t/Tag

Schwerteer E.G.R. Teer Leichtteer Druck

Schwelteer (Heizöl „S") 16,5 t/Tag

Ausbringen von Schwelteer bezogen auf trockene Kohle 6,4% (entbenzinisiert)

565

Analyse:

Spez. Gew. (20°C) = 1,06 — Anilinunlösliches = 0,15 Gew.%

Viskosität (20°C) = 40° E — Saure Öle = 30,0 Vol.%

„ (50°C) = 5° E — Pech = 35,0 Gew.%

Steckpunkt = 5°C — Pecherweichungs-

Flammpunkt v.T. = 96°C — punkt nach K.S. = 70°C

Benzolunlösliches = 0,7 Gew.% — Oberer Heizwert = 9250 kcal/kg

Unterer Heizwert = 8900 „ „

Siedeanalyse:

Beginn bei 98°C

bis 170°C = 1,5 Vol.%

„ 200 „ = 4,2 „

„ 230 „ = 23,0 „

„ 270 „ = 40,0 „

„ 300 „ = 53,0 „

„ 360 „ = 66,0 „

Schwefelwasserstoffe: 6 g/Nm³ Ammoniak 3 g/Nm³

565

Waschöl bestehend aus dem entbenzinierten Leichtteer

Kondensat der indirekten Kühler

Gasmenge: 24500 Nm³/Tag Benzin: 3 g/Nm³

Ausbringen von Schwelgas: 34 Nm³ je t tr. Kohle zu den Öfen oder zum Kess

Gasanalyse: CO_2 = 2,6 %

H_2S = 2,4 %

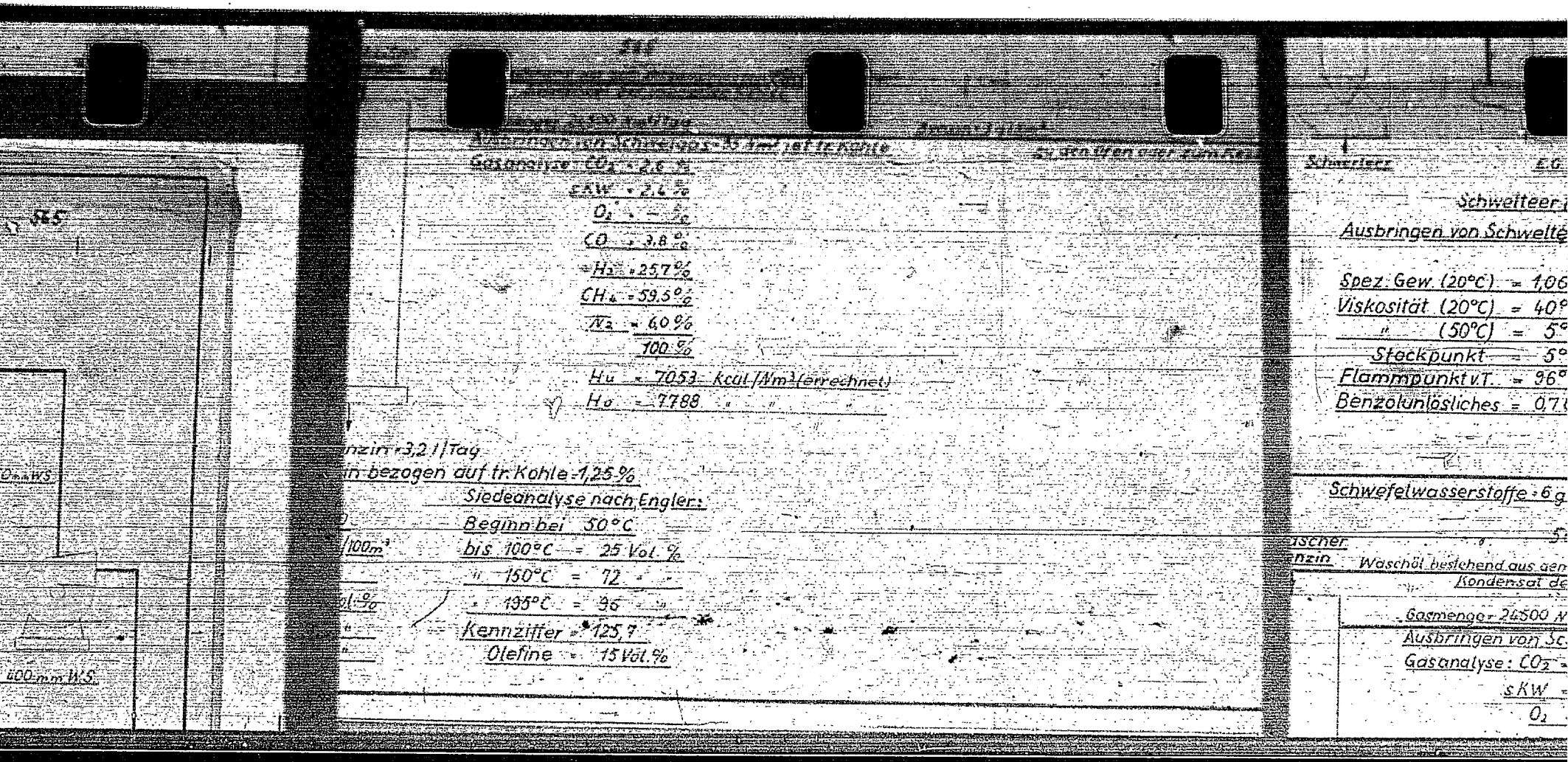
O_2 = — %

Elektro-Filter

150°C

Schwerteer E.G.R. Teer

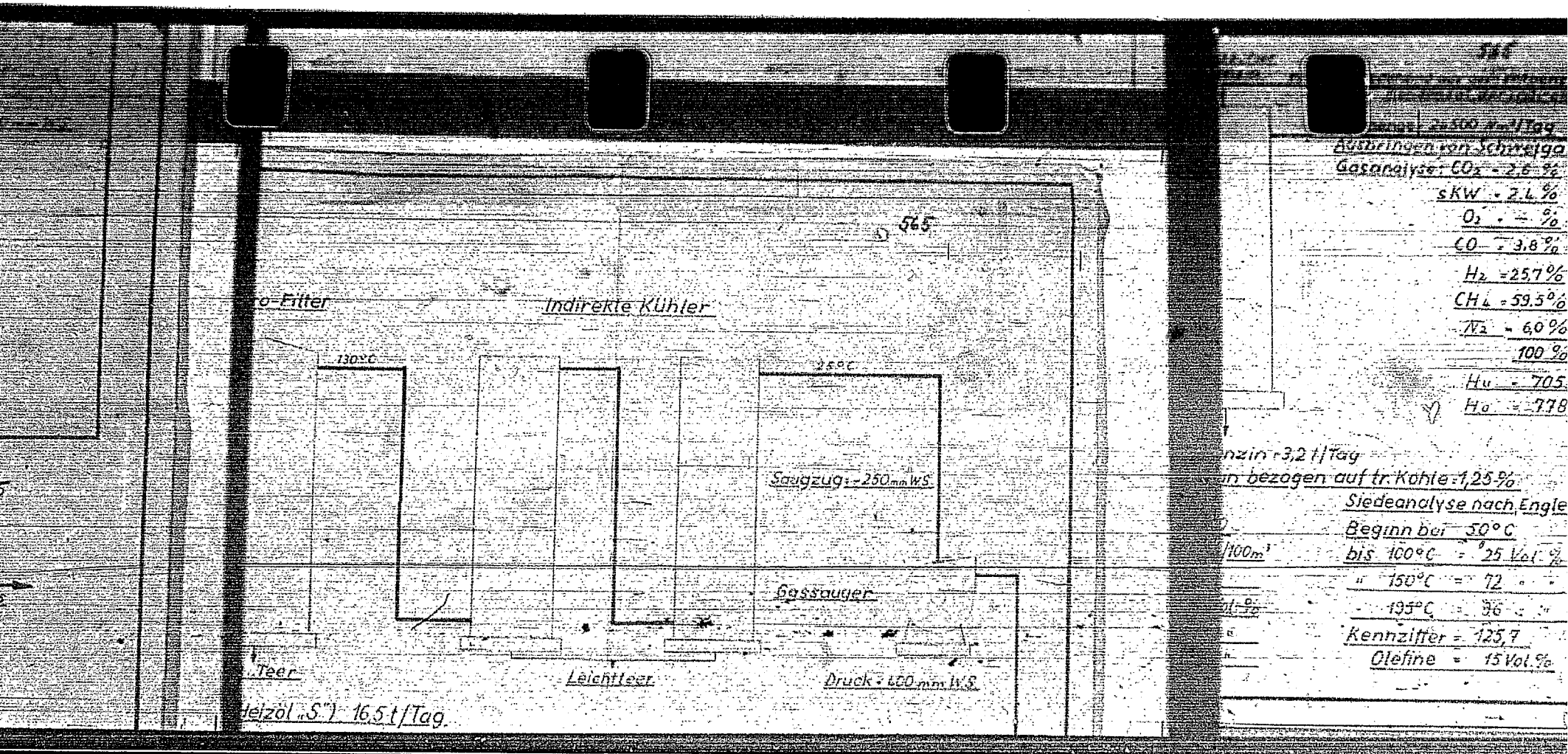
Schwelteer (Heizöl



Gasanalyse: CO_2 = 2,6 %
sKW = 2,4 %
O_2 = – %
CO = 3,8 %
H_2 = 25,7 %
CH_4 = 59,5 %
N_2 = 6,0 %
100 %
Hu = 7053 Kcal/Nm^3 (errechnet)
Ho = 7788 " "

nzin = 3,2 l/Tag
n bezogen auf tr. Kohle = 1,25 %
Siedeanalyse nach Engler:
Beginn bei 50 °C
bis 100 °C = 25 Vol. %
" 150 °C = 72 " "
" 195 °C = 96 " "
Kennziffer = 125,7
Olefine = 15 Vol. %

Schwelteer
Ausbringen von Schwelte
Spez. Gew. (20°C) = 1,06
Viskosität (20°C) = 40°
" (50°C) = 5°
Stockpunkt = 5°
Flammpunkt v.T. = 96°
Benzolunlösliches = 0,7
Schwefelwasserstoffe = 6 g
Waschöl bestehend aus ger
Kondensat de
Gasmenge = 24500 N
Ausbringen von Sc
Gasanalyse: CO_2 =
sKW =
O_2 =


565
o-Filter
Indirekte Kühler
130°C
25°C
Saugzug: -250 mm WS
Gassauger
Teer
Leichtteer
Druck: 600 mm WS
Heizöl „S") 16,5 t/Tag
Ausbringen von Schwelga
Gasanalyse: CO₂ = 2,6 %
sKW = 2,4 %
O₂ = — %
CO = 3,8 %
H₂ = 25,7 %
CH₄ = 59,5 %
N₂ = 6,0 %
100 %
Hu = 705
Ho = 778
nzin = 3,2 t/Tag
n bezogen auf tr. Kohle = 1,25 %
Siedeanalyse nach Engle
Beginn bei 30°C
bis 100°C = 25 Vol %
" 150°C = 72 " "
" 195°C = 86 " "
Kennziffer = 125,7
Olefine = 15 Vol %

Heizöl „S" 1.K.5 t/Tag

...er bezogen auf trockene Kohle 64 % (entbenzinierte)

Analyse:

	Anilinunlösliches = 0,15 Gew.%
E	Saure Öle = 30,0 Vol.%
E	Pech = 350 Gew.%
C	Pecherweichungs-
C	punkt nach K.S. = 70 °C
Gew.%	Oberer Heizwert = 9250 kcal/kg
	Unterer Heizwert = 8900 " "

Siedeanalyse:

Beginn bei	98 °C
bis 170 °C	= 1,5 Vol.%
" 200 "	= 4,2 " "
" 230 "	= 23,0 " "
" 270 "	= 40,0 " "
" 300 "	= 53,0 " "
" 360 "	= 66,0 " "

.../Nm³ Ammoniak 3g/Nm³

...65

565

...entbenzinierten Leichtteer

...r indirekten Kühler

...m³/Tag Benzin = 3 g/Nm³

...hwelgas = 35 Nm³ je t tr. Kohle zu den Öfen oder zum Kesselhaus

... 2,6 %

... 2,4 %

... — %

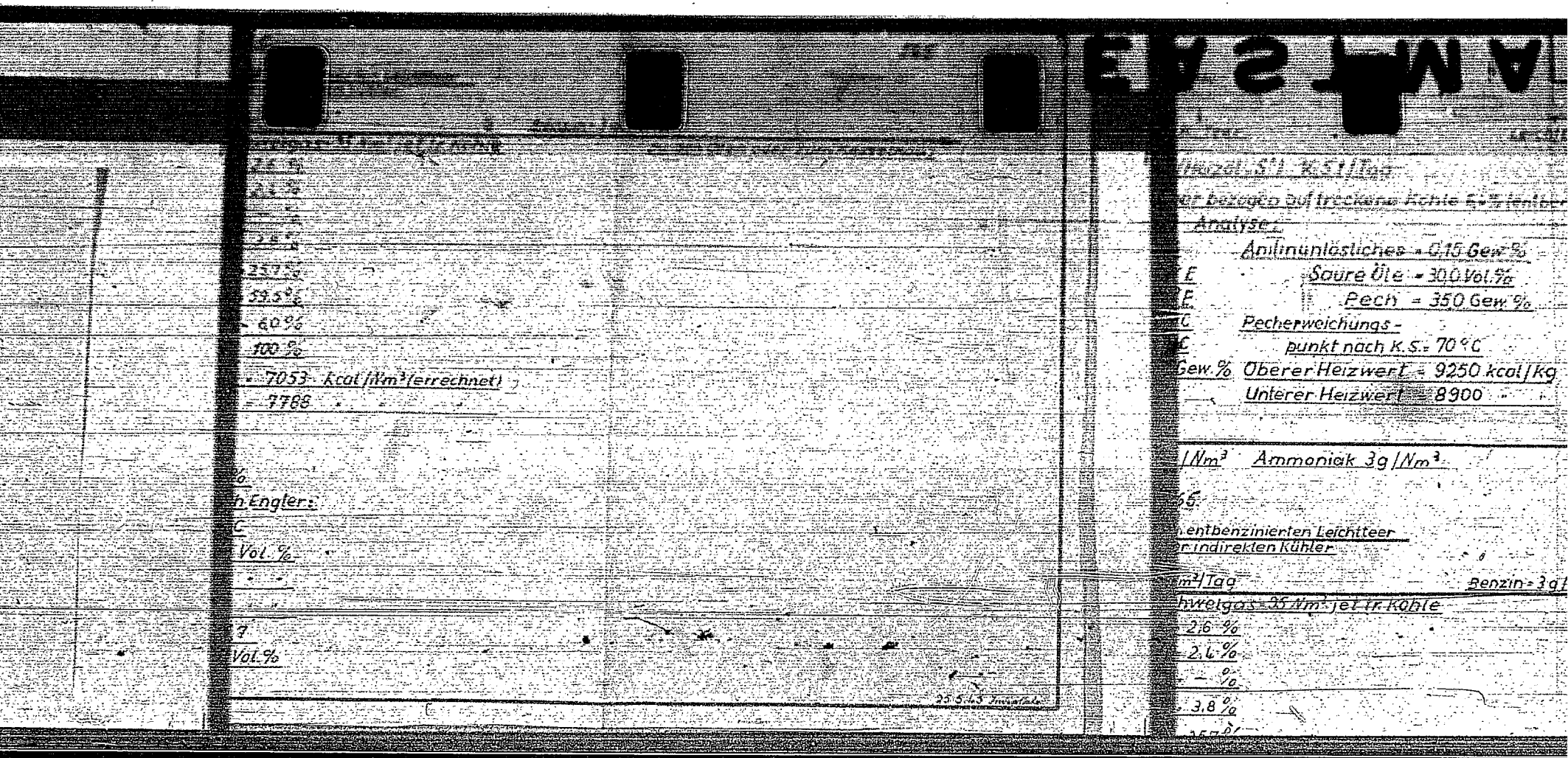
... 3,8 %

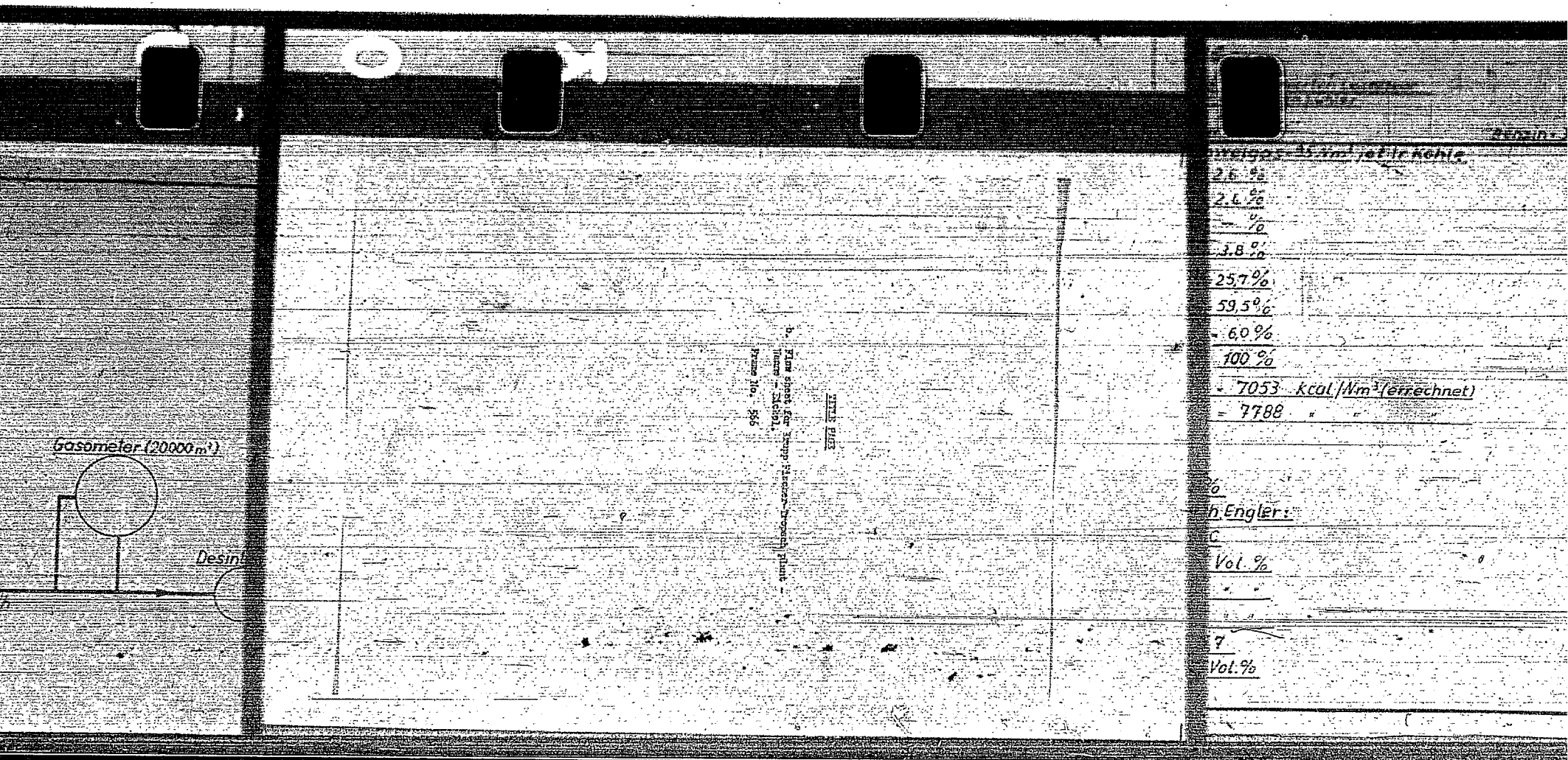
...o-Filter

130 °C

Teer

...eizöl „S") 16,5 t/Tag.

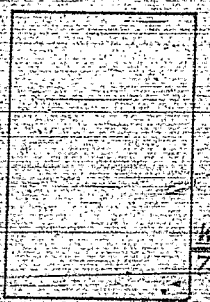



Gasometer (20000 m³)
Desin
Flow sheet for Temp. Plasma Research Plant
Name - Nobel
Drawn No. 586
Scale Plant
2,6 %
2,6 %
- %
3,8 %
25,7 %
59,5 %
6,0 %
100 %
= 7053 kcal/Nm³ (errechnet)
= 7788
%
h Engler:
C
Vol %
7
Vol. %

10 Wassergas-Generatoren
8 in Betrieb

Hochtemperaturkoks
Asche = 9,0
Wasser = 3,9
brennb. = 91,0

Schwelkoks
Asche = 7,0
Wasser = 7,3
fl. Bestandt. = 9,5



Gasometer (20000 m³)



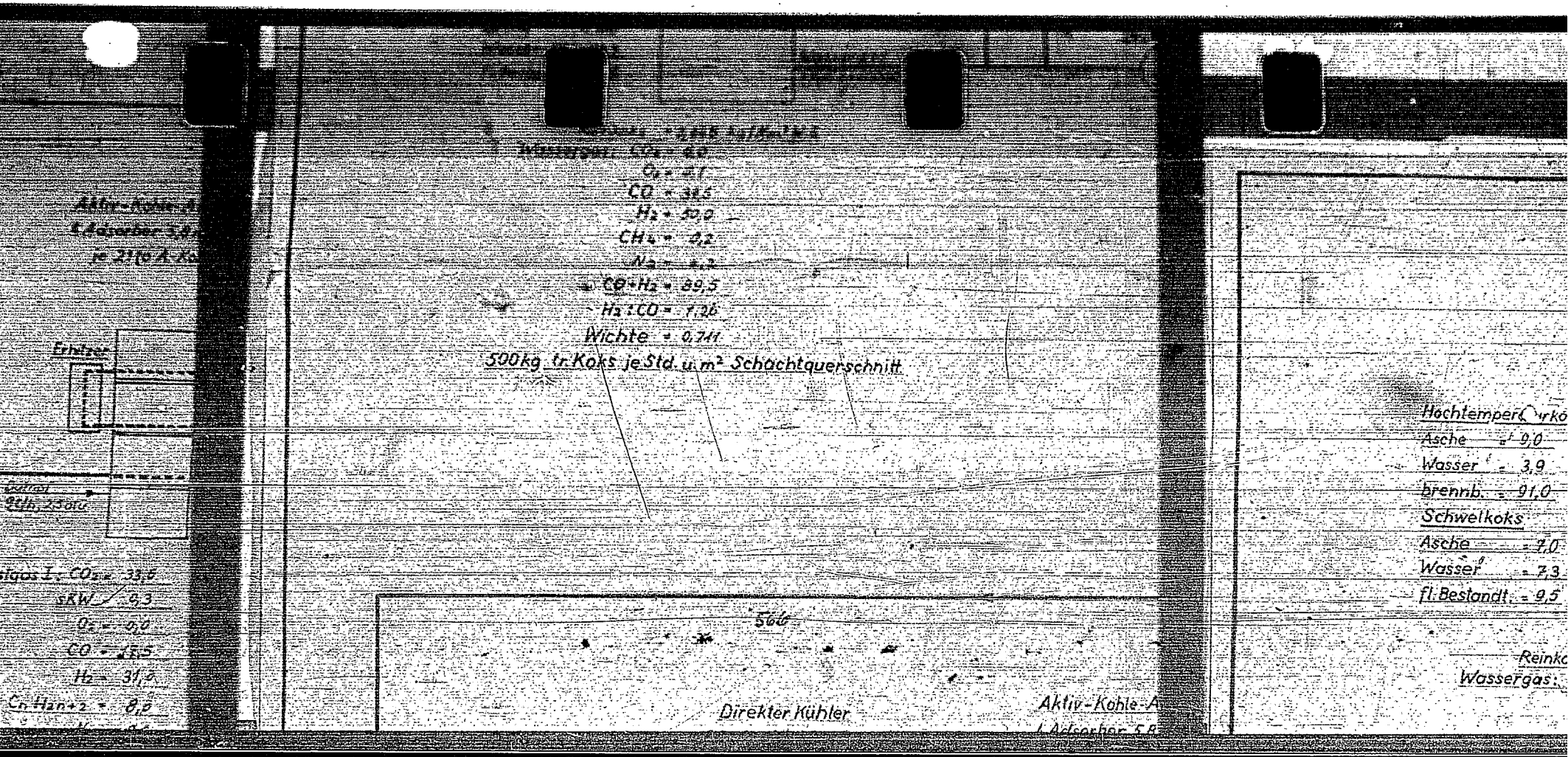
Desint

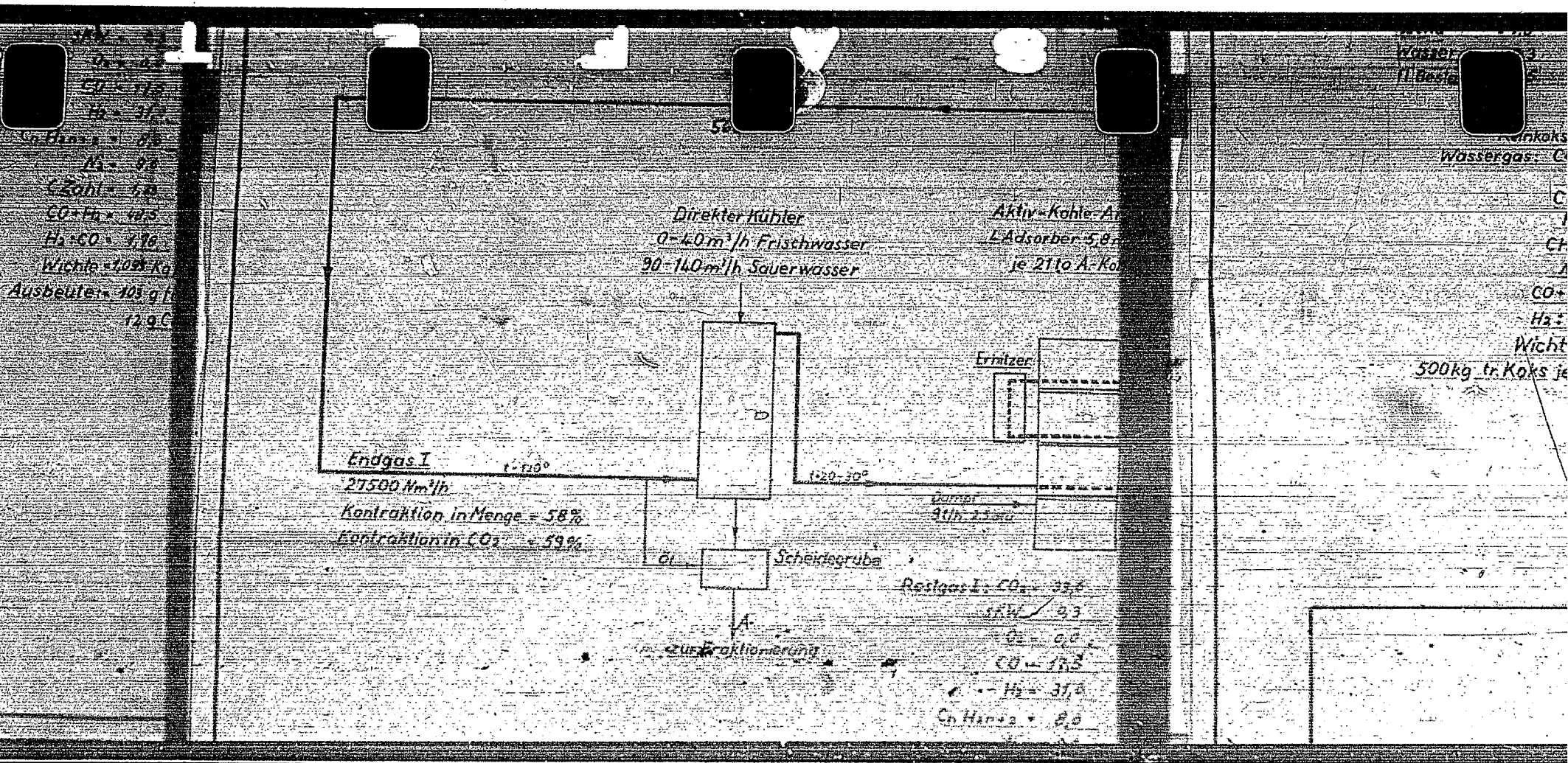
Wassergas
7500·8 = 60000 Nm³/h

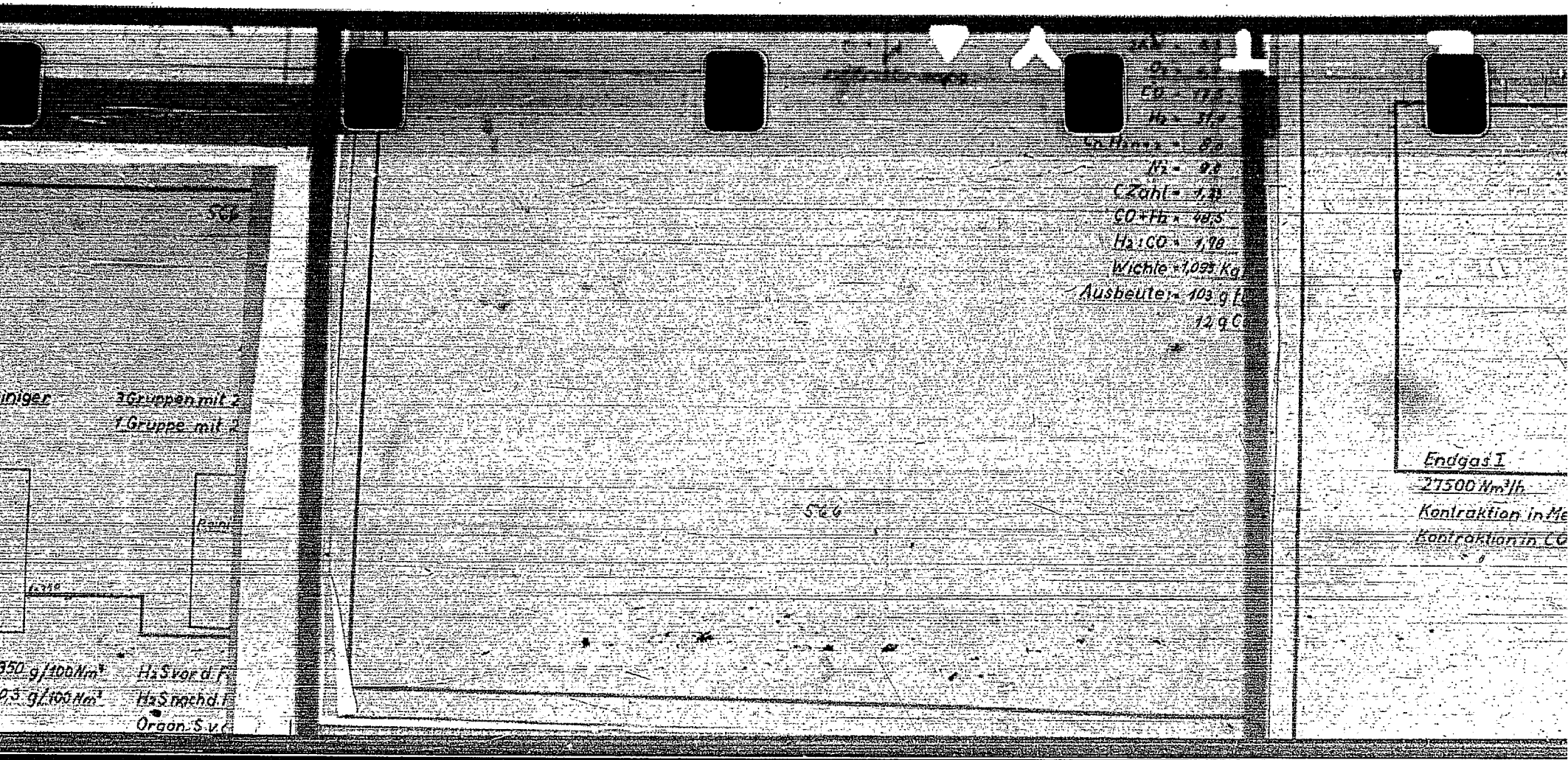
Reinkoks = 0,648 kg/Nm³ W.G.

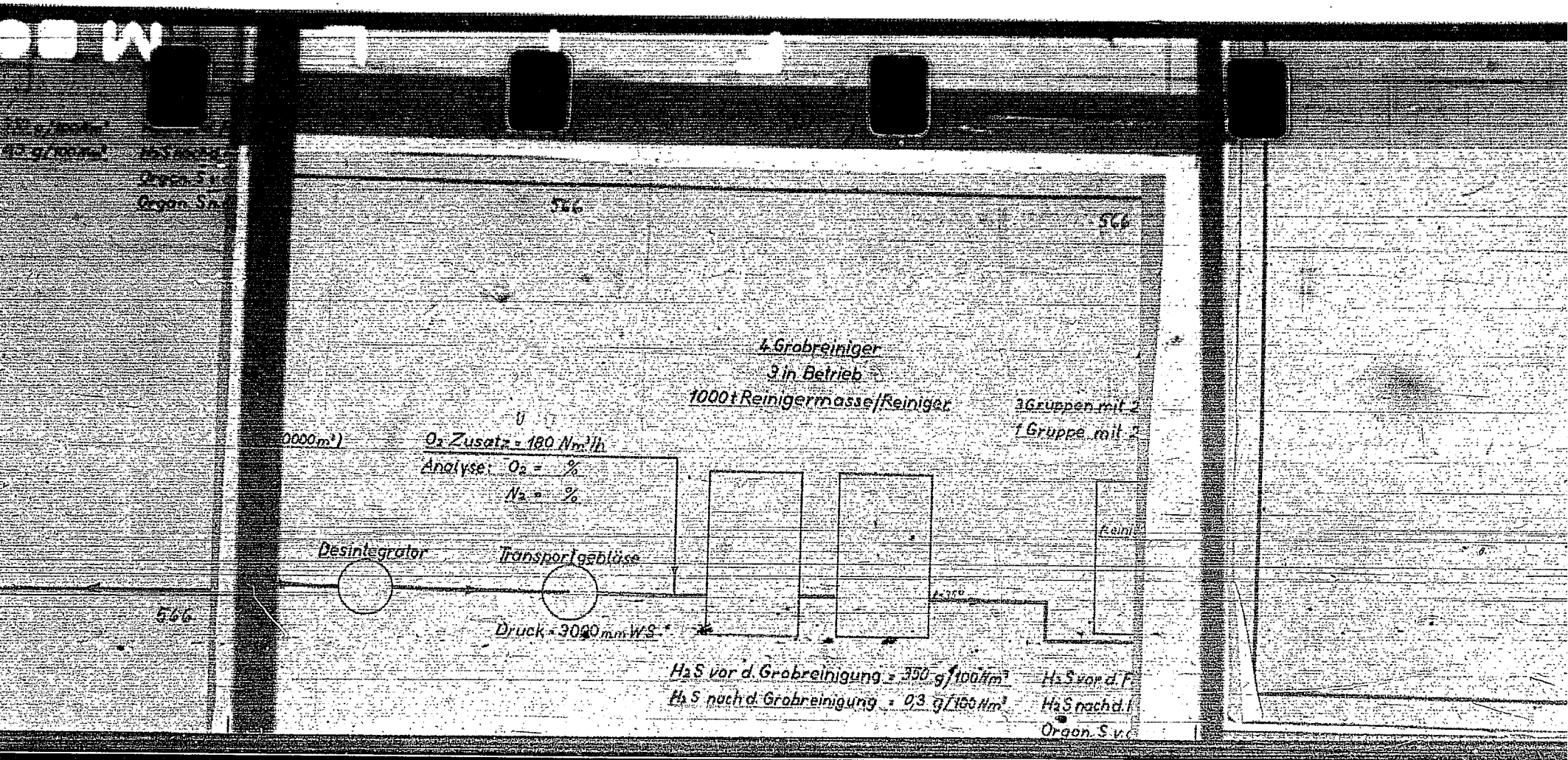
Wassergas: CO_2 = 6,0
O_2 = 0,1
CO = 39,5

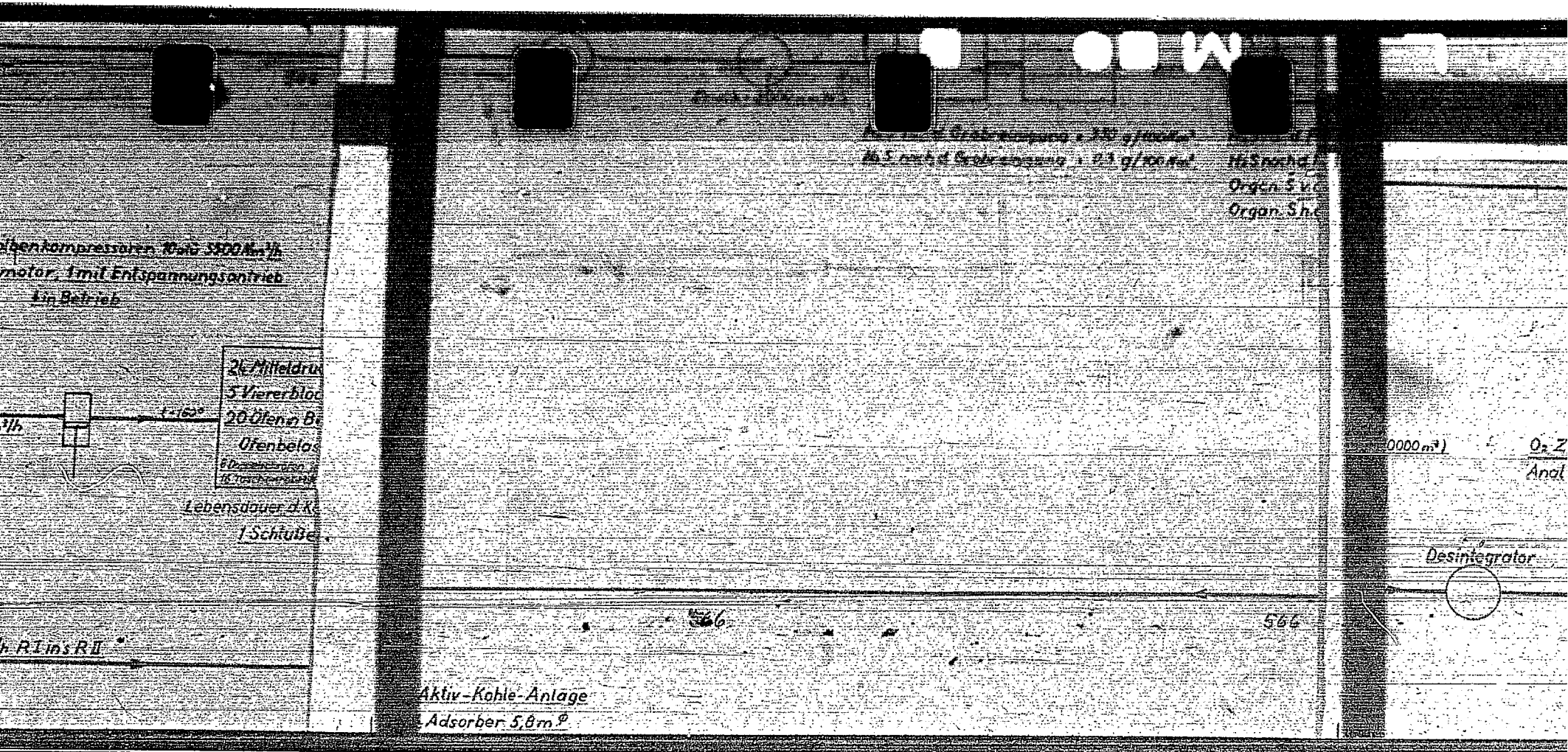
Aktiv-Kohle-A
Aktivschar 5 B

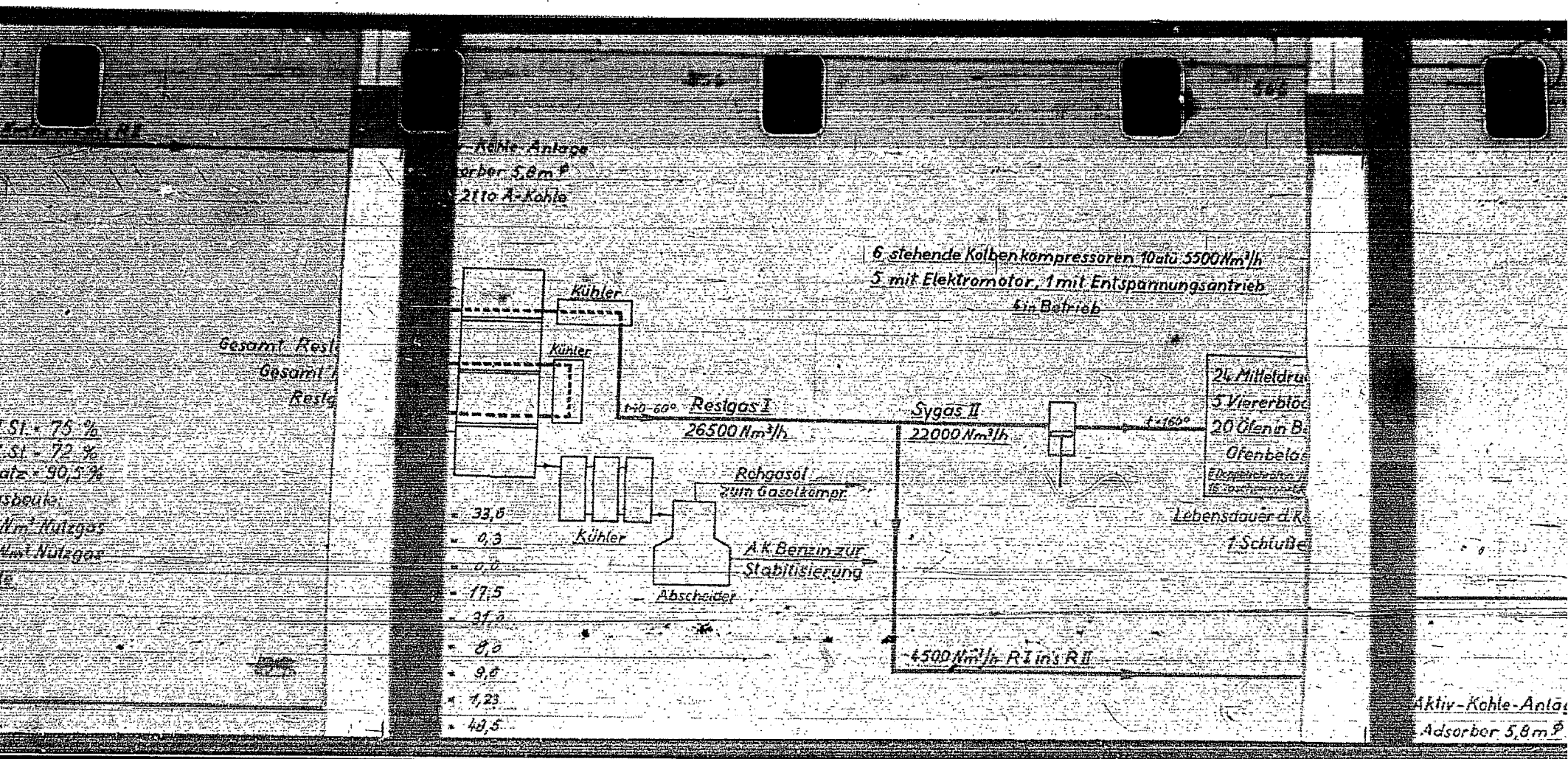

Aktiv-Kohle-A
4 Adsorber 5,8
je 21 to A-Kohle
Erhitzer
Kontakt
Wasserstr. CO₂ = 4,0
O₂ = 0,1
CO = 34,5
H₂ = 50,0
CH₄ = 0,2
N₂ = 11,2
CO+H₂ = 84,5
H₂:CO = 1,26
Wichte = 0,711
500 kg tr. Koks je Std. u. m² Schachtquerschnitt
Hochtemperaturkoks
Asche = 9,0
Wasser = 3,9
brennb. = 91,0
Schwelkoks
Asche = 7,0
Wasser = 7,3
fl. Bestandt. = 9,5
Reinko
Wassergas:
566
Direkter Kühler
Aktiv-Kohle-A
4 Adsorber 5,8

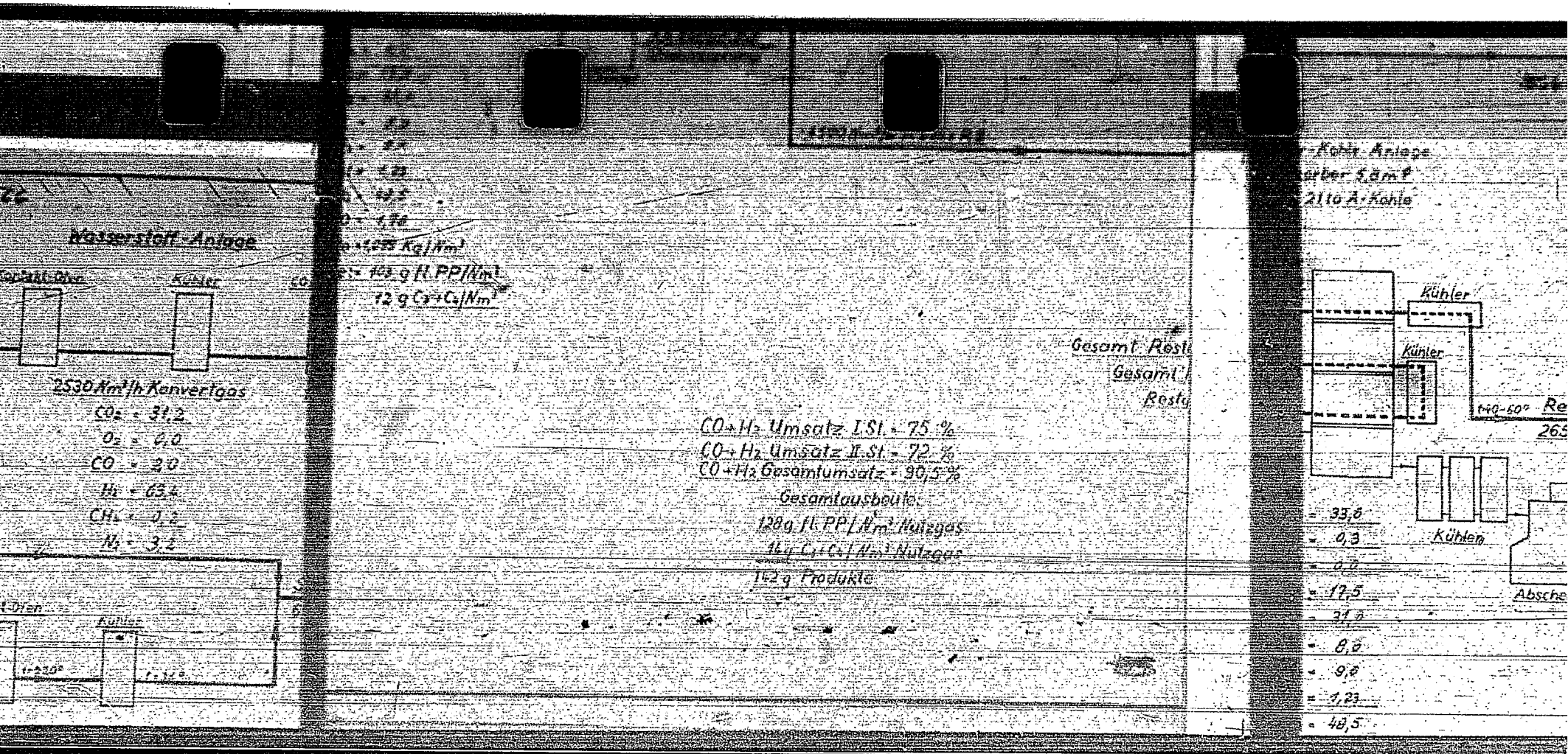

Direkter Kühler
Q=40 m³/h Frischwasser
90-140 m³/h Sauerwasser
Endgas I
27500 Nm³/h
Kontraktion in Menge = 58%
Kontraktion in CO₂ = 59%
Ernitzer
Dampf
Scheidegrube
Restgas I: CO₂ = 33,6
Wassergas:

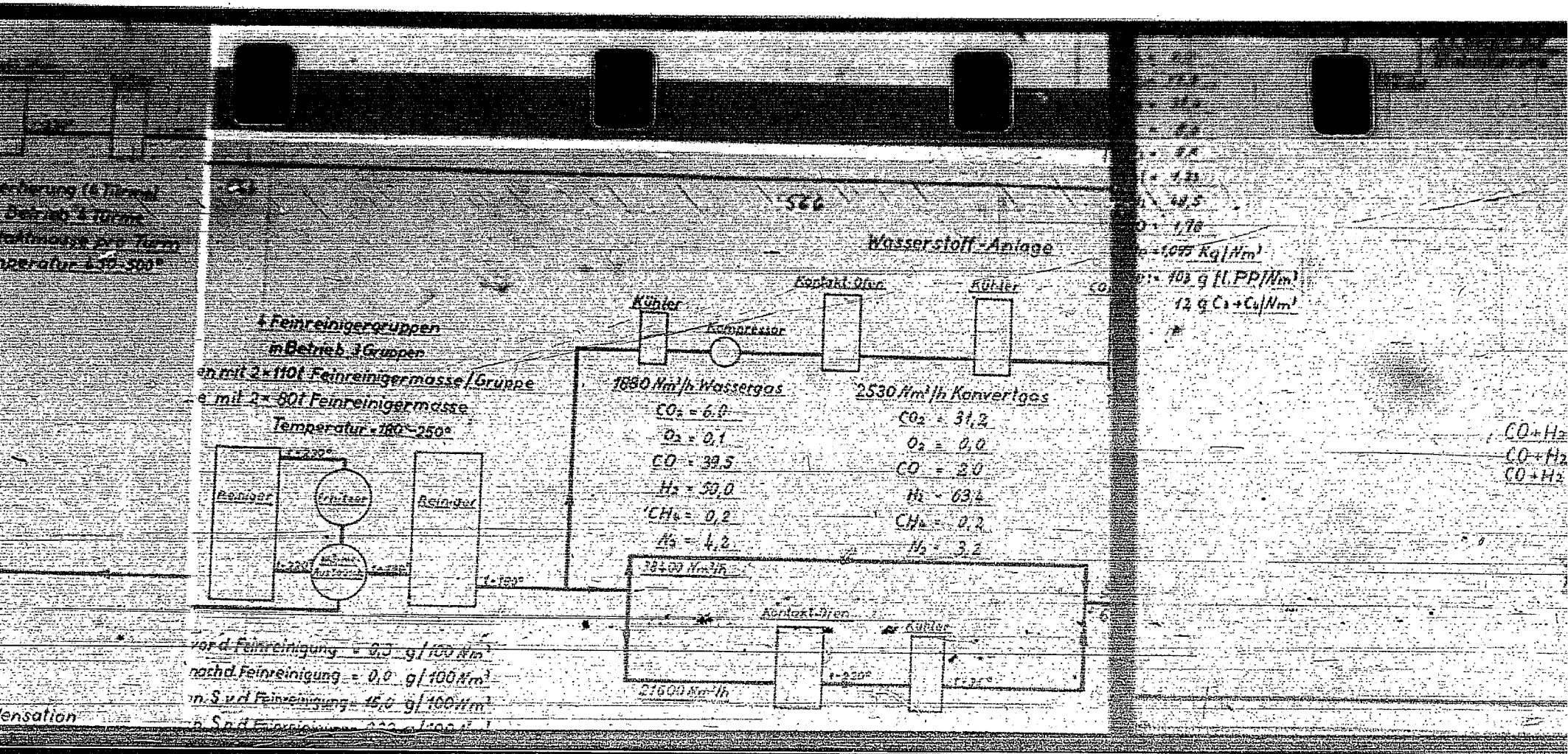

SCh
3Gruppen mit 2
1.Gruppe mit 2
Reini
H₂S vor d. F
H₂S nach d. F
Organ. S v.
SCh
Endgas I
27500 Nm³/h
Kontraktion in Me
Kontraktion in CO


4 Grobreiniger
3 in Betrieb
1000 t Reinigermasse/Reiniger
3 Gruppen mit 2
1 Gruppe mit 2
O₂ Zusatz = 180 Nm³/h
Analyse: O₂ = %
N₂ = %
Desintegrator
Transportgebläse
Druck = 3000 mm WS
H₂S vor d. Grobreinigung = 350 g/100 Nm³
H₂S nach d. Grobreinigung = 0,3 g/100 Nm³
Reinig
Orgon. S v.d.


Organ. Sh.
Desintegrator
566
Aktiv-Kohle-Anlage
Adsorber 5,8 m Ø


Kohle-Anlage
orber 5,8m³
2 to A-Kohle
6 stehende Kolbenkompressoren 10atü 5500Nm³/h
5 mit Elektromotor, 1 mit Entspannungsantrieb
Ein Betrieb
Kühler
Kühler
t=40-60°
Restgas I
26500 Nm³/h
Sygas II
22000 Nm³/h
t=160°
Rohgasöl
zum Gasölkompr.
Kühler
A K Benzin zur
Stabilisierung
Abscheider
4500 Nm³/h R I in's R II
Lebensdauer d. K
1 Schutzb
Aktiv-Kohle-Anla
Adsorber 5,8 m³
St. = 75 %
St. = 72 %
ate = 90,5 %
sbeute:
Nm³ Nutzgas
Nm³ Nutzgas
= 33,6
= 0,3
= 0,0
= 17,5
= 31,2
= 8,0
= 9,6
= 1,23
= 49,5


Wasserstoff-Anlage
Kühler
2530 Nm³/h Konvertgas
CO₂ = 31,2
O₂ = 0,0
CO = 2,0
H₂ = 63,4
CH₄ = 1,2
N₂ = 3,2
Kühler
Gesamt Rest
CO+H₂ Umsatz I St. = 75 %
CO+H₂ Umsatz II St. = 72 %
CO+H₂ Gesamtumsatz = 90,5 %
Gesamtausbeute:
120 g fl. PP/Nm³ Nutzgas
142 g Produkte
Kühler
Kühler
Kühler
Kühlen
= 35,8
= 0,3
= 12,5
= 8,0
= 9,8
= 1,23
= 48,5


Wasserstoff-Anlage
Kühler
Kontakt-Ofen
Kühler
Kompressor
1880 Nm³/h Wassergas
CO₂ = 6,0
O₂ = 0,1
CO = 39,5
H₂ = 50,0
CH₄ = 0,2
N₂ = 4,2
2530 Nm³/h Konvertgas
CO₂ = 31,2
O₂ = 0,0
CO = 2,0
H₂ = 63,4
CH₄ = 0,2
N₂ = 3,2
Reiniger
Reiniger
Kontakt-Ofen
Kühler
21600 Nm³/h
vor d. Feinreinigung = 0,3 g/100 Nm³
nachd. Feinreinigung = 0,0 g/100 Nm³
m. S. v. d. Feinreinigung = 15,0 g/100 Nm³

[redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted]

Druckkondensation

...ator Direkter 3 mittelb...
...chlaugeh Wascher Kühler
...CO_2 (l)

...loge

...ion II

Scheidevorlage

zur Scheidegrube

H_2S vor d. Feinrein... 0,3 g/100 Nm^3

H_2S nach d. Feinreinigung = 0,0 g/100 Nm^3

Organ. S v. d. Feinreinigung = 16,0 g/100 Nm^3

Organ. S n. d. Feinreinigung = 6,20 g/100 Nm^3

21600 Nm^3/h

Konvertgas: CO_2 = 25,2

O_2 = 0,1

CO = 10,3

H_2 = 60,2

CH_4 = 0,1

N_2 = 3,3

$CO+H_2$ = 70,7

$H_2 : CO$ = 5,86

Wichte = 0,734 kg/Nm^3

Konvertierung (4 Türme)
in Betrieb 4 Türme
28 t Kontaktmasse pro Turm
Temperatur 450-500°

4 Feinreinigergruppen
in Betrieb 3 Gruppen
...en mit 2×110 t Feinreinigermasse/Grup...
...e mit 2×80 t Feinreinigermasse
Temperatur = 180°-250°

...or d. Feinreinigung = 0,3 g/100 Nm^3

...nach d. Feinreinigung = 0,0 g/100 Nm^3

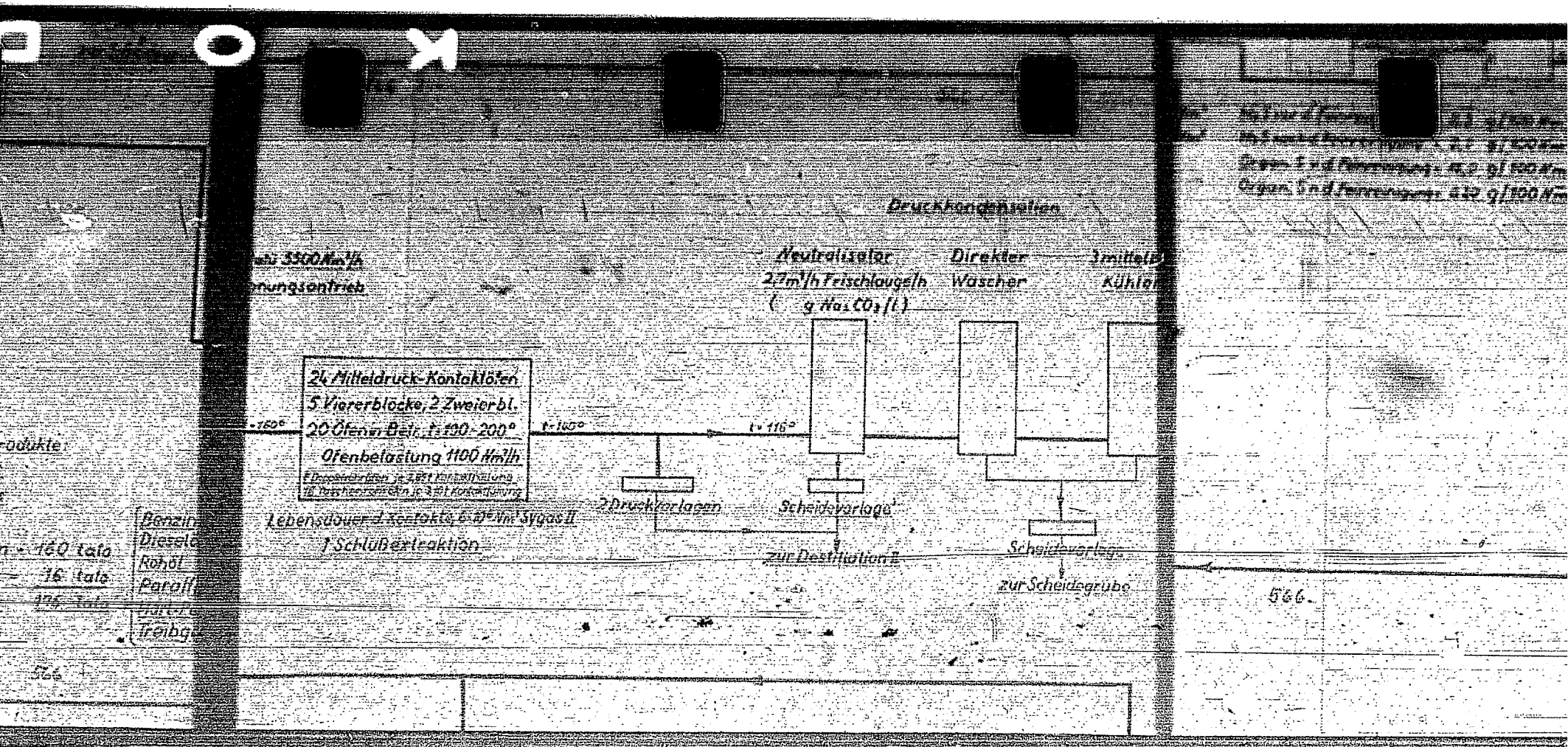
...n. S v. d. Feinreinigung = 16,0 g/100 Nm^3

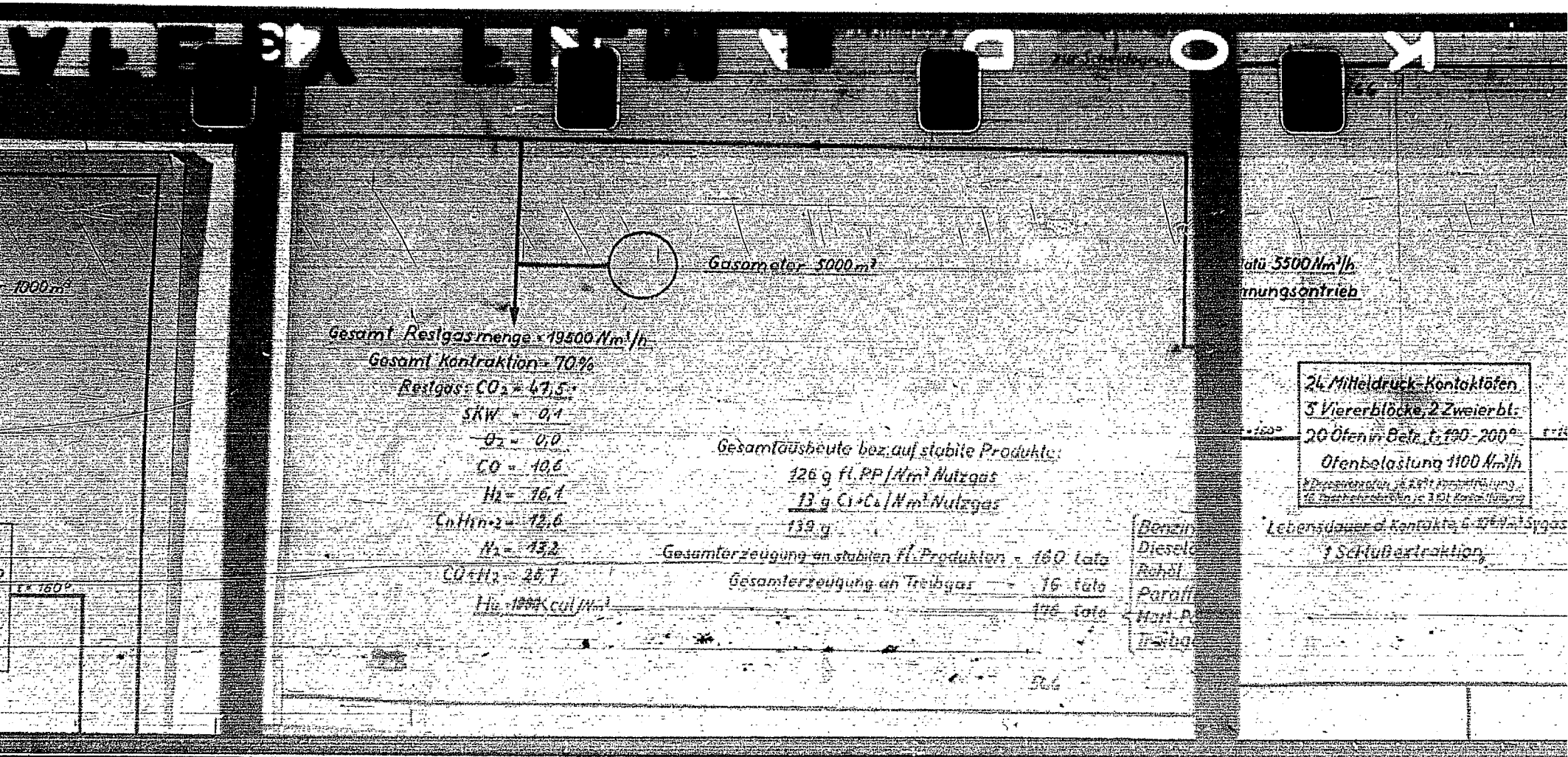
...S n. d. Feinreinigung = 6,20 g/100 Nm^3

566

566

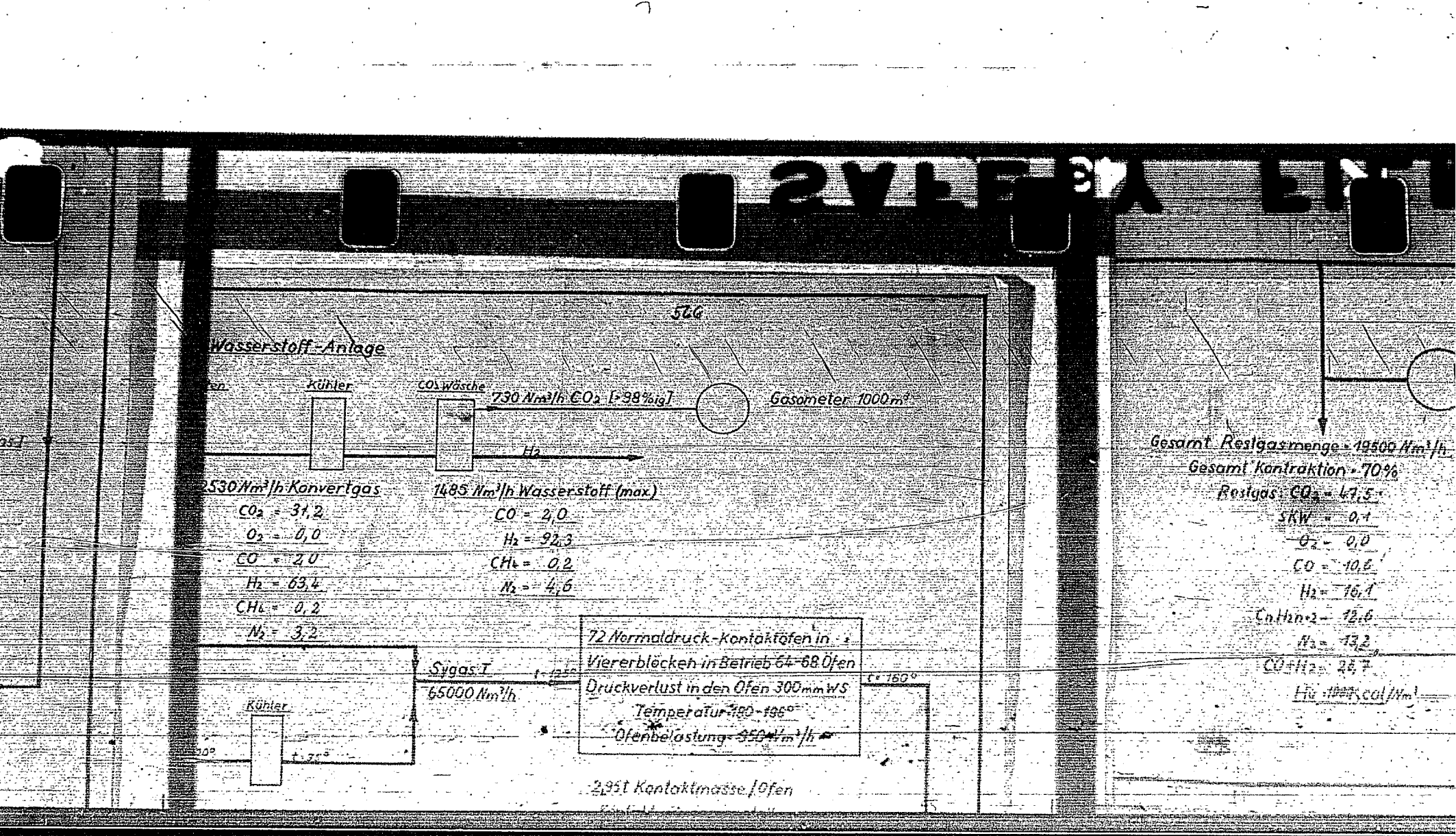
Druckkondensation

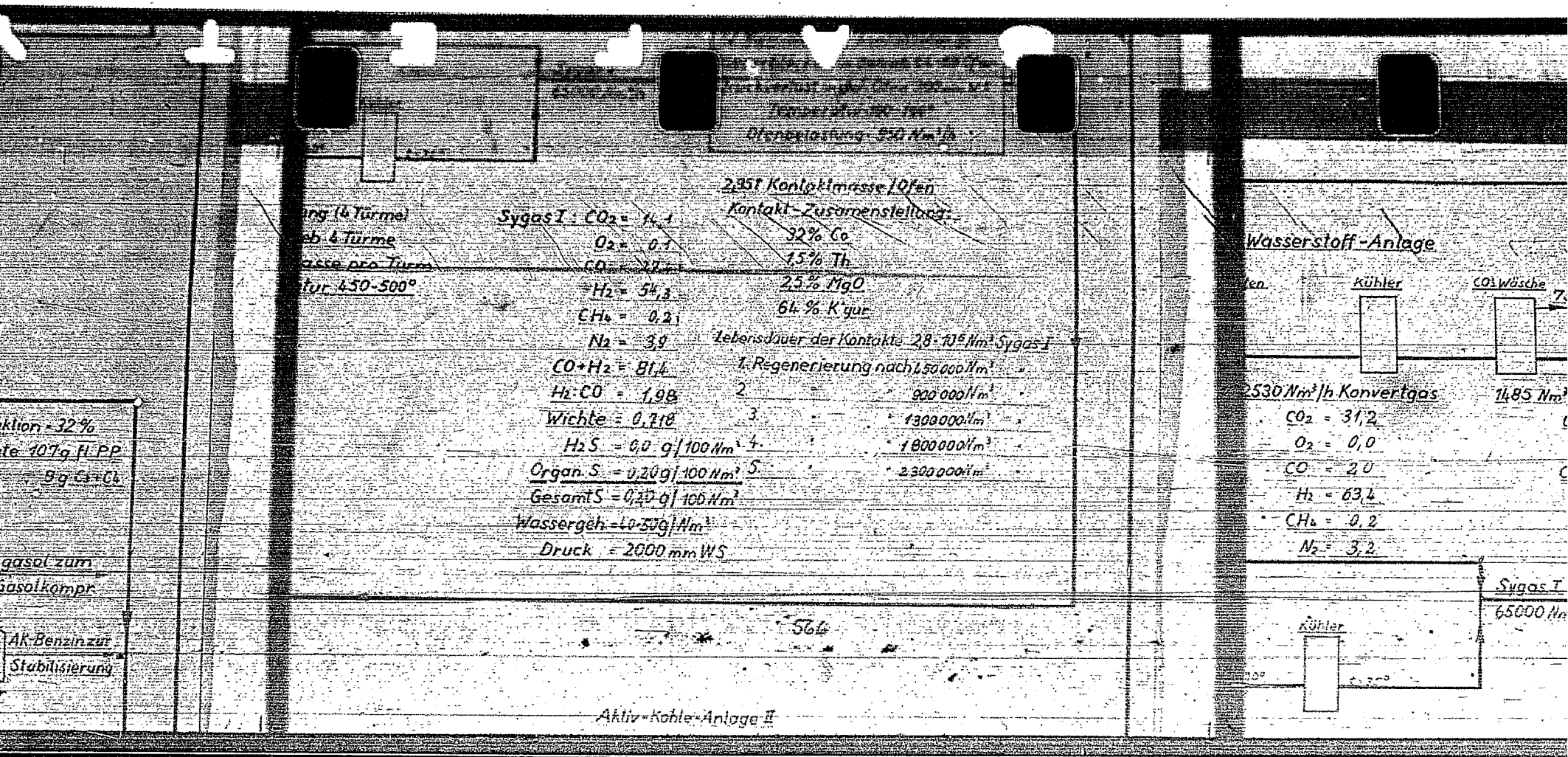

Druckkondensation
Neutralisator
2,7 m³/h Frischlauge/h
(g Na_2CO_3/l)
Direkter
Wascher
Kühler
24 Mitteldruck-Kontaktöfen
5 Viererblöcke, 2 Zweierbl.
20 Öfen in Betr., t: 190-200°
Ofenbelastung 1100 Nm³/h
t=160°
t=116°
2 Druckvorlagen
Scheidevorlage
zur Destillation II
Scheidevorlage
zur Scheidegrube
Lebensdauer d. Kontakte 6-8 Mio Nm³ Synthesegas II
1 Schlußreaktion
Benzin
Dieselöl
Kohöl
Paraffin
Treibgas

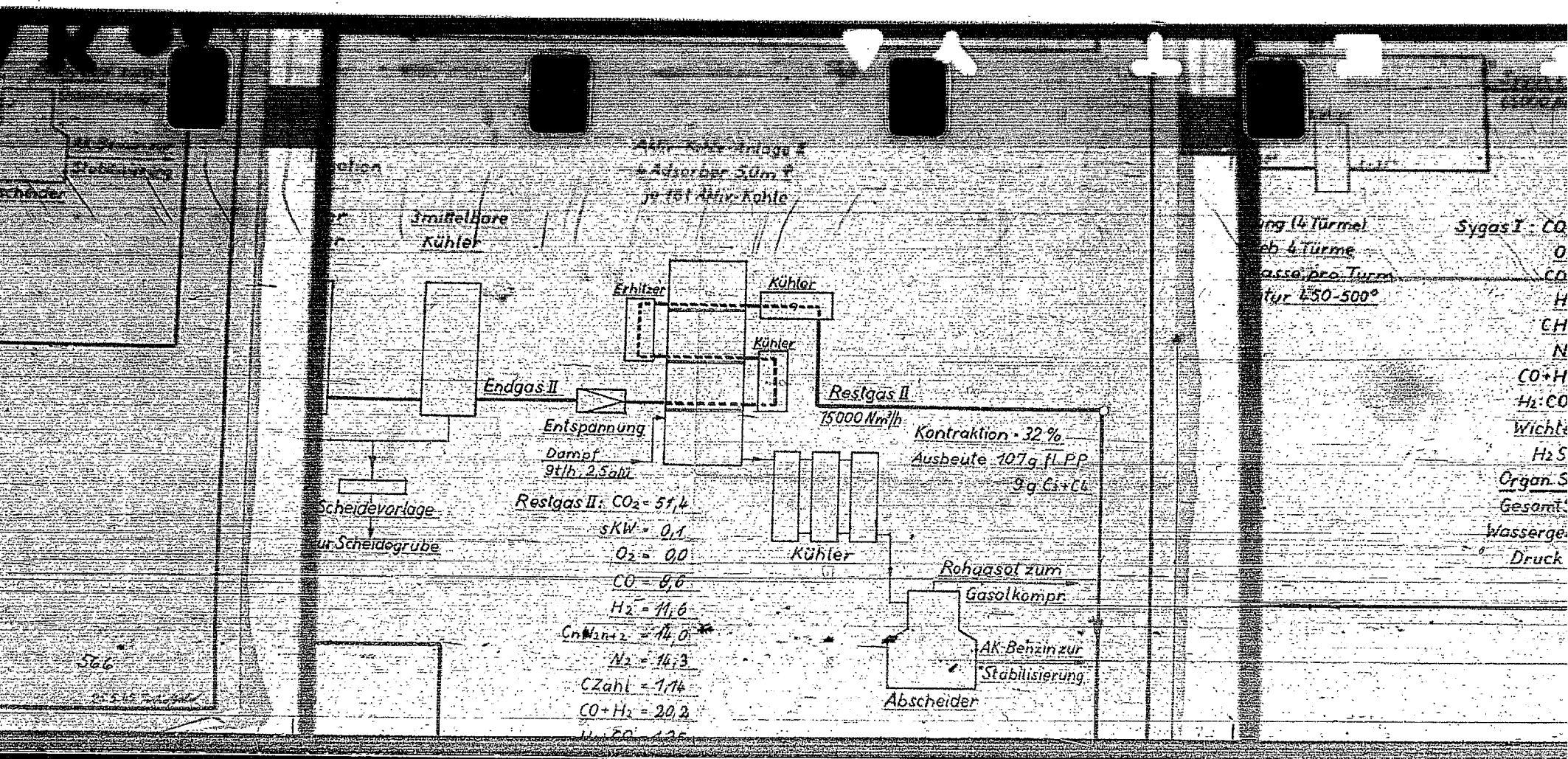

Gasometer 5000 m³
Gesamt Restgasmenge = 19500 Nm³/h
Gesamt Kontraktion = 70%
Restgas: CO₂ = 47,5%
SKW = 0,1
O₂ = 0,0
CO = 10,6
H₂ = 16,1
CnHm+2 = 12,6
N₂ = 43,2
CO+H₂ = 26,7
Hu 1000 Kcal/Nm³
Gesamtausbeute bez. auf stabile Produkte:
126 g fl. PP/Nm³ Nutzgas
13 g C₁+C₂/Nm³ Nutzgas
139 g
Gesamterzeugung an stabilen fl. Produkten = 160 t/a
Gesamterzeugung an Treibgas = 16 t/a
176 t/a
Benzin
Diesel
Rohöl
Paraff
Treibg
24 Mitteldruck-Kontaktöfen
3 Viererblöcke, 2 Zweierbl.
20 Öfen in Betr., t = 190-200°
Ofenbelastung 1100 Nm³/h
Lebensdauer d. Kontakte 6 Nm³/g
1 Schußextraktion
5500 Nm³/h
nungsantrieb

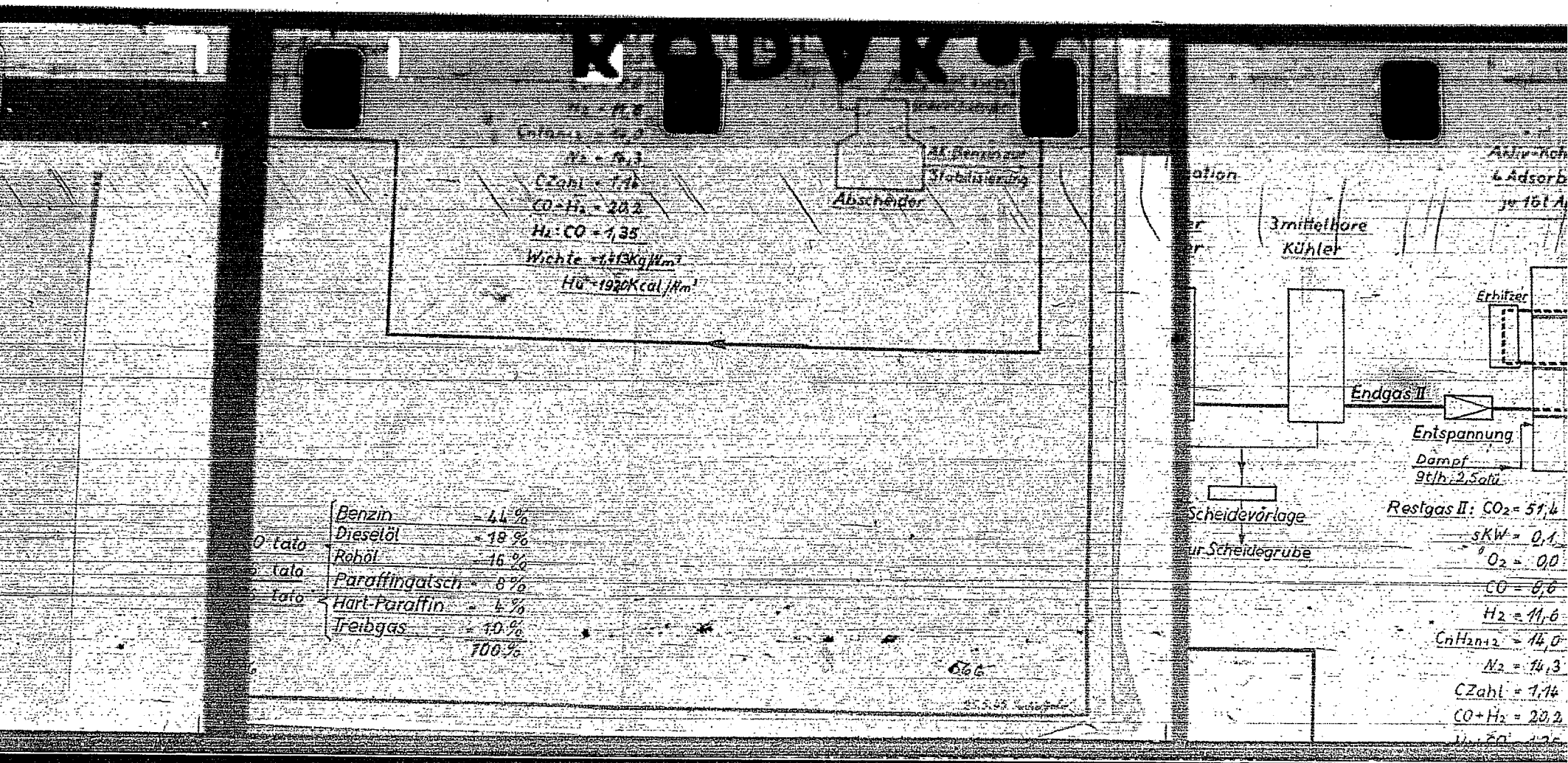
SGG

Wasserstoff-Anlage




Temperatur 150° bis 190°
Ofenbelastung: 850 Nm³/h
2,35 t Kontaktmasse / Ofen
Kontakt-Zusammenstellung:
92% Co
1,5% Th
2,5% MgO
64% Kieselgur
Ueberstand der Kontakte 28 · 10⁶ Nm³ Sygas I
1. Regenerierung nach 150000 Nm³
2 " " 900000 Nm³
3 " " 1300000 Nm³
4 " " 1800000 Nm³
5 " " 2300000 Nm³
Sygas I: CO₂ = 1,1
O₂ = 0,1
CO = 22,1
H₂ = 54,3
CH₄ = 0,2
N₂ = 3,9
CO+H₂ = 81,4
H₂:CO = 1,98
Wichte = 0,718
H₂S = 0,0 g/100 Nm³
Organ. S = 0,20 g/100 Nm³
Gesamt S = 0,20 g/100 Nm³
Wassergeh. = 10-30 g/Nm³
Druck = 2000 mm WS
Wasserstoff-Anlage
Kühler
CO₂ Wäsche
2530 Nm³/h Konvertgas
CO₂ = 31,2
O₂ = 0,0
CO = 2,0
H₂ = 63,4
CH₄ = 0,2
N₂ = 3,2
Sygas I
65000 Nm
Kühler
564
Aktiv-Kohle-Anlage II


Aktiv-Kohle-Anlage I
4 Adsorber 3,0 m³
je 1 to Aktiv-Kohle
Imulfelbare
Kühler
Erhitzer
Kühler
Kühler
Endgas II
Entspannung
Dampf
9 t/h; 2,5 ato
Restgas II
15000 Nm³/h
Kontraktion - 32 %
Ausbeute 107 g fl PP
9 g C3+C4
Scheidevorlage
zur Scheidegrube
Restgas II: CO2 = 51,4
sKW = 0,1
O2 = 0,0
CO = 8,6
H2 = 11,6
CnH2n+2 = 14,0
N2 = 14,3
CZahl = 1,14
CO+H2 = 20,2
Kühler
Rohgasol zum
Gasolkompr.
AK-Benzin zur
Stabilisierung
Abscheider
Sygas I - CO
O
CO
H
CH
N
CO+H
H2:CO
Wichte
H2S
Organ. S
Gesamt
Wassergeh
Druck


Abscheider
Kühler
Erhitzer
Endgas II
Entspannung
Dampf
9t/h, 2,5atü
Scheidevorlage
Restgas II: CO₂ = 51,4
sKW = 0,1
O₂ = 0,0
CO = 6,6
H₂ = 11,6
CnH2n+2 = 14,0
N₂ = 14,3
CZahl = 1,14
CO+H₂ = 20,2
Benzin = 44 %
Dieselöl = 18 %
Rohöl = 16 %
Paraffingatsch = 8 %
Hart-Paraffin = 4 %
Treibgas = 10 %
100 %

TITLE PAGE

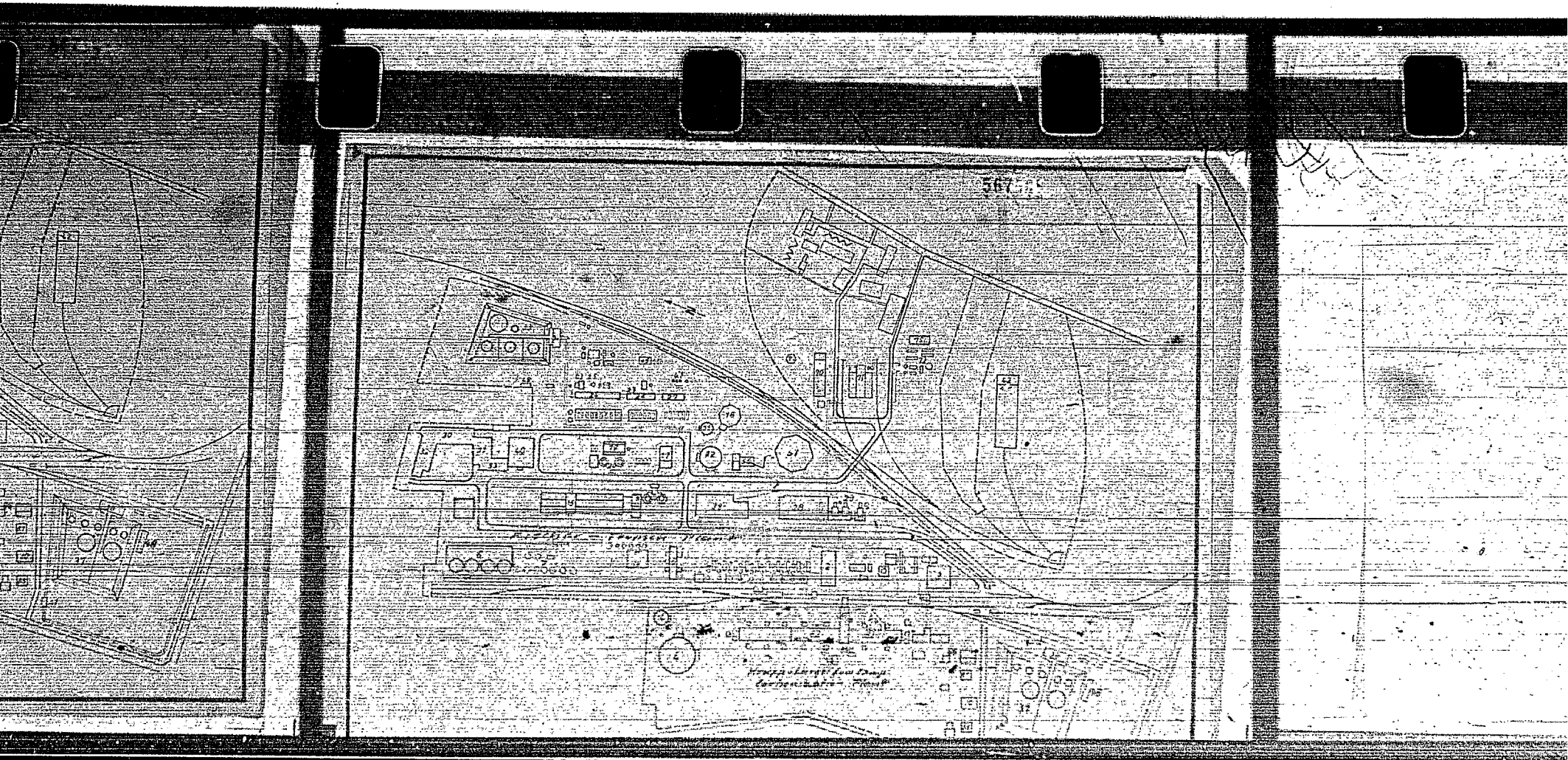
c. Krupp-Treibstoff Werk G.m.b.H. Lageplan
Krupp motor fuel plant lay-out.

Frame No. 567

TITLE PAGE

e. Krupp-Treibstoff Werk G.m.b.H. Rheinau
Krupp motor fuel plant Rheinau

Frame No. 567



KRUPP – TRANSSTAHL WERKE GmbH
LAGEPLAN M = 1 : 2500

TITLE PAGE

2. Reprints of articles concerning low temperature carbonization and low temperature tar, received from Fried. Krupp A.G., Essen - Ruhr:

a. "Steinkohlenschwelteer" from "Kohlenscheidung" by Adolf Thau.

Frame Nos. 568 - 574

In der Darstellung sind hinsichtlich der Verarbeitung durch Destillation mit Paraffin-gewinnung zwei verschiedene Ergebnisse angeführt. Im Falle *A* ist die Verarbeitung in erster Linie auf Heizöl, im Falle *B* auf Gasöl gerichtet. Ebenso sind bei der Verarbeitung von Braun-kohlen-Schwelteer durch Hydrierung zwei verschiedene Arbeitsweisen gekennzeichnet, und zwar im Falle *A* die Ergebnisse der Hochdruckhydrierung bei einem Druck von 250 atü und 400—420° C und im Falle *B* die Ergebnisse der Verarbeitung durch einstufige



In der Darstellung sind hinsichtlich der Verarbeitung durch Destillation mit Paraffingewinnung zwei verschiedene Ergebnisse angeführt. Im Falle *A* ist die Verarbeitung in erster Linie auf Heizöl, im Falle *B* auf Gasöl gerichtet. Ebenso sind bei der Verarbeitung von Braunkohlen-Schwelteer durch Hydrierung zwei verschiedene Arbeitsweisen gekennzeichnet, und zwar im Falle *A* die Ergebnisse der Hochdruckhydrierung bei einem Druck von 250 atü und 420—450° C und im Falle *B* die Ergebnisse der Verarbeitung durch einstufige Hydrierung. Im Falle *A* wird in erster Linie auf eine Benzinherstellung hingearbeitet, während es sich im Falle *B* um die Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute an Gasöl und Schmieröl handelt.

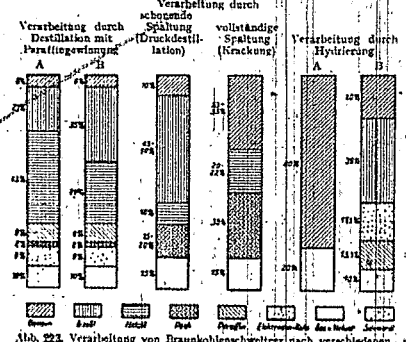


Abb. 223. Verarbeitung von Braunkohlenschwelteer nach verschiedenen Verfahren.

c) Steinkohlenschwelteer.

Auf den Steinkohlenschwelteer, nach Urteer genannt, liegt scheinbar umfangreiches Schrifttum auf, das hier nicht berücksichtigt werden kann. Die angeführten Eigenschaften verschiedener Teerarten sollen nur die Einwirkungen des Schwelverfahrens sowie der Beschaffenheit der Ausgangskohle auf die Teerzusammensetzung kennzeichnen.

1. Spülgasteere.

Ein auf einer Lurgi-Spülgasschwelanlage in Neuseeland aus Glanzkohle gewonnener Teer ist durch die in der folgenden Zusammenstellung wiedergegebenen Werte gekennzeichnet, wobei daraus erinnert wird, daß die Glanzkohle einen Übergang zwischen Braun- und Steinkohle bildet. Im übrigen wird auf das am Ende dieses Abschnittes angeführte Schrifttum verwiesen.

Spülgas-Schwelteer aus Glanzkohle.

Aussehen: undurchsichtig, schwarzbraun	
Beschaffenheit des entwässerten Teeres:	
Spez. Gewicht bei 15° C	0,993
Stockpunkt	36,5°C
Benzolunlösliche	1,0%
Siedeverlauf:	
Beginn ca. 180°C bis 275°C siedend	13,8%
über 200°C siedend	70,0%
rote Harze	3,2%
Koks	0,0%
Gas und Verlust	1,3%
	100,0%
Kresolgehalt	38,0%
Paraffingehalt	5,10%

Die Cannel- oder Kennelkohle hat unter den Steinkohlen den weitaus höchsten Teergehalt. Abbauwürdige Einzellager gibt es jedoch nur noch in Amerika und auf einigen Zechen im Norden Englands, während sie in Deutschland an vereinzelten Stellen vorkommt und dort mit der anderen Kohle abgebaut wird.

Die folgende Zusammenstellung kennzeichnet einen [illegible]

4,1 durch die in der folgenden Zusammenstellung wiedergegebenen Werte gekennzeichnet, wobei daraus ersichtlich wird, daß die Glanzkohle einen Übergang zwischen Braun- und Steinkohle bildet. Im übrigen wird auf das am Ende dieses Abschnittes angeführte Schrifttum verwiesen.

Spülgas-Schwelteer aus Glanzkohle.

Aussehen: undurchsichtig, schwarzbraun	
Beschaffenheit des entwässerten Teeres:	
Spez. Gewicht bei 15° C	0,993
Stockpunkt	30,8°C
Benzolunlösliches	1,0%
Siedeverlauf:	
Beginn ca. 180°C bis 275°C siedend	13,5%
über 350°C siedend	76,0%
rote Harze	3,2%
Koks	6,0%
Gas und Verlust	1,3%
	100,0%
Kresolgehalt	38,0%
Paraffingehalt	5,1%

12

— 178 —

Die Cannel- oder Kennelkohle hat unter den Steinkohlen den weitaus höchsten Teergehalt. Abbauwürdige Einzelflöze gibt es jedoch nur noch in Amerika und auf einigen Zechen im Norden Englands, während sie in Deutschland an vereinzelten Stellen vorkommt und dort mit der anderen Kohle abgebaut wird.

Das folgende Zusammenstellung kennzeichnet einen Spülgasschwelteer, der im Lurgi-Ofen aus Kennelkohle des Durham-Reviers gewonnen wurde. Aus dem Schwelgas wurden außerdem, aus der Teermenge bezogen, 12% Leichtöl gewonnen und dies zusammen mit dem Benzol einer Kokerei geliefert. Die Öle des Teers wurden zu 40% als Benzolwaschöl und 60% für Schmierzwecke in der Grube verwendet.

Zusammensetzung von Schwelteer aus Durham-Cannelkohle.

Spez. Gewicht bei 20°C	0,98
Wassergehalt	0,8%
Siedeverlauf bis 200°C	1,6%
220°C	2,8%
240°C	5,6%
260°C	9,6%
280°C	14,8%
300°C	21,2%
320°C	28,8%
340°C	36,8%
360°C	48,0%
Saure Öle	9,6%

Schließlich soll noch Spülgasschwelteer, aus einer oberschlesischen Gasflammkohle im Lurgi-Ofen erzeugt, in der folgenden Zusammenstellung berücksichtigt werden. Er ist besonders gekennzeichnet durch einen hohen Gehalt an sauren Bestandteilen. Bei den in der Zusammenstellung wiedergegebenen Untersuchungsergebnissen wurde die Gesamtverarbeitung in Betracht gezogen und die Destillation unter atmosphärischem Druck durchgeführt. Da die Bestandteile des durch Spülgasschwelung gewonnenen Steinkohlenteers teilweise sehr leicht zersetzlich sind, so ist das vorstehende Untersuchungsergebnis für die Beurteilung der Eignung eines solchen Teers nur bedingt brauchbar. Für die Verarbeitung von Steinkohlen-Spülgasteer müssen schonende Verfahren, wie die Vakuumdestillation oder die Extraktion in Betracht gezogen werden.

Beschaffenheit von Spülgas-Schwelteer aus oberschlesischer Gasflammkohle.

Wassergehalt	1,00%
Äußere Beschaffenheit	zähflüssig
Stockpunkt	+20,8°C
Viskosität bei 50°E	7,7
Spez. Gewicht bei 20°C	1,050%
Anilin —unlösliches	0,15%
Benzol — „	1,69%
Aceton — „	0,80%
Verkokungsrückstand	2,43%
Asche	0,18%
Siedeverlauf: Beginn	198°C
bis 170°C	—
„ 230°C	13%
„ 270°C	23%
„ 300°C	38%
Ende 360°C	62%
Kohaufspaltung (100 cm³):	
Destillationsendtemperatur	354°C
Gesamtöle	60,50%
Pech, E.P. 70°C	39,45%

— 179 —

Gesamtöl enthält: Saure Öle 46,20%
Basen

Spez. Gewicht bei 20°C	1,055%
Anilin — unlösliches	0,15%
Benzol — „	1,09%
Aceton — „	0,50%
Verkokungsrückstand	2,43%
Asche	0,15%
Siedeverlauf: Beginn	198°C
bis 170°C	—
„ 230°C	13%
„ 270°C	28%
„ 300°C	38%
Ende 360°C	62%

Rohaufspaltung (100 cm³):

Destillationsendtemperatur	354°C
Gesamtöle	66,50%
Pech, EP 70°C	32,45%

Gesamtöl enthält:	Saure Öle	48,20%
	Basen	1,70%
	Paraffin	3,02%

Gesamtverarbeitung (Destillation unter atmosphär. Druck):

Motorentreibstoff bis 200°C	1,188%
Kumaronharz	1,501%
Kristallphenol	—
Kresole	3,741%
Pyridinbasen	0,144%
Öle	44,784%
Pech, EP 70°	40,493%
Zersetzungswasser	1,041%
Verlust	1,386%

2. Steinkohlenschwelteer aus Ofen mit Außenbeheizung.

Schwelteer aus Ruhrkohle im Krupp-Lurgi-Schwelofen erzeugt, ist in der folgenden Zusammenstellung hinsichtlich seiner Eigenschaften berücksichtigt. Großversuche haben erwiesen, daß der nach dem Krupp-Lurgi-Verfahren aus Ruhr-Fettkohle erzeugte Schwelteer ohne besondere Raffination als Heizöl verwendet werden kann. In diesem Falle erfolgt lediglich eine Reinigung durch Entwässern und einmaliges Zentrifugieren. Die Ergebnisse dieser Versuche dürfen jedoch nicht verallgemeinert werden; und die Aufgabe, einen Steinkohlenschwelteer zu erzeugen, der ohne anschließende Destillation den von der Schiffahrt geforderten Bedingungen eines Heizöles entspricht, kann noch nicht als restlos gelöst angesprochen werden.

Bei der Herstellung von Treibölen durch fraktionierte Destillation unter Druck wurden aus dem wasserfreien Teer folgende Erzeugnisse gewonnen:

Leichtöl bis 180°C, siedend	3,6%
Dieselöl	53,0%
Pech (EP 70°)	40,5%
Destillations- und Arbeitsverlust	2,9%

Die Dieselölfraktion ist für langsam- und mittelschnellaufende Dieselmaschinen brauchbar. Etwa 10% des Dieselöls sind Karbolöle, die einen verhältnismäßig hohen Gehalt an m-Kresol enthalten, das sich gut zur Herstellung von Kunstharzen eignet.

Beschaffenheit von Schwelteer aus Ruhr-Steinkohle aus einer Krupp-Lurgi-Anlage.

Spez. Gewicht bei 15°C	1,05—1,06
Wassergehalt	etwa 2%
Gehalt an Leichtölen bis 180°C	3,5—6,0%
Ölausbringen bis 360°C	etwa 60%
Stockpunkt	—15 bis —20°C
Flammpunkt	60—70°C
Aschegehalt	unter 0,15%
Gesamtschwefelgehalt	etwa 0,7%
Gehalt an sauren Ölen	10,6%
Viskosität bei 20°C	etwa 20° Engler
„ 50°C	etwa 2° „
„ 80°C	etwa 2° „
Oberer Heizwert	9250—9300 WE
Siedeverlauf:	
bis 200°C	0,97 Gew.-%
200 „ 230°C	6,42 „
230 „ 270°C	10,04 „
270 „ 300°C	8,86 „
300 „ 360°C	27,00 „

Auf dem im Saargebiet in Betrieb befindlichen Krupp-Lurgi-Anlage wird aus Gasflammkohle ein Schwelteer erzeugt, dessen Beschaffenheit durch die Angaben der folgenden Zusammenstellung gekennzeichnet ist.

Beschaffenheit von Schwelteer aus Saar-Steinkohle aus einer Krupp-Lurgi-Anlage.

Spez. Gewicht bei 18°C

Etwa 10% des Dieselöls sind Karbolöle, die einen verhältnismäßig hohen Gehalt an m-Kresol enthalten, das sich gut zur Herstellung von Kunstharzen eignet.

Beschaffenheit von Schwelteer aus Ruhr-Steinkohle aus einer Krupp-Lurgi-Anlage.

Spez. Gewicht bei 15°C	1,05—1,06
Wassergehalt	etwa 2%
Gehalt an Leichtölen bis 160°C	3,5—6,0%
Ölausbringen bis 360°C	etwa 60%
Stockpunkt	—15 bis —20°C
Flammpunkt	60—70°C
Aschegehalt	unter 0,15%
Gesamtschwefelgehalt	etwa 0,7%
Gehalt an sauren Ölen	10,5%
Viskosität bei 20°C	etwa 20° Engler
„ 50°C	etwa 2° „
„ 80°C	etwa 2° „
Oberer Heizwert	9250—9300 WE
Siedeverlauf:	
bis 200°C	6,97 Gew.-%
200 „ 230°C	6,42 „
230 „ 270°C	10,04 „
270 „ 300°C	8,86 „
300 „ 360°C	27,00 „

Auf dem im Saargebiet in Betrieb befindlichen Krupp-Lurgi-Anlage wird aus Gasflammkohle ein Schwelteer erzeugt, dessen Beschaffenheit durch die Angaben der folgenden Zusammenstellung gekennzeichnet ist.

Beschaffenheit von Schwelteer aus Saar-Steinkohle aus einer Krupp-Lurgi-Anlage.

Spez. Gewicht bei 15°C	1,06
Wassergehalt	etwa 2%
Stockpunkt	—22°C
Gehalt an sauren Ölen	20,0%
Viskosität bei 20°C	6,7° E
Siedeverlauf bei atmosphär. Druck:	
bis 180°C	11,5%
180 „ 200°C	5,5%
200 „ 230°C	17,0%
230 „ 270°C	10,5%
270 „ 300°C	7,0%
300 „ 360°C	16,0%
über 360°C (Asphalt)	34,5%

Siedeverlauf bei Destillation unter Vakuum!

Der Schwelteer wurde bis 180°C unter atmosphär. Druck vordestilliert zwecks Entfernung der Benzinbestandteile. Die Vakuumdestillation wurde mit Wasserdampfzusatz durchgeführt:

Siedeverlauf:	
bis 150°C	25,7%
150 „ 200°C	15,4%
250 „ 280°C	5,0%
280 „ 350°C	7,3%
über 350°C (Asphalt)	15,7%

Die Destillate von 150—200°C, d. h. insgesamt 31,1%, sind als Treböle zu verwenden. Die Destillate zwischen 200 und 280°C sind paraffinhaltige, hochsiedende Öle mit geringem Harzgehalt. Die Fraktion von 280—350°C besteht im wesentlichen aus Farbharzen.

e) Leichtöl.

In der Gewinnung des auch als Schwelbenzin bezeichneten Leichtöls aus den Gasen der Braun- und Steinkohlenschwelung hat sich, abgesehen von dem auf S. 155 und 157 näher gekennzeichneten Einrichtungen grundsätzlich nichts geändert. In der chemischen Reinigung des Leichtöls sind große Fortschritte gemacht worden, so daß das Enderzeugnis allen Anforderungen, die an einen guten Motortreibstoff gestellt werden, durchaus entspricht. Aus der Beschreibung der Spülgasschwelverfahren ging schon hervor, daß auch hier das Gas mit Öl gewaschen und das Leichtöl gewonnen wird. In der Reinigung zum Gebrauch als Motorenbenzin sind weitere Fortschritte gemacht worden. Große Mengen des Schwelleichtöls werden jedoch vermischt mit dem Teer in Hydrieranlagen verarbeitet, wobei der vielfach hohe Gehalt an Schwefelverbindungen keine störenden Wirkungen ausübt.

f) Schwelwasser.

Die Schwelwasserreinigung hat im letzten Jahrzehnt große Fortschritte gemacht, trotzdem ist diese Aufgabe in einer wirtschaftlich vollkommen befriedigenden Weise noch nicht gelöst worden. Von den früher zu diesem Zweck angegebenen Verfahren[1]) hat sich keins durchzusetzen vermocht. Auch Rosin und Just[2]), die mit einem Stab wissenschaftlicher Mitarbeiter an die Lösung dieser Frage herangingen, kamen zu dem Ergebnis, daß die Schwelung einer vollkommen trockenen Braunkohle empfehlenswert sei, um dadurch ein Schwelwasser mit hohem Ammoniakgehalt zu erzeugen. Mit der dann lohnenden Ammoniakgewinnung soll eine Benzolextraktion zur Entfernung der Phenole verknüpft werden.

[1]) s. S. 350.
[2]) Z. angew. Chem. 42 (1929) S. 965, 984 u. 1002.

Die Frage der Reinigung phenolhaltiger Abwässer der Kohlendestillation behandelt H. Bach[1]) und erwähnt ebenfalls die Phenolextraktion mit Hilfe von Benzol, um dann auf die biologische Reinigung einzugehen. Beide Verfahren haben auf den Schwelereien keine

reichten Einrichtungen grundsätzlich nichts geändert. In der chemischen Reinigung des Leichtöls sind große Fortschritte gemacht worden, so daß das Enderzeugnis allen Anforderungen, die an einen guten Motortreibstoff gestellt werden, durchaus entspricht. Aus der Beschreibung der Spülgasschwelverfahren ging schon hervor, daß auch hier das Gas mit Öl gewaschen und das Leichtöl gewonnen wird. In der Reinigung zum Gebrauch als Motorenbenzin sind weitere Fortschritte gemacht worden. Große Mengen des Schwelleichtöls werden jedoch vermischt mit dem Teer in Hydrieranlagen verarbeitet, wobei der vielfach hohe Gehalt an Schwefelverbindungen keine störenden Wirkungen ausübt.

f) Schwelwasser.

Die Schwelwasserreinigung hat im letzten Jahrzehnt große Fortschritte gemacht, trotzdem ist diese Aufgabe in einer wirtschaftlich vollkommen befriedigenden Weise noch nicht gelöst worden. Von den früher zu diesem Zweck angegebenen Verfahren[1]) hat sich keins durchzusetzen vermocht. Auch Rosin und Just[2]), die mit einem Stab wissenschaftlicher Mitarbeiter an die Lösung dieser Frage herangingen, kamen zu dem Ergebnis, daß die Schwelung einer vollkommen trockenen Braunkohle empfehlenswert sei, um dadurch ein Schwelwasser mit hohem Ammoniakgehalt zu erzeugen. Mit der dann lohnenden Ammoniakgewinnung soll eine Benzolextraktion zur Entfernung der Phenole verknüpft werden.

[1]) I S. 330.
[2]) Z. angew. Chem. 42 (1929) S. 983 u. 984 u. 1002.

Die Frage der Reinigung phenolhaltiger Abwässer der Kohlendestillation behandelt H. Bach[1]) und erwähnt ebenfalls die Phenolextraktion mit Hilfe von Benzol, um dann auf die biologische Reinigung einzugehen. Beide Verfahren haben auf den Schwelanlagen keinen Eingang gefunden.

Der Übergang der meisten Braunkohlenschwelereien von Rohbraunkohle auf vorgetrocknete Kohle oder auf Briketts, wobei der größte Teil der Kohlenfeuchtigkeit als Brüden aus den Trocknern entweicht, hat die auf den Durchsatz bezogenen Schwelwassermengen an sich stark verringert. Beim Spülgasschwelofen der Lurgi tritt die Kohle vollkommen getrocknet in die Schwelzone ein, und der Wasserdampf entweicht durch ein Abblasrohr des Trockners. Als Schwelwasser fällt hierbei daher nur das bei der Schwelung chemisch gebildete Wasser an, das allerdings einen etwas höheren Phenolgehalt hat gegenüber normalem Schwelwasser.

Die bereits erwähnte, auf den Kokereien eingeführte Phenolextraktion mit Hilfe von Benzol hat auf den Braunkohlenschwelanlagen keinen Eingang gefunden, weil das auf den Kokereien selbst erzeugte Benzol für die Schwelereien ein Fremdstoff ist, und, da die für den Betrieb erforderlichen Mengen 45—25% des der Reinigung unterworfenen Schwelwassers betragen, ist das Verfahren unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste recht teuer.

1. Trikresylphosphat-Behandlung.

Über ein neues von der I. G. Farbenindustrie, Bitterfeld, herausgebrachtes Phenollösungsmittel berichtete C. Schönburg[2]), wobei er die wesentlich günstigeren Lösungsverhältnisse des Phenols in Trikresylphosphat gegenüber dem Benzol hervorhebt. Das Trikresylphosphat ist eine neutrale, sehr beständige Flüssigkeit mit einem zwischen 280 und 285°C liegenden Siedepunkt und mit einem gegenüber Wasser etwas höheren spezifischen Gewicht. Bei einem Phenolgehalt von 3 g/l sind nur 4—5 Teile Trikresylphosphat erforderlich, da seine Absorptionsfähigkeit die des Benzols um das 10—20fache übersteigt. Die Entfernung des Phenols aus dem Trikresylphosphat erfolgt durch einfache Dampfdestillation, so daß zum Bau der Aufbereitungsanlage nur einfache Vorrichtungen erforderlich sind. Mehrere Schwelwasseraufbereitungsanlagen dieser Art sind inzwischen in Verbindung mit Braunkohlenschwel- und Gaserzeugeranlagen erbaut worden, ohne daß über die Betriebsergebnisse näheres bekannt geworden wäre.

2. Aktivkohlen-Verfahren.

Die bereits früher erwähnte mechanische Klärung des Schwelwassers mit Hilfe von Grudekokskiltern[3]) zeigte, daß der Grudekoks infolge seiner der Aktivkohle nahe verwandten adsorptiven Eigenschaften nicht nur die mechanisch in der Schwebe gehaltenen Verunreinigungen wie Teer- und Ölbestandteile zurückhält, sondern in frischem Zustande auch Phenolverbindungen adsorbiert. Diese Erkenntnis führte zur Anwendung der Aktivkohle zwecks Entphenolung des Ammoniakwassers, worüber F. Sierp[4]) berichtete. Für die Behandlung von Schwelwasser ist das Verfahren noch nicht angewendet worden, doch muß es sich dazu in gleicher Weise eignen. Wegen der Einzelheiten der Bau- und Betriebsweise dieses Verfahrens wird auf das angeführte Schrifttum verwiesen.

g) Schwelgas.

Die Zusammensetzung des Braunkohlenschwelgases, sowohl den in Öfen mit Außenbeheizung als auch bei der Spülgasschwelung anfallenden, ist bereits in Verbindung mit der Beschreibung der Anlagen angeführt worden, und das gleiche gilt für die beiden Arten des Steinkohlenschwelgases. Die Verwendung hochheizwertigen Braunkohlenschwelgases als Stadtgas ist bereits auf S. 160 berücksichtigt, wo die zur Reinigung und Verdichtung des Schwelgases erforderlichen Einrichtungen besprochen sind. Das bei der normalen Spülgasschwelung von Braun- und Steinkohle erzeugte Überschußgas findet zur Dampfkesselbeheizung Verwendung.

Hochheizwertiges Steinkohlenschwelgas wird noch nicht in ausreichenden Mengen erzeugt, um besonders günstige Verwendungszwecke erkennen zu können. In den meisten Fällen dient es heute noch zur Deckung des Wärmebedarfs der Schwelanlagen. Der zu erwartende Ausbau einer umfangreichen Steinkohlenschwelindustrie wird auch hinsichtlich der Gasverwendung neue Wege einschlagen, um ein so wertvolles Gas wirtschaftlichen Verwendungszwecken zuzuführen.

[1]) Wasser u. Gas 20 (1930) S. 393. [3]) Brennstoff-Chem. 12 (1931) S. 69.
[2]) I S. 348. [4]) Gas- u. Wasserfach 76 (1933) S. 105.

Schrifttum über Schwelteer, Teer und Leichtöle, Schwelgas, Schwelwasser.

H. Wolfgerber, Chemische Technologie des Steinkohlenteers; Verl. Spamer, Leipzig 1923. — H. Trautwein, Schwelgas; Verl. W. Knapp, Halle 1927. — F. A. Heydenreich, Die deutsche Steinkohlenteerindustrie; Verl. W. Knapp, Halle 1933. — H. Strache, Die Produkte der destruktiven Destillation des Steinkohlenteers und der Mineralöle; Mitt. Inst. f. Kohlenvergasung, Wien 2 (1920) S. 13. — F. Heyd, Der Krackprozeß in Anwendung auf den Braunkohlenteer; Mitt. Inst. f. Kohlenvergasung, Wien 2 (1920) S. 41. — F. Fischer, Mechanismus und Unterscheidung des Urteers; Brennstoff-Chem. 1 (1920) S. 69. — P. Seidenschnur, Über Neuerungen auf dem Gebiet der Entparaffinierung von Braunkohlenteer und seinen Destillaten; Brennstoff-Chem. 2 (1921) S. 49, 73 u. 81. — H. Tropsch, Zusammensetzung [illegible]; Brennstoff-Chem. 2 (1921) S. 353.

koksfiltern[3]) zeigte, daß der Grudekoks infolge seiner der Aktivkohle nahe verwandten adsorptiven Eigenschaften nicht nur die mechanisch in der Schwebe gehaltenen Verunreinigungen wie Teer- und Ölbestandteile zurückhält, sondern in frischem Zustande auch Phenolverbindungen adsorbiert. Diese Erkenntnis führte zur Anwendung der Aktivkohle zwecks Entphenolung des Ammoniakwassers, worüber F. Sierp[4]) berichtete. Für die Behandlung von Schwelwasser ist das Verfahren noch nicht angewendet worden, doch muß es sich dazu in gleicher Weise eignen. Wegen der Einzelheiten der Bau- und Betriebsweise dieses Verfahrens wird auf das angeführte Schrifttum verwiesen.

g) Schwelgas.

Die Zusammensetzung des Braunkohlenschwelgases, sowohl des in Öfen mit Außenbeheizung als auch bei der Spülgasschwelung anfallenden, ist bereits in Verbindung mit der Beschreibung der Anlagen angeführt worden, und das gleiche gilt für die beiden Arten des Steinkohlenschwelgases. Die Verwendung hochheizwertigen Braunkohlenschwelgases als Stadtgas ist bereits auf S. 160 berücksichtigt, wo die zur Reinigung und Verdichtung des Schwelgases erforderlichen Einrichtungen besprochen sind. Das bei der normalen Spülgasschwelung von Braun- und Steinkohle erzeugte Überschußgas findet zur Dampfkesselbeheizung Verwendung.

Hochheizwertiges Steinkohlenschwelgas wird noch nicht in ausreichenden Mengen erzeugt, um besonders günstige Verwendungszwecke erkennen zu können. In den meisten Fällen dient es heute noch zur Deckung des Wärmebedarfs der Schwelanlagen. Der zu erwartende Ausbau einer umfangreichen Steinkohlenschwelindustrie wird auch hinsichtlich der Gasverwendung neue Wege einschlagen, um ein so wertvolles Gas wirtschaftlichen Verwendungszwecken zuzuführen.

[1]) Wasser u. Gas 20 (1930) S. 203. [2]) Brennstoff-Chem. 12 (1931) S. 69.
[3]) I. S. 548. [4]) Gas- u. Wasserfach 76 (1933) S. 103.

Schrifttum über Schwelteer, Teer und Leichtöle, Schwelgas, Schwelwasser.

R. Weißgerber, Chemische Technologie des Steinkohlenteers; Veit, Stamer, Leipzig 1923. — H. Trutnowsky, Schwelgas; Verl. W. Knapp, Halle 1927. — F. A. Heydenreich, Die deutsche Steinkohlenteer-Industrie; Verl. W. Knapp, Halle 1931. — E. J. Fischer, Industrieteere und verwandte Produkte; Verl. W. Krapp, Halle 1933. — H. Strache, Die Produkte der destruktiven Destillation des Braunkohlenteers und der Mineralöle; Mitt. Inst. f. Kohlenvergasung, Wien 2 (1929) S. 13. — F. Hoyd, Der Krackprozeß in Anwendung auf den Braunkohlenteer; Mitt. Inst. f. Kohlenvergasung, Wien 2 (1929). S. 41. — F. Fischer, Verschwelung und Unterschätzung des Urteers; Brennstoff-Chem. 1 (1920) S. 65. — P. Heidenschreger, Über Neuerungen auf dem Gebiet der Entparaffinierung von Braunkohlenteer und seinen Destillaten; Brennstoff-Chem. 2 (1921) S. 49, 73 u. 81. — H. Tropsch, Zusammensetzung von Hoch- und Tieftemperaturteeren; Brennstoff-Chem. 2 (1921) S. 251. — A. Weindel, Beiträge zur Kenntnis der Urteerphenole; Brennstoff-Chem. 3 (1922) S. 245. — H. Trutnovsky, Gasbenzin aus Braunkohlen; Braunkohle 21 (1922) S. 445. — W. Gollmer, Beitrag zur Kenntnis der Basen aus Steinkohlenurteer; Brennstoff-Chem. 4 (1923) S. 1. — Weissgerber u. Moshrie, Beiträge zur Kenntnis der Urteröle; Brennstoff-Chem. 4 (1923) S. 1. — Ketone, Aldehyde und Schwefelverbindungen im Urteerleichtöl; Brennstoff-Chem. 4 (1923) S. 81. — F. Schütz, Über die Natur der Kohlenwasserstoffe des Urteerleichtöles; Brennstoff-Chem. 4 (1923) S. 84. — Hyg., Größere Mengen von Karbolsäure in Urteer; Brennstoff-Chem. 4 (1923) S. 84. — Dies., des Nachdunkeln von Urteerölen; Brennstoff-Chem. 4 (1923) S. 85. — A. Jäger, Über die Ursache Phenole im Steinkohlenurteer; Brennstoff-Chem. 4 (1923) S. 257. — Hofmann u. Heyn, Über feste wirkung von Schwefel auf Kohlenwasserstoffe; Braunkohlenarch. 1923, Nr. 4, S. 40. — K. v. Walther u. W. Bielenberg, Über die Säurestoffaufnahme von Braunkohlen und Braunkohlenteerölen bei Gegenwart von Alkalihydroxyd; Braunkohlenarch. 1923, Nr. 4, S. 43. — Tropsch u. Philippovich, Bestimmung von Äthylen und seinen Homologen im Schwelgas; Brennstoff-Chem. 4 (1923) S. 147. — F. Seidenschnur u. Schmidt, Entkreosotierung von Braunkohlenteer und seinen Destillaten; Braunkohlenarch. 1923, Nr. 5/6, S. 1. — v. Walther u. H. Steinbrecher, Behandlung des Paraffins mit Wasserdampf; Braunkohlenarch. 1923, Nr. 7, S. 10. — R. Weissgerber, Beiträge zur Kenntnis der Urteröle; Brennstoff-Chem. 5 (1924) S. 203. — H. Tropsch, Zur Kenntnis der alkalilöslichen Bestandteile des Urteers; Brennstoff-Chem. 5 (1924) S. 224. — A. Thau, Die Trennung von Öl und Pech nach dem Lessing-Verfahren; Glückauf 60 (1924) S. 909. — E. Erdmann, Wasserstoff und Säckstoff in Schwelgasen; Braunkohle 23 (1924) S. 685. — Ruhemann u. Zeller, Über die Schwelgase; Braunkohle 23 (1924) S. 432. — Pfaff u. Trutnovsky, Zur Kenntnis des Schwelgases; Braunkohle 23 (1924) S. 122. — R. v. Walther, H. Steinbrecher u. W. Bielenberg, Studien über die Aufarbeitung des Braunkohlenurteers ohne Destillation; Braunkohlenarch. 1924, Nr. 8, S. 50. — Dies., Studien über die Aufarbeitung des Braunkohlenurteers ohne Destillation; Braunkohlenarch. 1925, Nr. 9, S. 69. — R. v. Walther u. W. Bielenberg, Entkreosotierung von Teeren und Teerölen mittels festen Kalziumhydroxyd; Braunkohlenarch. 1925, Nr. 9, S. 64. — F. Seidenschnur u. D. Witt, Die technische Paraffingewinnung aus Braunkohlenteeren unter Verwendung leichtflüssiger Lösungsmittel; Braunkohlenarch. 1926, Nr. 10, S. 14. — R. v. Walther u. G. Benthin, Versuche zur thermischen Zersetzung des Braunkohlenteers; Braunkohle 20 (1927) S. 240. — Fr. Frank, Über die Bedeutung der Braunkohlenbenzine für Explosionsmotoren und ihre Beziehungen zu den Schmierölen; Braunkohle 20 (1927) S. 853. — Frank u. Schneider, Versuche über die motorische Eignung von Braunkohlenbenzin; Braunkohle 20 (1927) S. 853. — Frank Ruhemann u. Herzenberg, Über die aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen des Braunkohlenteers; Braunkohle 26 (1927) S. 825 u. 858. — Erdely u. Aimasi, Über die Behandlung von Krack- und Urteerbenzin mit Schwefelsäure und flüssiger schwefliger Säure; Brennstoff-Chem. 8 (1927) S. 338. — D. Witt u. F. Schuster, Über die Reinigung von Abwässern aus Braunkohlenschwelanlagen; Gas- u. Wasserfach 71 (1928) S. 142. — F. Seidenschnur, Leuchtgasgewinnung aus Braunkohle; Braunkohle 27 (1928) S. 273 u. 324. — P. Rosin u. H. Just, Über Bestimmung und Extraktion der Phenole in den Abwässern der Braunkohlenschwelereien; Z. angew. Chem. 43 (1929) S. 965, 984 u. 1002. — A. Hagemann, Über das thermische Verhalten der Phenole; Braunkohle 28 (1929) S. 1078 u. 1095. — S. Ruhemann, Über das thermische Verhalten der Phenole und Basen des Braunkohlenteers; Braunkohle 28 (1929) S. 749. — Schmidt, Beitrag zur Oxydation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel mit Hilfe von Braunkohlenkoks als Katalysator; Braunkohlenarch. 1930, Nr. 12, S. 12. — H. Steinbrecher, Raffination von Mineralölen durch kalte Fraktionierung; Braunkohlenarch. 1930, Nr. 31, S. 1. — H. Bach, Der derzeitige Stand der Reinigung phenolhaltiger Wässer aus Kokiereidestillationsanlagen; Wasser u. Gas 20 (1930) S. 393. — Neuhaus u. Hagemann, Das thermische Verhalten der Phenole bei hohen Drücken; Braunkohle 30 (1931) S. 940 u. 976. — B. Kerényi, Untersuchungen über das Harzbitumen und das Bitumen B der Braunkohle und deren thermische Spaltprodukte; Braunkohle 30 (1931) S. 508 u. 529. — Varga u. Makray, Katalytische Druckhydrierung eines Braunkohlenkrackbenzins; Brennstoff-Chem. 12 (1931) S. 289. — Staesammler, Versuche zur Hochschwelung von Braunkohlenteerölen auf Graphitkoks; Brennstoff-Chem. 12 (1931) S. 42. — Dolch u. Pöchmüller, Steigerung von Gasausbeute auf Gasbenzinen durch Teerkrackung; Braunkohle 30 (1931) S. 5 u. 23. — F. Seidenschnur, Briketterung von Braunkohlenkoks; Braunkohle 30 (1931) S. 583. — C. Schönburg, Über ein neues Verfahren zur Phenolgewinnung aus Gewässern; Brennstoff-Chem. 12 (1931) S. 69. — Ruhemann u. Baumbach, Über die Schwefelverbindungen des Braunkohlenbenzins und ihr Verhalten bei der Raffination mit Schwefelsäure; Braunkohle 31 (1932) S. 849 u. 865. — K. Gieseler, Trennung der neutralen und sauren Bestandteile der Braunkohlen-

Latex mittels verflüssigten Ammoniaks; Braunkohle 31 (1932) S. 781. — Hagemann, Über das thermische Verhalten der Neutralöle des Braunkohlenteers; Braunkohle 31 (1932) S. 781. — Hagemann, Über die Kohlenwasserstoffe

Verhalten der Phenole bei hohen Drücken; Braunkohle 30 (1931) S. 949 u. 976. — B. Kerényi, Untersuchungen über das Harzbitumen und das Bitumen B der Braunkohle und deren thermische Spaltprodukte; Braunkohle 30 (1931) S. 508 u. 529. — Varga u. Makray, Katalytische Druckhydrierung eines Braunkohlenkrackbenzins; Brennstoff-Chem. 12 (1931) S. 389. — Staemmler, Versuche zur Entschwefelung von Braunkohlenteerölen mit Grudekoks; Brennstoff-Chem. 12 (1931) S. 43. — Dolch u. Fochmüller, Steigerung von Gasausbeute und Gasheizwert durch Teerkrackung; Braunkohle 30 (1931) S. 5 u. 23. — F. Seidenschnur, Brikettierung von Braunkohlenkoks; Braunkohle 30 (1931) S. 585. — C. Schönburg, Über ein neues Verfahren zur Phenolgewinnung aus Gewässern; Brennstoff-Chem. 12 (1931) S. 69. — Rühemann u. Baumbach, Über die Schwefelverbindungen des Braunkohlenbenzins und ihr Verhalten bei der Raffination mit Schwefelsäure; Braunkohle 31 (1932) S. 549 u. 565. — K. Giesler, Trennung der neutralen und sauren Bestandteile der Braunkohlen-

teere mittels verflüssigten Ammoniaks; Braunkohle 31 (1932) S. 781. — Hagemann u. Skärblom, Das thermische Verhalten der Neutralöle des Braunkohlenteers; Braunkohle 31 (1932) S. 162 u. 171. — W. Alder, Krackung von Schwelgas und Schwelteer aus Braunkohle; Braunkohle 31 (1932) S. 378. — Pflugk, Untersuchungen über den Einfluß der bei der Oxydation von Paraffin zu Fettsäuren unter Atmosphärendruck maßgebenden Faktoren; Braunkohlenarch. 1932, Nr. 37, S. 1. — F. Seidenschnur, Die Hydrierung von Braunkohlenteer; Braunkohle 32 (1933) S. 853 u. 872. — R. Schmidt, Die Gewinnung von Wasserstoff aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen mit Braunkohlenkoks als Katalysator; Braunkohle 32 (1933) S. 889. — F. Seidenschnur, Die Hydrierung von Braunkohlenteer nach dem Kleverschen Verfahren; Braunkohle 32 (1933) S. 853 u. 872. — Hofmeister u. Wisselinck, Über die Einwirkung von Metallen auf die im rohen Schwelbenzin enthaltenen Schwefelverbindungen; Brennstoff-Chem. 14 (1933) S. 286. — H. Bromme, Beiträge zur Kenntnis der Inhaltstoffe des Braunkohlengasbenzins; Braunkohlenarch. 1933, Nr. 39, S. 1. — Mäneck, Studien über die Entschwefelung von Braunkohlendestillaten mittels Ozon; Braunkohlenarch. 1933, Nr. 40, S. 63. — F. Sierp, Die Anwendung der aktiven Kohle zur Entphenolung des rohen Ammoniakwassers; Gas- u. Wasserfach 76 (1933) S. 105. — A. Jahn, Braunkohlenschwelgas als Stadtgas; Öl u. Kohle 2 (1934) S. 212. — M. Naphtali, Steinkohlenschwelteer; Brennstoff-Chem. 16 (1935) S. 67. — R. Heinze, Die motorische Eignung von Braunkohlenkraftstoffen; Braunkohle 34 (1935) S. 639. — H. Wasserfuhr, Der neuzeitliche Straßenbau als Absatzgebiet für Braunkohlen-Schwelteer-Spaltpeche; Braunkohle 34 (1935) S. 200. — R. Schmidt, Braunkohlenschwelteer; Brennstoff-Chem. 16 (1935) S. 241. — Geidies, Beitrag zur Schwefelsäureraffination von Braunkohlenbenzin; Braunkohlenarch. 1935, Nr. 43, S. 1. — Winter, Free u. Möddig, Eignung phenolfreier Leichtöle von hydriertem Urteer als Motortreibmittel; Glückauf 72 (1936) S. 733. — H. Hock, Steinkohlenschwelerzeugnisse, ihre Eigenschaften und Verwendung; Ber. Tagung „Heimische Treibstoffe", Verl. Amt f. Techn. Nürnberg 1936, S. 62. — H. Jäger, Wirtschaftliche Verwertung der Schwelerzeugnisse; Ber. Tagung „Heimische Treibstoffe", Verl. Amt f. Techn. Nürnberg 1936, S. 68. — J. Biermann, Flüssiggas im Rahmen heimischer Treibstoffverwendung; Ber. Tagung „Heimische Treibstoffe", Verl. Amt f. Techn. Nürnberg 1936, S. 73. — Winter, Free u. Möpnig, Über den Einfluß des Schwefels auf die Hydrierung des Schwelteers; Brennstoff-Chem. 18 (1937) S. 320.

Über Betriebserfahrungen mit der Steinkohlenschwelanlage Bauart „Krupp-Lurgi" auf Schachtanlage Amalie der Fried. Krupp Aktiengesellschaft, Bergwerke Essen

Von K. Brüggemann.

Im April 1936 wurde auf der Schachtanlage Amalie der Fried. Krupp Aktiengesellschaft, Bergwerke Essen, eine Steinkohlenschwelanlage Bauart Krupp-Lurgi mit einer täglichen Durchsatzleistung von 40 t Kohle in Betrieb genommen. Die Anlage ist bis heute also in einer Zeitspanne von über 2 Jahren ununterbrochen in Betrieb. Die konstruktive Ausgestaltung ist auf den erfolgreichen Betrieb einer kleinen Versuchsanlage auf der Zeche Helene mit einem Durchsatz von 4 t Kohle in 24 Stunden aufgebaut. Es soll hier von einer eingehenden Beschreibung der Anlage Abstand genommen werden, da in den zahlreichen Veröffentlichungen über die Steinkohlenschwelung in der letzten Zeit auch das Prinzip der Steinkohlenschwelöfen Bauart Krupp-Lurgi mehrfach behandelt wurde. Vor allem ist hier die Veröffentlichung von F. Meyer[1]) zu erwähnen, in der eine genaue Beschreibung der Schwelanlage Amalie mit einer größeren Anzahl von Bildern gebracht wird.

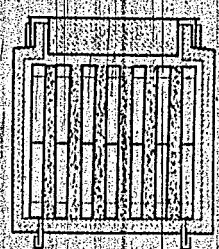
Wenn im folgenden auf einige Erfahrungen, die beim Betrieb der Schwelanlage gemacht worden sind, näher eingegangen werden soll, so kann die Berechtigung hierfür darin gesehen werden, daß diese Anlage neben der nach dem gleichen Verfahren und mit ungefähr derselben Durchsatzleistung arbeitenden der Saargruben verwaltung die einzige Steinkohlenschwelanlage in Deutschland ist, die seit längerer Zeit als voll zu werten ist und nicht nur zu Versuchszwecken betrieben wird, während der Schwelkoks im großen Umfang metallurgischen Zwecken zugeführt wird.

Über die Schwelung der Steinkohle sind seit der Zeit, nach dem Kriege, zahlreiche und wertvolle Erfahrungen gesammelt worden. So besteht über das Ausbringen und die Verwertungsmöglichkeit der Nebenprodukte schon seit langem restlose Klarheit. Anders verhält es sich mit der Wahl eines geeigneten Schwelofens und mit der Qualität des anfallenden Schwelkokses. Diese Fragen waren vor einem Jahrzehnt, als die hoffnungsvollen Versuche zur betriebsmäßigen Durchführung der Steinkohlenschwelung infolge des wirtschaftlichen Niedergangs in Deutschland fast vollständig eingestellt wurden, noch nicht gelöst. In jener Zeit sind aber die Bedingungen erkannt worden, unter denen sich die Schwelung zur Herstellung eines stückigen Schwelkokses aus Feinkohle mit einem gewissen Aufblähvermögen durchführen läßt, und die heute allgemein anerkannt sind.

Diese Bedingungen sind:

1. Schwelung der Kohle im Rohzustand und in dünner Schicht;
2. Beibehaltung der Umlaufheizung bei Verwendung von Eisen als Baustoff für die Schwelzellen unter Vermeidung von direkter Flammenstrahlung.

Auf diesen Grundbedingungen ist die Schwelanlage Amalie aufgebaut. Der Ofen selbst wurde von Dr.-Ing. J. Geller auf Anregung von Dr.-Ing. P. Müller entwickelt. Bei der Entwicklung des Ofens stand man sich hauptsächlich vor dem Gedanken leiten lassen, einen Schwelofen zu bauen, der möglichst einfach in seinem Aufbau war und keine komplizierten Einrichtungen aufwies, die den Betrieb erschweren und zu Störungen Anlaß geben könnten. Der einfache Aufbau ohne maschinelle und bewegliche Teile versprach aber auch erforderlich, um von vornherein eine lange Lebensdauer der Schwelöfen zu gewährleisten. Man muß hierbei berücksichtigen, daß bei den in den Schwelöfen herrschenden Temperaturen um 600 herum der Werkstoff, aus dem die Zellen der Öfen hergestellt werden, das Eisen, stark beansprucht wird. Die einfachste und beständigste Ausführung für einen Ofen zur Erhitzung der Kohle unter Luftabschluß ist zweifellos der Koksofen. Dieser bewährte Ofen wurde daher für die Ausbildung des Schwelofens Bauart Krupp-Lurgi unter Beibehaltung der Konizität des Ofens nach der Koksseite hin als Vorbild genommen. Da für die Schwelung der Kohle eine Breite des Ofens von 100 bis 400 mm, wie sie bei dem Bau von Koksöfen allgemein angewendet wird, nicht in Frage kam, mußte diese Breite aufgeteilt werden. Die Aufteilung wurde so vorgenommen, daß bei der Anlage Amalie 6 Schwelzellen, die von den Heizzügen umgeben sind, mit einer mittleren Breite von 85 mm einen Schwelofen darstellen. Selbstverständlich konnten derartig schmale Zellen nicht in der Länge gekannt werden, wie sie bei den Koksöfen üblich ist. Auch ergeben eine waagerechte Anordnung der Zellen infolge der Schwierigkeit beim Ausdrücken des Schwelkokses aus den schmalen Zellen nicht angebracht. Die Zellen wurden deshalb senkrecht angeordnet, wie es durch die Abbildung 1 veranschaulicht wird.



Abbild. 1.

[1]) Glückauf 1936, S. 33.

Abbild. 2.

Danach ist der Schwelofen als ein Abschnitt eines auf den Kopf gestellten Koksofens anzusehen, dessen Breite in mehrere Zellen unterteilt ist. Schon die Betrachtung des Schnittes durch den Ofen mit seinen ortsfesten Zellen zeigt die Einfachheit und Stabilität des Aufbaus. Die Wände der Heizzellen sind aus normalen Flußstahlblechen von ausreichender Stärke zusammengeschweißt. In den Heizzellen wird mit Hilfe eines Gebläses ein Verbrennungsgas umgewälzt, das durch isolierte Heizgaskanäle geführt wird und nur in den Heizzellen selbst direkt mit den Eisenwänden in Berührung kommt. Durch entsprechende Ausbildung des Heizgassystems ist eine bewußt ungleichmäßige Beheizung zwecks gleichmäßiger Ausgarung der nach unten schwach konisch ausgebildeten Schwelzellen vorgenommen. Die Umlaufbeheizung wird durch Regelorgane und Meßinstrumente überwacht, so daß die Temperatur, die beim Eintritt in die Zellen 630 bis 640° nicht überschreiten soll, genau eingehalten werden kann. Der Wärmeverlust des Heizgases wird durch einen Brenner, der in die isolierten Heizgaskanäle hineinbrennt, ausgeglichen. Für eine nähere Unterrichtung über den Aufbau des Ofensystems sei auf die schon angegebene Beschreibung von Meyer verwiesen.

Die Schwelanlage Amalie umfaßt 6 Schwelöfen. 1 Ofen haben je 6 Schwelzellen mit einer Höhe von 1,8 m, einer Länge von 2 m und einer mittleren Breite von 85 mm bei dem 6. Ofen sind die Zellen 3 m lang und 2 m hoch. Der Nutzinhalt der Schwelzellen eines jeden Ofens von 2 m Länge ist rd. 2 m³, der Nutzinhalt des Ofens mit Zellen von 3 m Länge 3 m³. An diesen Öfen konnte die Eignung der Ofenbauart und die Qualität der aus verschiedenen Kohlen und bei verschiedener physikalischer Aufbereitung der Kohle erhaltenen Kokse in der langen Betriebszeit eingehend untersucht werden.

Zunächst seien hier einige Bemerkungen über den Schwelvorgang selbst gemacht. Zwischen der Verkokung und der Schwelung bestehen große Unterschiede. Bei der Verkokung bilden sich bekanntlich durch das Schmelzen der Kohle plastische Zonen, die im Verlauf der Garungszeit von den Kammerwänden aus nach dem Innern des Kohleneinsatzes zu wandern und sich in der Mitte treffen. Diese eng begrenzten plastischen Zonen sind für Gase undurchlässig und bilden für das Fortschreiten der Temperatur einen so weitgehenden Abschluß, daß in der unverkokten Kohle jenseits der plastischen Zonen der Wassergehalt nur sehr langsam verdampft und die Kohle so lange eine Temperatur von ungefähr 100° behält, bis sie von der plastischen Zone und damit dem eigentlichen Schmelzvorgang erreicht wird. Der Temperaturverlauf in der Mitte eines Koksofens während der Garungszeit zeigt bei-piel-weise die in der Abbildung 2 wiedergegebene Verlauf.

Danach ist im vorliegenden Beispiel bei einer Gärungszeit von 24 Stunden die Temperatur in der Mitte des Ofens nach 12 Stunden noch 100° und steigt dann schnell an. Ganz anders ist der Temperaturverlauf in der Mitte einer Schwelzelle. In den Zellen sind während der Garungszeit zahlreiche Temperaturmessungen gemacht worden. Den typischen Temperaturverlauf in der Mitte einer 85 mm breiten Schwelzelle sowohl mit Bezug auf die Höhe als auch mit Bezug auf die Breite veranschaulicht die Abbildung 3.

Abbild. 3.

Die Temperaturkurve ist beim Durchsatz der gleichen gut schmelzenden Kokskohle mit einem Gehalt von rund 23% flüchtigen Bestandteilen aufgenommen, wie sie auch bei der Aufnahme des Temperaturverlaufs im Kokskofen der daneben liegenden Kokerei eingesetzt ist. Der stetig ansteigende Temperaturverlauf zeigt, daß sich hier keine ausgesprochen plastischen Zonen, wie bei der Verkokung gebildet haben, die das Eindringen der Wärme in das Innere des Kohlenein-atzes verhindern. Die Koksbildung bei der Verkokung erfolgt nur in den eng begrenzten plastischen Schichten. Bei der Schwelung befindet sich der ganze Zelleninhalt fast gleichzeitig im plastischen Zustand und in der Koksbildung, nachdem vorher das gesamte physikalisch gebundene Wasser ausgetrieben worden ist. Im Betrieb kann nach dem Füllen eines Ofens mit einer Kohle mit 8% Wassergehalt beobachtet werden, daß in der ersten halben Stunde fast das gesamte Wasser ausgetrieben wird.

Dieser Temperaturverlauf gibt eine Bestätigung der Richtigkeit der Schwelung in dünnen Schichten, in eisernen Zellen und bei Anwendung der Umlaufbeheizung. Würde man versuchen in dicken Schichten zu

schwelen, dann würde die Erwärmung dieser großen Kohlenmengen zu langsam vor sich gehen, um noch eine fördrliche Koksbildung genügend schnelle Temperatursteigerung zu erhalten. Die Bildung eines guten Schwelkokses hängt wesentlich von einem ausreichend schnellen Temperaturanstieg im Schmelzbereich der Kohle ab, der meistens zwischen 350 und 450° liegt. Je schneller der Temperaturanstieg ist, um so mehr kommen alle Bestandteile, die an dem Schmelzfluß und der Koksbildung beteiligt sind, gleichzeitig zur Wirkung, um so weniger können sich bei Kohlen mit verschiedener Vor-, Haupt- und Nachentgasung für die Koksbildung wichtige Bestandteile durch vorheriges Entgasen oder zu späte Umsetzung ihrer Aufgabe zur Koksbildung entziehen. Neben der Schwelung in dünnen Schichten ist es in Anbetracht der niedrigen Schweltemperaturen zur Beschleunigung des Schwelvorganges wichtig, einen Ofenbaustoff mit großer Wärmeleitfähigkeit zu verwenden. Hier ist das Eisen den feuerfesten Steinen weit überlegen. Um bei der Anwendung vom feuerfesten Steinen die erforderliche schnelle Umsetzung im Schmelzbereich der Kohle zu erreichen, müßte zwangläufig mit höheren Temperaturen gearbeitet werden, wobei man dann zur Mitteltemperaturverkokung käme, auf die aber bei der Schwelung kein Wert zu legen ist. Außerdem würde ein so hergestellter Koks beträchtliche Unterschiede im Gehalt an flüchtigen Bestandteilen über die ganze Kammerbreite hin aufweisen. Die Umlaufbeheizung schließlich ist erforderlich, um möglichst schnell eine große Wärmemenge an die zu schwelende Kohle heranzubringen. Die Wärmegase müssen so schnell umlaufen, daß der Temperaturunterschied zwischen Eintritt in die Heizzellen und Austritt aus den Heizzellen allerhöchstens 40 bis 60° beträgt. Zusammenfassend kann man sagen, daß bei der Hochtemperaturverkokung durch die Ausbildung der englegrenzten undurchlässigen plastischen Schichten die Koksbildung bis zu einem gewissen Grad von selbst geregelt wird, während bei der Schwelung erst die Bedingungen für eine gute Koksbildung geschaffen werden müssen. Alle Maßnahmen zur Verbesserung der Qualität des Schwelkokses müssen darauf hinzielen, einen möglichst schnellen Temperaturanstieg des gesamten Kohleneinsatzes zu erzielen.

Daß diese Bedingungen bei den Schwelöfen Bauart Krupp-Lurgi weitgehend erfüllt sind, geht aus dem Verlauf der in der Mitte der Schwelzellen aufgenommenen Temperaturkurve (Abbild. 3) hervor. Die Temperatur steigt schnell an und beträgt schon nach 3½ Stunden 450°. Bei Beendigung der Garungszeit nach 4½ Stunden hat die Temperatur in der Mitte bei der gewählten Umwälzgeschwindigkeit des Verbrennungsgases 520° erreicht. Der Koks ist dann soweit ausgegart, daß er nur noch 8 bis 10° flüchtige Bestandteile enthält.

Als zweite Temperaturkurve ist in der Abbildung 3 die mittlere Temperatur in den Heizzügen des Schwelofens, die als Mittel der Eintritts- und Austrittstemperatur errechnet ist, aufgezeichnet. Wie die gleichbleibende Höhe der Temperatur während der ganzen Garungszeit zeigt, ist durch die Umlaufbeheizung und deren besondere Ausbildung bei dem Krupp-Lurgi-Ofen eine gleichmäßige Zuführung der Wärme gewährleistet. Die in der Heizzelle gemessene Temperatur schwankt bei der für den Versuch gewählten Temperatur geringfügig um eine Mittellinie von 595°. Während des Hauptstickstoffverbrauches am Beginn der Garungszeit ist sie nur um 10° geringer als zum Schluß der Garungszeit.

Um das Fortschreiten der Algarung an dem Kohleninhalt der Zellen selbst festzustellen, sind nach 1-, 2- und 3stündiger Garungszeit Proben aus den Zellen entnommen worden. Abbildung 4 veranschaulicht das Aussehen des Kohleninhaltes nach diesen Garungszeiten.



nach 1 Stunde nach 2 Stunden nach 3 Stunden

Abbild. 4.

Nach einstündiger Garungszeit liegt fast der gesamte Kohleninhalt noch als Kohle vor. Nur die an den Wänden anliegenden Kohleschichten fangen an zu schmelzen. Ist die Garungszeit um eine Stunde weiter fortgeschritten, befindet sich fast der gesamte Kohleninhalt schon im Schmelzfluß und nur in der Mitte kann man noch eine dünne Kohleschicht feststellen, die noch nicht ganz geschmolzen ist. Nach 3 Stunden schließlich ist die Kohle vollständig im Schmelzfluß. Diese Befunde stehen im Einklang mit der Temperaturmessung, die nach 2 Stunden eine Temperatur von ungefähr 350° und nach 3 Stunden von 420° in der Mitte der Schwelzellen anzeigt.

Der Temperaturverlauf im Schwelofen läßt auch Rückschlüsse auf das Treiben der Kohle während des Schmelzvorganges zu. Bei den Ruhrkohlen, die in dieser Arbeit in den Bereich der Betrachtungen gezogen sind, ist bei einer Kohle mit einem Gehalt von 18 bis 21% flüchtigen Bestandteilen das Treiben bekanntlich am schärfsten ausgeprägt. Es wird bei der Verkokung verursacht durch den Druck der in der zähen Schmelze der plastischen Zonen sich entwickelnden Gasblasen. Da sich bei dem Schwelvorgang während des Schmelzprozesses diese zähen plastischen Schichten, aus denen die Gasblasen mit unter hohem Druck entweichen können, nicht bilden, kann ein größerer Treibdruck nicht auftreten. Dies hat sich in der Praxis beim verschiedenen Durchsatz einer stark treibenden und wenig schwindenden Kohle von 19,5 bis 21% flüchtigen Bestandteilen gezeigt. Diese Kohle, die im Koksofen nur stark aufgemahlen und mit einem niedrigen Schüttgewicht eingesetzt werden konnte, da sonst der Ofengang sehr schwer war und die Öfen

wände nach kurzer Zeit zerfiel wurden, wurde im Schwelofen ohne Aufmahlung und ohne Herabsetzung der Schüttgewichte eingesetzt. Hierbei zeigte sich nicht die geringste Beeinflussung der Wände der Schwelzellen, und der Koks konnte nach einem leichten Andrücken ohne Schwierigkeiten ausgetragen werden.

Im übrigen wird von Fall zu Fall zu entscheiden sein, welche Kohlen zum Schwelen geeignet sind. Interessant sind vor allem die Kohlen mit einem Gehalt von 27 bis 38% flüchtigen Bestandteilen, die neben einem Schwelkoks von ausgezeichneter Beschaffenheit eine möglichst hohe Teer- und Leichtölausbeute ergeben, sich aber für die Verkokung nicht besonders eignen, da der aus dieser Kohle erzeugte Hochtemperaturkoks eine geringere Qualität hat als der Hochtemperaturkoks aus Fettkohle, wenn nicht besondere Aufbereitungsmaßnahmen getroffen werden. Bei diesen fast ausschließlich stark schrumpfenden Kohlen spielt der Treibdruck praktisch überhaupt keine Rolle mehr. Man kann im Gegenteil diese Kohle in die Zellen einstampfen, ohne daß hierdurch etwa die Wände der Zellen leiden und der Austrag des Kokses erschwert wird. Auf diesen Punkt wird in den späteren Ausführungen noch näher eingegangen.

Auf der Schwelanlage Amalie wurden in umfangreichen Versuchsreihen die verschiedensten Kohlen mit einem Gehalt von 20 bis 35% flüchtigen Bestandteilen durchgesetzt. Besonderen Wert legte man darauf, die geeignetsten physikalischen Bedingungen des Kohleneinsatzes zur Erzielung einer möglichst guten Koksqualität kennen zu lernen. Der Aufbereitung der Kohle wurde deshalb große Beachtung geschenkt. Um die Kohle mischen zu können, sind 2 Kohlenbunker mit Verteilertellern vorhanden. Für den Zusatz von Koksgrus ist ein weiterer Bunker und eine Kugelmühle eingebaut, die ein Aufmahlen des Koksgruses auf eine Körnung von 80% unter 1 mm gestattet. Die Aufbereitungsanlage für die Kohle wird vervollständigt durch eine Schlagradmühle, deren Stäbe für eine mehr oder weniger feine Aufmahlung und Auflockerung der Kohle mit verschiedenen Umdrehungen oder auch einzeln arbeiten können.

Mit diesen Hilfseinrichtungen ist es möglich, die Kohle nach den verschiedensten Gesichtspunkten aufzuarbeiten und bezüglich der Mischung, Kornfeinheit und Schüttgewicht jede gewünschte Änderung zu erreichen. Aus dem großen zur Verfügung stehenden Untersuchungsmaterial sollen einige besonders bemerkenswerte Ergebnisse eingehender behandelt werden.

Zum großen Teil wurde in der Schwelanlage eine Fettkohle mit einem Gehalt von 22 bis 25% flüchtigen Bestandteilen durchgesetzt. Diese Kohle wurde wegen ihres geringen Aschengehaltes gewählt, da für den anfallenden Koks, der für metallurgische Zwecke Verwendung findet, ein möglichst geringer Aschengehalt gefordert wurde. Wie zu erwarten war, ist aus dieser Kohle mit den guten Schmelzigenschaften fortlaufend ein guter Schwelkoks zu erzeugen. Die Qualität des Kokses mit Bezug auf die Festigkeit und den Grusanfall hing wesentlich von der Aufbereitung der Kohle ab. Wurde die Kohle aufgemahlen und mit einem niedrigen Schüttgewicht in die Zellen gefüllt, so fiel der Koks beim Ofen des unteren Ofenverschlusses nach beendeter Garung zerfällt in großen Platten von selbst aus den Zellen heraus. Der Koks hatte ein gutes Aussehen und ein vollständig homogenes Gefüge ohne jede Schrumpfnaht. Die besten Werte für die Festigkeit und den Grusanfall wurden aber bei einem Koks aus so vorbereiteter Kohle nicht erhalten. Um für die Festigkeit und den Grusanfall die besten Bedingungen zu schaffen, mußte die Kohle grob mit einem möglichst hohen Schüttgewicht eingesetzt werden. Wie sich beim Schwelen der verschiedensten Kohlen immer wieder zeigte, wird aus der groben nicht aufgemahlenen Kohle der beste Schwelkoks erhalten. Auch wenn man die fein aufgemahlene Kohle durch leichtes Einstampfen in die Zellen auf dasselbe Schüttgewicht bringt wie die grobe Kohle, ist der aus der groben Kohle hergestellte Koks mit Bezug auf Festigkeit und geringeren Abrieb besser. Diese Tatsache ist insofern bemerkenswert, als sie den bisherigen bei der Hochtemperaturverkokung gemachten Erfahrungen widerspricht, nach denen der Schmelzfluß der Kohle und die Beschaffenheit des erzeugten Kokses bei Einsatz einer feineren Kohle besser ist als bei Einsatz einer groben Kohle. Unter einer groben Kohle ist hierbei nicht eine Kohle mit überwiegendem Anteil an grober Körnung zu verstehen, sondern eine Kohle, wie sie im allgemeinen der natürlichen Kornzusammensetzung der aufbereiteten Kokskohle entspricht. Die mittlere Kornzusammensetzung einer derartigen Kohle ist ungefähr folgende:

Körnung		
0	– mm	30–40%
1	3 „	30–40%
3	6 „	20–30%
6	10 „	5%

Nach den Betriebserfahrungen ist von allen Körnungen ein höherer Anteil der Körnung von 3 bis 6 mm, die bei der Aufmahlung der Kohle zum größten Teil zerkleinert wird, für die Erzeugung der besten Koksqualität nötig. Man muß hierbei annehmen, daß die gröberen Kohlepartikelchen Keime darstellen, an die sich beim Schmelzen die feineren Kohlepartikelchen anlagern. Durch die gleichmäßige Durchsetzung der Kohle mit solchen Keimen wird die Koksfestigkeit erhöht. Eine wesentliche Rolle wird bei diesen Vorgängen auch der gegenüber der Verkokung andersgeartete gleichzeitige Schmelzfluß der gesamten Kohle spielen. Im übrigen hat der aus feiner und grober Kohle hergestellte Schwelkoks dieselben Eigenschaften. Ein Unterschied besteht nur darin, daß der aus feiner Kohle erzeugte Schwelkoks ein feineres Porengefüge hat als der Schwelkoks aus grober Kohle, während bei beiden Koksen der Gesamtporenraum die gleiche Größenordnung aufweist. Der Unterschied im Porengefüge bedingt nicht etwa auch einen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit und der leichten Verbrennbarkeit des Kokses. Die typischen Verbrennungseigenschaften, die der Schwelkoks als künstlich gemagerte Kohle hat, sind hauptsächlich dadurch bedingt, daß der Schwelkoks auf Grund der niedrigen Schwelltemperaturen noch Wasserstoff noch leicht verbrennliche Kohlenwasserstoffverbindungen enthält und eine schwer verbrennliche Graphithaut der Porenwände meist nicht entstanden ist. Wenn durch die Ausbildung des Porenraumes eine Beeinflussung der Verbrennlichkeit eintreten sollte, was bei der praktischen Verwendung

wände nach kurzer Zeit zerstört wurden, wurde im Schwelofen ohne Aufmahlung und ohne Herabsetzung des Schüttgewichtes eingesetzt. Hierbei zeigte sich nicht die geringste Beeinflussung der Wände der Schwelzellen, und der Koks konnte nach einem leichten Andrücken ohne Schwierigkeiten ausgetragen werden.

Im übrigen wird von Fall zu Fall zu entscheiden sein, welche Kohlen zum Schwelen geeignet sind. Interessant sind vor allem die Kohlen mit einem Gehalt von 27 bis 30% flüchtigen Bestandteilen, die neben einem Schwelkoks von ausgezeichneter Beschaffenheit eine möglichst hohe Teer- und Leichtölausbeute ergeben, sich aber für die Verkokung nicht besonders eignen, da der aus dieser Kohle erzeugte Hochtemperaturkoks eine geringere Qualität hat als der Hochtemperaturkoks aus Fettkohle, wenn nicht besondere Aufbereitungsmaßnahmen getroffen werden. Bei diesen fast ausschließlich stark schrumpfenden Kohlen spielt der Treibdruck praktisch überhaupt keine Rolle mehr. Man kann im Gegenteil diese Kohle in die Zellen einstampfen, ohne daß hierdurch etwa die Wände der Zellen leiden und der Austrag des Koksers erschwert wird. Auf diesen Punkt wird in den späteren Ausführungen noch näher eingegangen.

Auf der Schwelanlage Amalie wurden in umfassenden Versuchsreihen die verschiedensten Kohlen mit einem Gehalt von 20 bis 35% flüchtigen Bestandteilen durchgesetzt. Besonderen Wert legte man darauf, die gegebenen physikalischen Bedingungen des Kohleneinsatzes zur Erzielung einer möglichst guten Koksqualität kennen zu lernen. Der Aufbereitung der Kohle wurde deshalb große Beachtung geschenkt. Um die Kohle mischen zu können, sind 2 Kohlenbunker mit Verteilerteller vorhanden. Für den Zusatz von Koksgrus ist ein weiterer Bunker und eine Kugelmühle eingebaut, die ein Aufmahlen des Koksgrases auf eine Körnung von 80% unter 1 mm gestattet. Die Aufbereitungsanlage für die Kohle wird vervollständigt durch eine Schlagradermühle, deren Körbe für eine mehr oder weniger feine Aufmahlung und Auflockerung der Kohle mit verschiedenen Umdrehungen oder auch einzeln arbeiten können.

Mit diesen Hilfseinrichtungen ist es möglich, die Kohle nach den verschiedensten Gesichtspunkten aufzubereiten und bezüglich der Mischung, Kornfeinheit und Schüttgewicht jede gewünschte Änderung zu erreichen. Aus dem großen zur Verfügung stehenden Untersuchungsmaterial sollen einige besonders bemerkenswerte Ergebnisse eingehender behandelt werden.

Zum großen Teil wurde in der Schwelanlage eine Fettkohle mit einem Gehalt von 22 bis 25% flüchtigen Bestandteilen durchgesetzt. Diese Kohle wurde wegen ihres geringen Aschengehaltes gewählt, da für den anfallenden Koks, der für metallurgische Zwecke Verwendung findet, ein möglichst geringer Aschengehalt gefordert wurde. Wie zu erwarten war, ist aus dieser Kohle mit den guten Schmelzeigenschaften fortlaufend ein guter Schwelkoks zu erzeugen. Die Qualität des Koksers mit Bezug auf die Festigkeit und den Grusanfall hing wesentlich von der Aufbereitung der Kohle ab. Wurde die Kohle aufgemahlen und mit einem niedrigen Schüttgewicht in die Zellen gefüllt, so fiel der Koks beim Öffnen des unteren Ofenverschlusses nach beendeter Garungszeit in großen Platten von selbst aus den Zellen heraus. Der Koks hatte ein gutes Aussehen und ein vollständig homogenes Gefüge ohne jede Schaumnicht. Die besten Werte für die Festigkeit und den Grusanfall wurden aber bei einem Koks aus so vorbereiteter Kohle nicht erhalten. Um für die Festigkeit und den Grusanfall die besten Bedingungen zu schaffen, müßte die Kohle groß mit einem möglichst hohen Schüttgewicht eingesetzt werden. Wie sich beim Schwelen der verschiedensten Kohlen immer wieder zeigte, wird aus der groben, nicht aufgemahlenen Kohle der beste Schwelkoks erhalten. Auch wenn man die fein aufgemahlene Kohle durch leichtes Einstampfen in die Zellen auf dasselbe Schüttgewicht bringt wie die grobe Kohle, ist der aus der groben Kohle hergestellte Koks mit Bezug auf Festigkeit und geringeren Abrieb besser. Diese Tatsache ist insofern bemerkenswert, als sie den bisherigen bei der Hochtemperaturverkokung gemachten Erfahrungen widerspricht, nach denen der Schmelzfluß der Kohle und die Beschaffenheit des erzeugten Koksers bei Einsatz einer feineren Kohle besser ist als bei Einsatz einer groben Kohle. Unter einer groben Kohle ist hierbei nicht eine Kohle mit überwiegendem Anteil an grober Körnung zu verstehen, sondern eine Kohle, wie sie im allgemeinen der natürlichen Kornzusammensetzung der aufbereiteten Kokskohle entspricht. Die mittlere Kornzusammensetzung einer derartigen Kohle ist ungefähr folgende:

Körnung	0 – 1 mm	30 – 40%
„	1 – 3 „	30 – 40%
„	3 – 6 „	20 – 30%
„	6 – 10 „	5%

Nach den Betriebserfahrungen ist vor allen Dingen ein höherer Anteil der Körnung von 3 bis 6 mm, die bei der Aufmahlung der Kohle zum größten Teil zerkleinert wird, für die Erzeugung der besten Koksqualität nützlich. Man muß hierbei annehmen, daß die gröberen Kohlepartikelchen Kerne darstellen, an die sich beim Schmelzen die feineren Kohleteilchen anlagern. Durch die gleichmäßige Durchsetzung der Kohle mit solchen Kernen wird die Koksfestigkeit erhöht. Eine wesentliche Rolle wird bei diesen Vorgängen auch der gegenüber der Verkokung andersgeartete gleichzeitige Schmelzfluß der gesamten Kohle spielen. Im übrigen hat der aus feiner und grober Kohle hergestellte Schwelkoks dieselben Eigenschaften. Ein Unterschied besteht nur darin, daß der aus feiner Kohle erzeugte Schwelkoks ein feineres Porengefüge hat als der Schwelkoks aus grober Kohle, während bei beiden Koksen der Gesamtporenraum die gleiche Größenordnung aufweist. Der Unterschied im Porengefüge bedingt nicht etwa auch einen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit und der leichten Verbrennlichkeit des Koksers. Die typischen Verbrennungseigenschaften, die der Schwelkoks als künstlich gemagerte Kohle hat, sind hauptsächlich dadurch bedingt, daß der Schwelkoks auf Grund der niedrigen Schweltemperaturen noch Wasserstoff, leicht verbrennliche Kohlenwasserstoffverbindungen enthält und eine schwer verbrennliche Graphitbaut der Porenwände noch nicht entstanden ist. Wenn durch die Ausbildung des Porengefüges eine Herabsetzung der Verbrennlichkeit eintreten sollte — was bei der praktischen Verwendung

nicht festgestellt werden konnte — was kann sie nur von untergeordneter Bedeutung sein.

Um auf das angezogene Beispiel der Schwelung einer Fettkohle zurückzukommen, sollen nachstehend die Werte für die Qualität des Kokses, der aus einer groben, leicht eingestampften Kohle mit hohem Schüttgewicht hergestellt ist, angegeben werden. Die eingesetzte Versuchskohle zeigt folgende Analysenwerte:

Immediatanalyse:

Wasser	8,2 %
Asche	3,24 „
fl. Bestandteile	22,40 „

Siebanalyse:

0 – 1 mm	38,7 %
1 – 3 „	34,4 „
3 – 6 „	23,2 „
6 – 10 „	3,7 „

Schüttgewicht der feuchten Kohle 0,810.

Infolge des hohen Schüttgewichtes und des dadurch bedingten größeren Kohleninhaltes der Zellen muß die Garungszeit gegenüber der früher angegebenen Zeit von 42½ Stunden auf 5 Stunden heraufgesetzt werden. Eine große Bedeutung für die Länge der Garungszeit kommt — wie bereits erwähnt — dem Wassergehalt der Kohle zu. Je geringer der Wassergehalt der eingesetzten Kohle ist, um so weniger Zeit ist selbstverständlich für die Verdampfung des Wassers erforderlich, um so mehr wird die Garungszeit verkürzt.

Bei Schwelung verdichteter Kohle fällt der Schwelkoks je nach Art der Schwelkohle und ihrer vorherigen Aufbereitung oft nicht von selbst aus den Zellen, sondern muß leicht angestoßen werden. Zu diesem Zweck hat man sich auch hier wieder an die Erfahrungen und Lehren des Kokereibetriebes angelehnt und eine einfache Druckvorrichtung entwickelt, mit deren Hilfe der Koks leicht ausgetragen werden kann. Ist der Koks durch ein leichtes Andrücken mit der Druckvorrichtung in Bewegung gekommen, so rutscht er weiter von selbst aus den schwach konischen Zellen heraus. Der Koks fällt in Platten an. Einige dieser Platten, die in ihrer Größe die gute Festigkeit des Kokses augenscheinlich bezeugen, sind in Abbildung 3 dargestellt. Zum Vergleich der verschiedenen Stückigkeit sind vor die Platten einige normale Stücke Hochtemperaturkoks gelegt.



Abbild. 3

Der Schwelkoks hat ein vollständig gleichmäßiges feines Gefüge ohne eine Schaumnahr. Die Abkühlung wird in Kühlern vorgenommen, in die der Koks beim Austrag aus dem Ofen hineinfällt. Wir haben festgestellt, daß dieser Art der Abkühlung ungefähr 6 h Sie wurde gewählt, um bei der kleinen Anlage größere Ausgaben zu ersparen. Für eine gute und gleichmäßige Abkühlung sollte nach unseren Erfahrungen der Koks — wenn man nicht die Trockenkühlung vorzieht — möglichst ausgebreitet auf eine Rampe oder in einen Löschwagen ausgetragen werden. Er kann so sorgfältig abgelöscht werden, daß er ohne Gefahr des Nachzündens nur einen geringen Wassergehalt von 2 bis 4 % hat.

An analytischen Daten wurden bei dem Schwelkoks aus der neben-stehend angeführten Kohle folgende Zahlen ermittelt:

Asche	3,7 %
fl. Bestandteile	9,1 „

Elementaranalyse (bez. auf aschefreien Schwelkoks):

Kohlenstoff	91,4 %
Wasserstoff	3,7 „
Schwefel	0,9 „

Oberer Heizwert (bez. auf aschefreien Schwelkoks):

	8240 Kcal.

Zündpunkt	396 °
Porosität	50,1 %
Trommelfestigkeit:	
über 40 mm	76,5 %

Kornaufbau des gebrochenen Kokses:

über 40 mm	17,2 %
40 – 20	9,8 „
20 – 10	3,8 „
10 – 6	2,0 „
unter 6	7,2 „

Wenn der Schwelkoks auch die Festigkeitswerte des Hochtemperaturkokses nicht ganz erreicht, so zeigen die Ergebnisse doch, daß dieser Schwelkoks bezüglich der Festigkeit dem Hochtemperaturkoks nur wenig nachsteht. Die Trommelfestigkeit mit 76,5 % über 40 mm ist als sehr gut zu bezeichnen, ebenso der geringe Grusanfall des Kokses beim Aufbrechen. Der Grusgehalt, der im allgemeinen als Anfall unter 10 mm eingesetzt wird, ist hier in die Körnungen 10 bis 6 mm und 6 bis 0 mm unterteilt, da die Körnung 10 bis 6 mm ein wertvoller Brennstoff für Kleingeneratoren — insbesondere Lastwagengeneratoren — ist und deshalb nicht als Grus zu bezeichnen ist. Ein Vergleich zwischen dem Grusanfall bei der Schwelung und Verkokung wird wohl niemals möglich sein, da beim Hochtemperaturkoks außerdem natürlichen Anfall an Kleinkoks nur ein geringer Teil des Kokses gebrochen wird, während der Schwelkoks, da die anfallenden Platten nicht verkaufsfähig sind, in seiner gesamten Menge gebrochen werden muß. Würde der Hochtemperaturkoks insgesamt gebrochen, so würde sich der Grusanfall, der im allgemeinen zwischen 2 und 6 % liegt, nicht wesentlich erhöhen.

Für das Brechen des Kokses ist ein Brecher eingebaut, dessen Brechzähne so angeordnet und angefahren sind, daß der Koks nur auf- spalten wird

und möglichst wenig Grus entsteht. Als gebrochenes Gut wird hauptsächlich Körnung 60/80 und 40/60 mm erhalten. Soll der größere Teil des Kokses eine kleinere Körnung haben, so steht ein Nachbrecher zur Verfügung, durch den die größeren Körnungen nachgebrochen werden, nachdem sie über einem Rollenrost von den kleineren Körnungen und dem Grus getrennt worden sind. Hierbei erhöht sich natürlich der Anteil des anfallenden Grases. Der gebrochene Koks muß selbstverständlich möglichst vorsichtig weiterbehandelt werden, um den Grusanfall nicht unnötig zu erhöhen. So sollte man z. B. keine Becherwerke für die Beförderung des Kokses mit Sieberei verwenden, den Transport vielmehr nur auf Bändern vornehmen. Durch grundsätzliche Abänderung des Brechvorganges sind wir nunmehr auch in der Lage, den Koksgrusanfall auf ein Minimum herabzudrücken.

Von den Zahlen über die analytischen Ergebnisse sind der hohe Heizwert, der hohe Wasserstoffgehalt und der niedrige Zündpunkt charakteristisch für Schwelkoks. Die Porosität hat dieselbe Größenordnung wie beim Hochtemperaturkoks. Die flüchtigen Bestandteile des angeführten Schwelkokses betragen 9,1% und sind in der Mitte der Kokskörper praktisch nicht höher als an den Seiten. Überhaupt ist der Koks insgesamt mit Bezug auf seine chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr gleichmäßig, was durch die gleichartige Entgasung des gesamten Kohleneinsatzes und durch die schnelle Aufgarung bedingt ist. Daß der Koks bei der in den Zellen herrschenden Schweltemperatur aufgegart ist, geht daraus hervor, daß er, wenn man ihn nach der beendeten Garungszeit von 4¾ bis 5 Stunden noch 1 bis 2 Stunden länger im Ofen beläßt, seine Eigenschaften in keiner Weise verändert hat und die flüchtigen Bestandteile nur um 0,3 bis 0,8% auf 8,3 bis 8,8% heruntergegangen sind.

Um die Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile des Schwelkokses näher kennen zu lernen, wurde der Schwelkoks in der Laboratoriumsapparatur nach Bauer bis 1000° entgast. Hierbei wurden folgende Ausbeuten an Destillationsprodukten, bezogen auf trockenen Schwelkoks, erhalten:

Gas ausschl. CO_2, H_2S, C_nH_n	6,477 Gew.-%
Kohlensäure	0,921 „ „
Schwefelwasserstoff	0,056 „ „
niedrig siedende Kohlenwasserstoffe	0,031 „ „
Ammoniak	0,268 „ „
Teer	0,056 „ „
gebundenes Wasser	1,751 „ „

Das Gas, das in einer Menge von 225 m³ je t tr. Schwelkoks erhalten wurde, hat folgende Zusammensetzung:

C_nH_y	0,3 Vol.-%
CO	7,4 „ „
H_2	77,2 „ „
CH_4	12,5 „ „
N_2	2,6 „ „
Dichte	0,223
oberer Heizwert	3840 Kcal/m³

Die erhaltenen Werte zeigen, daß niedrig siedende Kohlenwasserstoffe und Teer bei der Erhitzung des Schwelkokses auf 1000° unter Luftabschluß kaum nachweislich vorhanden sind. Dagegen wird fast das gesamte Ammoniak, wie es bei der Verkokung anfällt, bei der Destillation des Schwelkokses erhalten. Dieser Befund steht im Einklang damit, daß das Ammoniak sich erst bei Temperaturen über 600° bildet. So konnten auch im Betriebsgas der Schwelanlage nur so geringe Mengen von Ammoniak festgestellt werden, daß eine Gewinnung nicht in Frage kommt. Das Gas macht neben der Kohlensäure und dem gebundenen Wasser den bei weitem größten Anteil der flüchtigen Bestandteile des Schwelkokses aus. Da die Kohlenstoffverbindungen zum größten Teil während des Schwelprozesses abdestilliert sind, besteht es zu 77% aus Wasserstoff.

Wenn als erstes Beispiel die Schwelung einer Fettkohle erörtert ist, sollen jetzt die Betriebsergebnisse beim Schwelen einer Gaskohle mit 30% flüchtigen Bestandteilen, die ebenfalls im großen Umfange versuchsweise durchgeführt wurde, angeführt werden. Diese Kohle ist für sich und in einer Mischung mit 25% Fettkohle durchgeführt. Dabei wurden folgende Werte erhalten:

	Gaskohle	Gaskohle + 25% Fettkohle
Immediatanalyse:		
Wasser	9,0 %	8,2 %
Asche	5,82 „	5,24 „
fl. Bestandteile	30,24 „	28,40 „
Siebanalyse:		
0—1 mm	29,5 „	29,4 „
1—3 „	33,3 „	29,0 „
3—6 „	30,0 „	31,3 „
6—10 „	7,0 „	9,7 „
Schüttgewicht der frischen Kohle	0,781 „	0,770 „
Petrographische Analyse:	Gaskohle	Gaskohle + 25% Fettkohle
Vitrit	62,5 %	69,4 %
Clarit	20,4 „	13,1 „
Durit	3,5 „	4,0 „
Fusit	2,0 „	2,6 „
Übergänge	5,4 „	6,8 „
Brandschiefer	4,0 „	2,2 „
Berge	2,2 „	1,9 „
Koks:		
Asche	7,2 „	7,34 „
fl. Bestandteile	9,34 „	9,09 „
Trommelfestigkeit		
über 40 mm	67,8 „	72,4 „
schrinbarrs spez. Gew.	0,74	0,73
wirklichen spez. Gewicht	1,37	1,45
Porosität	50,7 %	49,2 %
Kornanfall des gebrochenen Kokses:		
über 40 mm	74,2 %	74,6 %
40—20 „	11,5 „	10,4 „
20—10 „	4,0 „	3,9 „
10—6 „	1,8 „	2,3 „
unter 6 „	8,5 „	8,9 „
Teerausbringen (bez. auf tr. Kohle):	6,40 %	6,0 %
Benzinausbringen (bez. auf tr. Kohle):	0,67 %	0,635 %
Gasausbringen (bez. auf tr. Kohle):	94,8 m³/t tr. Kohle	92,2 m³/t tr. Kohle

Auch beim Durchsetzen dieser Kohlen stellte sich heraus, daß aus der groben Kohle der beste Koks erzeugt wird. Die Gaskohle selbst hat stark blähende Eigenschaften. Nach beendeter Garungszeit ist der Koks an der freien Oberfläche der Zellen unterhalb des oberen Deckels über den Zellenrand hinaus aufgebläht, infolge dieser blähenden Eigenschaften halten die 35 mm breiten Koksplatten in der Mitte eine geringe Trennaht. Die Trennaht besteht aus einem schaumigen Koks mit großen Porenräumen. Dieser Schaumkoks ist aber nicht leicht zerreiblich, die Porenwände bestehen vielmehr aus einem außerordentlich festen Koks, der gegen die mechanische Beanspruchung, der der Koks beim Brechen ausgesetzt wird, unempfindlich ist. Der großporige, besonders feste Koks ist oft nicht nur auf die Trennaht beschränkt, es kommen auch unter Umständen in dem sonstigen Koks zu beiden Seiten der Trennaht größere Poren vor. Durch den Zusatz von 25% Fettkohle verschwindet der großporige Schaumkoks fast vollständig. Praktisch restlos kann er auch bei Durchsatz der reinen Gaskohle beseitigt werden, wenn die Kohle in die Zellen eingestampft wird. Das Drücken des aus eingestampfter Kohle hergestellten Kokses geht einwandfrei und leicht vor sich. Man kann den Schaumkoks auch durch Beimischung einer Magerungsmittels zur Schwarzkohle beseitigen. Hauptsächlich kommt hierfür aufgemahlener Schwelkoks-grus oder Kokegrus in Frage. Wenn man aber durch das Einstampfen der Kohle dasselbe Ergebnis erzielt und einen guten Koks mit geringem Grusanfall erzeugt, wird man auf die Zumischung eines Magerungsmittels und der damit verbundenen Erniedrigung des Nebenproduktenausbringens insbesondere des Teeres verzichten.

Die Trommelfestigkeit ist für einen aus Gaskohle hergestellten Schwelkoks als sehr gut zu bezeichnen und liegt bei dem aus reiner Gaskohle hergestellten Koks etwas tiefer als bei dem durch Zumischung von 25% Fettkohle erzeugten Koks. Beim Brechen des Kokses ist der Grusanfall nur gering. Die analytischen Daten der Koksse zeigen keine Unterschiede gegenüber dem aus der Fettkohle hergestellten Schwelkoks. Trotz der größeren Poren ist auch die Gesamtporosität dieselbe.

Auf das Nebenproduktenausbringen soll im Rahmen dieses Berichtes nur kurz hingewiesen werden. Der Teer wird in 2 Stufen gewonnen. Der Hauptanteil von rund 90% des Gesamtteers fällt nach einem indirekten Kühler mit hinter dem Sauger werden dann noch 10% der Teere als Leichtöler ausgeschieden. Die Analysendaten der beiden aus der Mischung von 75% Gaskohle und 25% Fettkohle erhaltenen Teere sind folgende:

Siedeanalyse:	Schwelteer:	Leichtöler:
200	5,2 %	31,0 %
200–230	4,76 %	7,19 %
230–270	16,70 %	9,77 %
270–300	9,09 %	5,82 %
300–360	42,50 %	21,16 %
Gesamt		
übergehend bis 360	68,31 %	78,63 %
Pechverkokungspunkt	67	79
Dichte	1,035	0,970
Viskosität E bei 20	14	1,92
bei 50	2,5	
Stockpunkt C	0 unter	25
Säure Öle	16,2	15,5
Basen	1,7	1,2
oberer Heizwert Kcal	9000	9100

Bei dem Schwelteer ist besonders auf das hohe Olaubringen, die gute Viskosität bei 20° E und den niedrigen Stockpunkt hinzuweisen. Hervorzuheben ist noch, daß der dünnflüssige Teer leicht auf 1 bis 1,5% Wasser entwässert und nur einen sehr geringen Staubgehalt hat. Die benzinartigen Bestandteile betragen 0,3%.

Der Leichtteer ist infolge seines hohen Siedeanteils bis 200° als ein Gemisch von Benzinen und Teer anzusprechen.

Das in einem Feldwascher durch Auswaschung mit Waschöl erhaltene Rohbenzin aus dem Gase hat folgende Zusammensetzung:

Siedeanalyse nach Cramer-Spilker:	
Siedebeginn	57
100	51,0 %
120	73,0 %
150	90,5 %
180	96,0 %
200	98,5 %
D_{20}	0,765

Über die Weiterverarbeitung des Rohbenzins soll hier nur gesagt werden, daß es mit Schwefelsäure von 60 bis 61° Bé unter geringen Verlusten leicht zu reinigen ist, wie die im Großbetrieb vorgenommenen Reinigungsversuche ergeben haben. Nach der Reinigung ist das Schwelbenzin, das ungefähr 40% aromatische Verbindungen enthält, ein vorzüglicher Treibstoff von hoher Klopffestigkeit und guter Lagerbeständigkeit.

Bei dem Auswaschen an Schwelbenzin, das bei der Gaskohle 0,67 beträgt, ist zu berücksichtigen, daß in dem Schwelteer und besonders in dem Leichtteer noch größere Mengen Benzin enthalten sind. Durch Hinzurechnung dieser Benzine zu dem Gasbenzin steigt die Benzinausbeute auf über 1% bezogen auf trockene Kohle.

Das Schwelgas hat einen hohen Heizwert und einen niedrigen Wasserstoffgehalt, wie die nachstehenden Werte der Gasanalyse zeigen:

CO_2	4,5
C_nH_m	2,5
O_2H_2	0,6
O_2	0,5
CO	3,2
H_2	25,8
CH_4	13,6
C_2H_6	9,1
N_2	5,0
Dichte	0,665
oberer Heizwert	9137 Kcal.

Als drittes Beispiel sei die Ergebnisse der Schwelung einer Gasflammkohle mit 33% flüchtigen

Bestandteilen, die nur ein schlechter Backvermögen hat, aufgeteilt. Bei dieser Kohle zeigte sich ganz besonders die Verschlechterung der Koksbeschaffenheit bei Einsatz von aufgemahlener Kohle. Ein einwandfreier Koks konnte aber doch erzielt werden, wenn die grobe Kohle eingestampft wurde. Die mit eingestampfter Kohle erhaltenen Werte sind nachstehend aufgeführt:

Kohle:

Immediatanalyse:	
Wasser	9,2 %
Asche	3,05 „
fl. Bestandteile	33,07 „
Siebanalyse:	
0—1 mm	20,3 „
1—3 „	36,9 „
3—6 „	33,0 „
6—10 „	9,8 „
Schüttgewicht der nassen Kohle	0,90
Koks:	
Asche	10,5 „
fl. Bestandteile	0,6 „
Trommelfestigkeit	
über 40 mm	50,2 „

In den drei besprochenen Beispielen wurde gezeigt, daß der Schwelofen Bauart Krupp-Lurgi besonders geeignet ist, um aus den verschiedensten Feinkohlensorten rheinisch-westfälischer Steinkohle einen harten, abriebfesten Schwelkoks herzustellen. Die Versuche haben ergeben, daß bei Einsatz von grober feingestampfter Kohle die beste Koksfestigkeit erzielt wird. Im übrigen hängen die Maßnahmen, die zur Erreichung der besten Koksqualität getroffen werden müssen, ganz von der Schwelwürdigkeit der Kohle ab. Bei den Kohlen mit einem Gehalt von 32 bis 38% flüchtigen Bestandteilen ist die Backfähigkeit sehr verschieden. In den meisten Fällen wird man bei geeigneter physikalischer Aufbereitung der Kohle und gegebenenfalls Zumischung von Koksgrus als Magerungsmittel oder gut schwelender Fettkohle zur Verbesserung des Schwelflusses in Öfen mit einer mittleren Zellenbreite von ungefähr 70 bis 100 mm den besten Koks erhalten. Ist die Backfähigkeit der Kohle gering, wird man zweckmäßig die Zellenbreite herabsetzen, um die Verkokungsgeschwindigkeit zur Erzielung einer guten Koksbeschaffenheit zu erhöhen.

Neuere umfangreiche Großversuche haben nun gezeigt, daß man auch reine Gasflammkohlen des Ruhrgebiets ohne irgendwelche Zusätze von Magerungsmitteln und ohne irgendwelche thermische Vorbehandlung im Krupp-Lurgi-Ofen auf guten Schwelkoks verarbeiten kann, wenn nur die Schwelkohle richtig aufbereitet ist. Damit sind praktisch alle Kohlen des Ruhrgebiets, sofern sie überhaupt backende Eigenschaften aufweisen, für den Krupp-Lurgi-Ofen als schwelwürdig zu bezeichnen. Es ist nach den bisher gemachten Erfahrungen über das verschiedenartige Verhalten der einzelnen Kohlen ebenso wie im Kokereibetrieb unerläßlich, vor dem Bau einer Schwelanlage die für die Schwelung in Betracht kommende Kohle eingehend zu untersuchen, damit auf Grund der Ergebnisse die Anlage so gebaut und ausgerüstet werden kann, daß der Anfall eines guten und festen Kokses gewährleistet ist.

Schon zu Anfang dieses Berichtes wurde erwähnt, daß auf der Schwelanlage Amalie neben 3 Öfen mit Zellen von 2 m Länge ein Ofen mit Zellen von 3 m Länge vorhanden ist. Während die gute Verarbeitungsmöglichkeit der 2 m langen Zellen durch den früheren Betrieb des Versuchsofens feststand, mußten Erfahrungen über den Betrieb mit den 3 m langen Zellen erst gesammelt werden. Die Betriebsergebnisse haben gezeigt, daß der Ofen mit den 3 m langen Zellen nicht nur in jeder Beziehung einwandfrei und zufriedenstellend arbeitet und eine gleichmäßige Ausgarung erzielt wird, es konnte sogar festgestellt werden, daß die Beschaffenheit des in diesem Ofen erzeugten Kokses etwas besser ist als die des Kokses aus den übrigen Öfen. Man wird in Zukunft also nur Öfen bauen, deren Länge zwischen 3 und 4 m liegt. Die jetzt gewählte Höhe wird man vorsichtshalber beibehalten. Mit solchen Öfen erzielt man eine Durchsatzleistung in 24 Stunden wie sie der Durchsatzleistung einer modernen Großkokerei in derselben Zeit entspricht.

Wenn vorstehend über die Bewährung der Schwelöfen der Bauart Krupp-Lurgi für die Herstellung eines guten Schwelkokses berichtet wurde, so seien jetzt noch einige Bemerkungen über die so oft aufgeworfene Frage der Haltbarkeit riesiger Schwelöfen gemacht. Hier interessiert vor allem die Standfestigkeit und Lebensdauer der am meisten beanspruchten Teile der Öfen, der Schwelzellen. Der stündlich nach 4½ bis 5 Stunden wiederkehrende jähe Temperaturwechsel nach dem Ausdrücken des heißen Kokses und der Füllung mit nasser Kohle ist an sich eine Belastung,

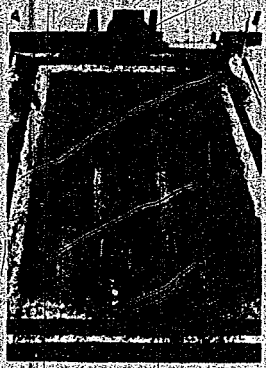
Kornanfall des gebrochenen Kokses:

über 40 mm	77,8 %
40—20 „	10,2 „
20—10 „	8,8 „
10—6 „	1,0 „
unter 6 „	1,1 „

Infolge der starken Schrumpfung der Kohle fiel der Koks trotz des hohen Schüttgewichtes der Kohle zum größten Teil von selbst aus den Zellen, während bei Einsatz der aufgemahlenen Kohle mit niedrigerem Schüttgewicht der Koks erst nach einem leichten Andrücken aus den Zellen herauszustoßen war. Bald die Kohle aufgemahlen wurde, fiel nur ein kleiner Koks an, der an den Zellenwänden anhaftete. Bei der gestampften Kohle waren die Bedingungen für einen guten Schmelzfluß ausreichend, der Koks wurde deshalb in festen Platten erhalten, die infolge des guten Schwindens der Kohle und des großen Eigengewichtes von selbst aus den Zellen herausfielen.

Der Kornanfall des gebrochenen Kokses ergibt, daß die Erhöhung des Grusanfalls unter 6 mm nur unwesentlich bei gegenüber dem Koks der aus Fett- und Gaskohlen erhalten wird. Durch Zusatz von beispielsweise einem geringen Anteil Fettkohle kann man die Qualität des Kokses wesentlich verbessern.

Die Flußstahlwände der Schwelöfen haben diese Beanspruchung über die Dauer der Betriebszeit von 5 Jahren ausgehalten, ohne gelitten zu haben. Bei sämtlichen Öfen schon die Zellen so hervorragend gut aus, daß man annehmen könnte, die Anlage sei erst vor einigen Tagen in Betrieb genommen. Die Wände haben sich nicht im geringsten verzogen und sind auch nicht aufgebläht. Durch diese große Standfestigkeit der ortsfesten Wände bei dem Versuchsbetrieb mit verschiedenen Kohlen und häufigem starken Einstampfen der Kohlen ist der Beweis ihrer Standfestigkeit erbracht. Auf der Heizgasseite wird durch Überwachung mittels eines Sauerstoffschreibers dafür gesorgt, daß der Sauerstoffgehalt der umgewälzten Rauchgase in den Heizzellen 0,8 bis 1,5% Sauerstoff nicht überschreitet. Abbildung 6 zeigt die Zellen eines Ofens von oben. In demselben Zustand wie diese Zellen befinden sich die Zellen sämtlicher Öfen. In gewissen Zeitabständen wurden Proben aus den oberen Wänden der Zellen für die metallurgische Untersuchung entnommen. Diese Untersuchungen



Abbild. 6

haben immer und immer wieder ergeben, daß das Gefüge in der ursprünglichen Form erhalten geblieben ist und keine Aufkohlung oder Entkohlung stattgefunden hat. Ebenso konnten irgendwelche Angriffe der Schwefelverbindungen des Schwelgases, wie auch der Schwefelverbindungen der Heizgase nicht festgestellt werden.

An den übrigen Ofenteilen kann in den mit starken Schichten von Isoliersteinen ausgemauerten Heizgaskanälen wohl kaum ein vorzeitiger Verschleiß eintreten. Die Ventilatoren zur Umwälzung der Heizgase sind aus Sondermaterial hergestellt, das sich gut bewährt hat und keinerlei Korrosions- oder Verzunderungserscheinungen aufweist.

Es darf festgestellt werden, daß sich das Schwelofensystem Krupp-Lurgi nunmehr im Betrieb bewährt hat. Daß hinsichtlich Fragen untergeordneter Bedeutung noch gewisse Verbesserungsmöglichkeiten auftraten, bedarf keiner Erwähnung. Wichtig ist und bleibt, daß sie auch anderwärts bestätigt, die Anlage in allen grundlegenden und wichtigen Punkten einwandfrei arbeitet, so daß das Ofensystem auf den Bau von Großanlagen in derselben Weise übertragen werden kann, wie es auf der ersten Betriebsanlage zur Anwendung gekommen ist. Alle als notwendig erkannten Verbesserungen wurden bei einem neuen Versuchsofen berücksichtigt und erwiesen im Betrieb die Richtigkeit der getroffenen Maßnahmen.

Wie die Wirtschaftlichkeit andeutete, so erforderte die kleine Betriebsanlage mit einem täglichen Durchsatz von 40 t Kohle naturgemäß höhere Aufwendungen als sie bei Großanlagen erforderlich, zumal viele Einrichtungen behelfsmäßig und nicht vollmaschinell ausgeführt sind, um die Anlagekosten gering zu halten. Durch den Betrieb der Anlage können aber sichere und einwandfreie Rückschlüsse auf die Betriebskosten einer Großanlage gezogen werden. Diese Kosten haben die gleiche Größenordnung, wie die Betriebskosten einer Kokerei. Wenn bei der Schwelung die Kosten auf der Ofenseite etwas höher liegen, so wird das ausgeglichen durch geringere Betriebskosten der Nebengewinnung, da die Ammoniakgewinnung vollständig fehlt und gegenüber der Verkokung die erzeugte Gasmenge bei gleichem Kohlenverbrauch nur den dritten Teil beträgt. Ebenso wie die Betriebskosten bewegen sich auch die Anlagekosten sowie die Einnahmen auf etwa derselben Höhe wie bei einer Kokerei.

Zusammenfassung.

In den vorstehenden Ausführungen sind einige Betriebserfahrungen, die in 2jähriger Betriebszeit mit einer Steinkohlenschwelanlage Bauart Krupp-Lurgi gemacht worden, erläutert. Es wurde nachgewiesen, daß dieser Ofenbauart sich zur Herstellung eines Schwelkokses von guter Beschaffenheit aus den verschiedensten rheinisch-westfälischen Kohlen besonders gut eignet. Weiter wurde festgestellt, daß der einfache und solide Aufbau der Schwelöfen sich während der Betriebszeit in jeder Beziehung bewährt hat und daß die Wirtschaftlichkeit der allgemeinen der Verkokung erreichten Wirtschaftlichkeit entspricht. Somit steht mit dem Steinkohlenschwelofen Bauart Krupp-Lurgi ein Ofenbauart für die Steinkohlenschwelung zur Verfügung, die den Anspruch darauf erheben darf, soweit durchgearbeitet zu sein, daß eine sichere und feste Grundlage für den Bau von Großanlagen geschaffen ist. Auf den Anlagen der Erich-Krupp-Aktiengesellschaft wird in absehbarer Zeit eine Schwelanlage mit einem täglichen Durchsatz von 400 bis 500 t Kohle für zehn ersten Ofen in Betrieb genommen.

526
100584

Wassergaserzeugung aus Steinkohlen-Schwelkoks

Von Dipl.-Ing. Wilke, Oberhausen-Holten

Sonderdruck aus: Technische Mitteilungen Krupp 5 (1937) H. 2 S. 44/49.

Sonderdruck aus: Technische Mitteilungen Krupp S. 1937, H. 2 S. 44 49.

527
000585

Wassergaserzeugung aus Steinkohlen-Schwelkoks

Von Dipl.-Ing. G. Wilke, in Firma Ruhrbenzin Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten.

Die Steinkohlenschwelung hat inzwischen auch in Deutschland großtechnisch brauchbar entwickelt werden können, so daß die Verwendung von Steinkohlen-Schwelkoks in größerem Umfang sprechreif geworden ist. Der Schwelkoks hat sich erneut als sehr brauchbares Hausbrandmaterial erwiesen; auch ist er besonders vorteilhaft für gewisse metallurgische Zwecke zu verwenden. Im Zuge der Verwirklichung des Vierjahresplanes zur Erzeugung von synthetischem Benzin wurde u. a. die Aufgabe gestellt, auch den Steinkohlen-Schwelkoks zur Erzeugung von Wassergas als Ausgangsstoff für die Benzinsynthese nach Fischer-Ruhrchemie zu verwenden. In Deutschland waren bislang nur Laboratoriumsversuche mit verschiedenen Arten von Schwelkoks in der Literatur bekannt geworden. Diese Versuche hatten sämtlich den Nachteil, die Betriebsbedingungen im Großgenerator auch nicht annähernd zu erfüllen. Die Ergebnisse dieser Versuche konnten deshalb keinen Anhalt über das voraussichtliche Verhalten von Steinkohlen-Schwelkoks bei der Vergasung im Wassergas-Generator geben.

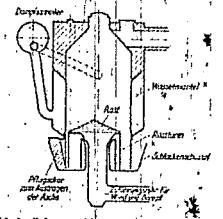
In England hat das Department of Scientific and Industrial Research[1]) Versuche über den Wassergasprozeß veröffentlicht, bei denen u. a. in einem kleinen Versuchsgenerator Tieftemperaturkoks unter gleichen Bedingungen wie Hochtemperaturkoks aus Horizontal- und Vertikal-Kammeröfen vergast worden ist. Auf diese Versuche wird weiter unten bei der Besprechung der Großversuche mit deutschem Steinkohlen-Schwelkoks zurückgegriffen.

Das Ausgangsmaterial für die nachbeschriebenen Versuche war Schwelkoks von der Zeche Amalie der Fried. Krupp Aktiengesellschaft, Essen. Das dort angewendete Schwelverfahren ist von der Fried. Krupp Aktiengesellschaft selbst entwickelt und in Gemeinschaft mit der Lurgi-Gesellschaft für Wärmetechnik, Frankfurt a. Main, weiterentwickelt worden (Krupp-Lurgi-Schwelverfahren[2])). Der dort anfallende Schwelkoks enthält noch etwa 8 bis max. 10% flüchtige Bestandteile.

Bereits im Jahre 1935 waren umfangreiche Betriebsversuche zur Vergasung dieses Schwelkokses gemacht worden, die Erfolg versprachen. Im November 1936 wurden auf den Anlagen der Ruhrbenzin Aktiengesellschaft in Oberhausen-Holten weitere Großversuche zur Wassergaserzeugung aus diesem Schwelkoks gemacht, über die nachstehend berichtet werden soll.

In einem Vorversuch in einem Kollergasgenerator mit trockener Austragung und 2,1 m Schachtdurchmesser zeigte sich, daß die Vergasung ohne besondere Schwierigkeiten mit gutem Wirkungsgrad durchgeführt werden konnte, wenn die Eigenart des Materials bei der Arbeitsweise berücksichtigt wird. Es wurde dabei bewußt auf Senkung der Arbeitstemperatur verzichtet. Eine solche Senkung kann nachgewiesenermaßen das Verhältnis $CO : H_2$ weitgehend nach dem für die Fischer-Tropsch-Synthese benötigten Verhältnis 1 : 2 beeinflussen, wobei Hochtemperaturkoks nicht möglich ist. Diese Arbeitsweise hat aber zwangläufig einen Leistungsrückgang im Gefolge[3]). Es wurde daher bei unseren Versuchen die normale Arbeitsweise an sich beibehalten und so gut wie möglich den bis dahin bekannten Eigenschaften des Schwelkokses angepaßt.

Der Großversuch wurde in einem Wassergasgenerator von 3,6 m Schachtdurchmesser System Humphreys & Glasgow durchgeführt. Ein in seinem Aufbau ähnliche Anlage haben R. Nübling und R. Mezger beschrieben. Abbild. 1[4]).



Abbild. 1. Schematische Darstellung des Generators von Humphreys & Glasgow.

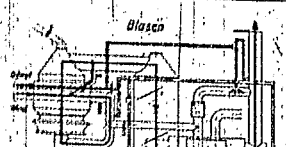
Unsere Anlage unterscheidet sich nur in konstruktiven Einzelheiten von der von Nübling und Mezger beschriebenen. Der Mantelkessel des Generators ist ohne Dampfsammler gebaut. Während der Blasezeit gehen die heißen Blasegase in eine mit feuerfesten Gittersteinen ausgesetzte Brennkammer, in der sie unter Zusatz von Sekundärluft verbrannt werden. Die Rauchgase werden in einem liegenden Rauchrohrkessel zur Hochdruck-Dampferzeugung ausgenutzt.

Während der Gaszeit, die in „Gasen von unten" und „Gasen von oben" unterteilt ist, geht der Wasserdampf einmal von unten durch das Brennstoffbett, durch den Brennschacht und den Abhitzekessel über eine Vorlage zu den Waschern. Der „Back-Run"-Dampf geht durch die Brennkammer aufsteigend von oben nach unten durch das Brennstoffbett in den Generator und von dort durch den Abhitzekessel zur Vorlage und zu den Waschern. Abbild. 2 bis 5 (Seite 45) zeigen schematisch die einzelnen Schaltungen während des Blasens, des Spülens und des Gasens.

Der verwendete Generator ist mit feiner Steuerung für die Verarbeitung von Hochtemperaturkoks ausgelegt, wodurch die Möglichkeiten der Einstellung der

[1]) Fuel Research Technical Paper Nr. 43 London, Published by His Majesty's Stationery Office 1935.
[2]) Lurgi, Berichtsheft der 74. Hauptversammlung des VDI. in Darmstadt (1936) S. 65.
[3]) F. Müller, Öl und Kohle 12 (1936) S. 543/49.
[4]) Gas- u. Wasserfach 70 (1927) S. 1085/88; 1119/23; 1141/47.

528
000586



Anlage auf die Verarbeitung von Schwelkoks beschränkt waren.

Die für die Versuche zur Verfügung stehende Schwelkoksmenge von 270 t war für die Leistung des Generators von etwa 80 bis 100 t Koksdurchsatz/Tag zu klein. Es konnten aber keine größeren Mengen zur Verfügung gestellt werden. Die Vorversuche gestatteten jedoch, von vornherein eine einigermaßen richtige Einstellung des Generators vorzunehmen.

mit trockener Austragung und 2,1 m Schachtdurchmesser zeigte sich, daß die Vergasung ohne besondere Schwierigkeiten mit gutem Wirkungsgrad durchgeführt werden konnte, wenn die Eigenart des Materials bei der Arbeitsweise berücksichtigt wird. Es wurde dabei bewußt auf Senkung der Arbeitstemperatur verzichtet.

¹) Fuel Research Technical Paper Nr. 43 London, Published by his Majestys Stationery Office 1935.
²) Ostken, Bericht Heft der 74. Hauptversammlung des VDI. in Darmstadt (1933) S. 59.

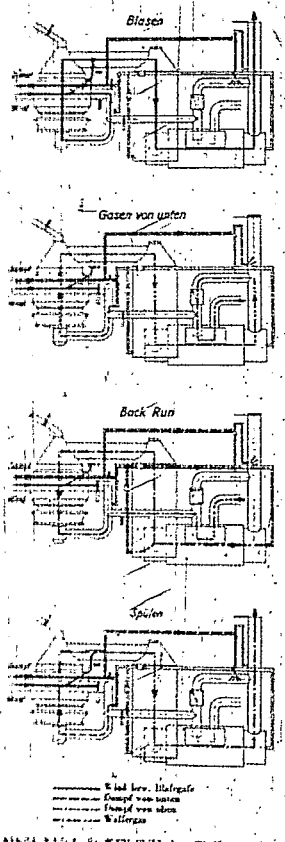
oben nach unten durch das Brennstoffbett in den Generator und von dort durch den Abhitzekessel zur Vorlage und zu den Waschern. Abbild. 2 bis 5 (Seite 45) zeigen schematisch die einzelnen Schaltungen, während des Blasens, des Spülens und des Gasens.

Der verwendete Generator ist mit feiner Steuerung für die Verarbeitung von Hochtemperaturkoks ausgelegt, wodurch die Möglichkeiten der Einstellung der

³) P. Müller, Öl und Kohle 12 (1936) S. 543/49.
⁴) Gas- u. Wasserfach 70 (1927) S. 1035/38; 1119/23; 1142/47.

528
000596

SEITE 45



Abbild. 2 bis 5. Stoff-Fließbild einer Wassergasanlage nach Humphreys & Glasgow.

Anlage auf die Verarbeitung von Schwelkoks beschränkt waren.

Die für die Versuche zur Verfügung stehende Schwelkoksmenge von 270 t war für die Leistung des Generators von etwa 80 bis 100 t Koksdurchsatz/Tag schwach klein. Es konnten aber keine größeren Mengen zur Verfügung gestellt werden. Die Versuche gestalteten jedoch, von vornherein eine einigermaßen richtige Einstellung des Generators vorzunehmen.

Durchführung des Versuches.

Als Versuchsmaterial diente Schwelkoks der Zeche Amalie der Fried. Krupp Aktiengesellschaft aus Lagerbeständen, vorgebrochen in einer ziemlich ungleichmäßigen Körnung zwischen 20/30 und 60/90 mm. Das Schüttgewicht betrug etwa 0,37 t/m³, ist also um etwa 20 bis 25% kleiner als bei Hochtemperaturkoks in der Körnung 60/80 mm.

Durchschnittsanalyse, ermittelt aus 20 Einzelanalysen im Anlieferungszustand:

Wasser	8,87%
Asche	5,35%
Flüchtige Bestandteile	9,09%
Reinkoks	85,56%

Oberer Heizwert des aschehaltigen Trockenkokses 7857 kcal/kg.

In dieser Analyse sind Asche und flüchtige Bestandteile auf Trockenkoks bezogen.

Eine Nachentgasung des Schwelkokses ergab einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von insgesamt 0,213 Nm³/kg Trockenkoks.

Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile.

C_nH_m	0,00142	Nm³/kg
CO	0,001450	Nm³/kg
H_2	0,17750	Nm³/kg
CH_4	0,04350	Nm³/kg
N_2	0,000237	Nm³/kg
CO_2	0,0041	Nm³/kg
H_2S	0,0009	Nm³/kg
	0,2122	Nm³/kg

Vorgenommene Messungen.

Neben den üblichen Messungen der Drücke in der Generatorenanlage wurden gemessen:

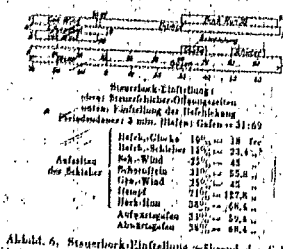
1. die erzeugte Wassergasmenge nach der Reinigung, registrierend unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur,
2. die erzeugte Dampfmenge durch Messung des Speisewassers in Flügelradmessern unter Ausschaltung des Abschlämmens,
3. der verbrauchte Koks durch Zählung der Beschickungen, kontrolliert durch die amtlich gewogene Koksmenge,
4. der Dampfverbrauch für Gasen und Spülen, registrierend,
5. die Windmenge, registrierend,
6. die Temperaturen in der Anlage, registrierend,
7. der Aschenanfall,
8. der Flugkoksanfall,
9. laufend Analysen des Wassergases und des Blasegases.

Versuchsdurchführung.

Nachdem der Generator 39 Stunden mit einer vorläufigen Einstellung hochgefahren worden war und einigermaßen konstante Verhältnisse erreicht waren,

589
000597

SEITE 46



Abbild. 6. Steuerbock-Einstellung während des Schwelkoksvergasungsversuches.

Schlackenanfall 5,7% des Kokseinsatzes, vollständig ausgebrannt.

Flugkoksabzug aus dem Flugkoksabscheider des Schornsteines 2,08 t = 4,8% des Koksgutes mit 90% Brennbarem. Der Flugkoksanfall mußte zwangläufig höher als normal sein, da es sich bei dem gelieferten Schwelkoks um Lagerware, im Regen aufgeladen, handelte, dem bekanntlich und erfahrungsgemäß Koksgrus infolge größerer Feuchtigkeit leicht anhaftet.

Wassergas-Zusammensetzung:

Zeit	CO_2 %	O_2 %	CO %	H_2 %	CH_4 %	N_2 %
6⁰⁰	6,7	0,3	34,1	53,1	1,0	2,8
7⁰⁰	5,5	0,3	38,8	53,6	1,4	0,3
8⁰⁰	5,4	0,0	36,7	53,9	1,0	3,0

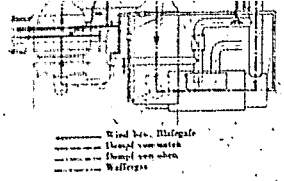


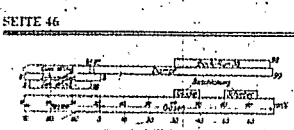
Abb. 4 bis 5. Stoff-Kreislauf einer Wassergasanlage nach Humphreys & Glasgow.

3. der verbrauchte Koks durch Zählung der Beschickungen, kontrolliert durch die amtlich gewogene Koksmenge,
4. der Dampfverbrauch für Gasen und Spülen, registrierend,
5. die Windmenge, registrierend,
6. die Temperaturen in der Anlage, registrierend,
7. der Aschenanfall,
8. der Flugkoksanfall,
9. laufend Analysen des Wassergases und des Blasegases.

Versuchsdurchführung.

Nachdem der Generator 39 Stunden mit einer vorläufigen Einstellung hochgefahren worden war und einigermaßen konstante Verhältnisse erreicht waren,

589
000597



Abbild. 6. Steuerbock-Einstellung während der Schwelkoksverfuhr nach Erreichung des Beharrungszustandes.

wurde die Steuerung des Generators entsprechend Abbild. 6 eingestellt. Die Periodendauer betrug 3 min, die Dauer, die die Steuerung zuließ. Das Verhältnis von Blasen zu Gasen war 31:69. Gegenüber der normalen Einstellung des Generators für die Vergasung von Hochtemperaturkoks bedeutet dies eine erhebliche Verkürzung der Blasezeit zugunsten des Gasens. Diese Verschiebung ist mit dadurch begründet, daß der Generatorinhalt infolge des niedrigeren Schüttgewichtes des Schwelkokses gegenüber dem sonst verwendeten Hochtemperaturkoks kleiner ist und damit kürzere Zeit zur Aufheizung des Brennstoffbettes braucht.

Versuchsergebnisse.

Versuchsdauer . . . . . 11,25 Stunden
Windmengen-Einstellung . 8 100 Nm³/h
Gasedampf-Einstellung . . 6,7 t/h momentan
Spuldampf-Einstellung . . 13,6 t/h momentan
Wassergaserzeugung . . . 73 117 Nm³
Generator-Stundenleistung . 6 320 Nm³/h.

Dampferzeugung.

a) Mantelkessel:
2,5 atü-Sattdampf 1,64 t/h = 0,26 kg/Nm³
b) Abhitzekessel:
13 atü 290° C 5,33 t/h = 0,84 kg/Nm³
Zusammen: 6,97 t/h = 1,10 „ Wassergas

Dampfverbrauch.

a) für Gasen . . . . 5,9 t/h
b) für Spülen . . . . 0,41 t/h
6,31 t/h
= 1,0 kg Dampf/Nm³ Wassergas.

Koksverbrauch.

43 100 kg insgesamt.

Spezifischer Koksverbrauch, bezogen auf Anlieferungszustand des Kokses: 0,589 kg/Nm³ Wassergas, spezifischer Koksverbrauch reduziert auf Trockenkoks: 0,536 kg/Nm³, ohne Berücksichtigung der Verdampfungswärme des Wassergehaltes.

Blasegasmenge, berechnet aus der Windmenge und der Blasegasanalyse:
8750 Nm³/h = 1,375 Nm³/Nm³ Wassergas.

Schlackenanfall 5,7% des Koksinsatzes, vollständig ausgebrannt.

Flugkoksabzug aus dem Flugkoksabscheider des Schwelgaserzeugers: 2,98 t = 4,8% des Koksinsatzes mit 90% Brennwert. Der Flugkoksanfall mußte zwangläufig höher als normal sein, da es sich bei dem gelieferten Schwelkoks um Lagerware, im Regen aufgelöst, handelte, dem bekanntlich und erfahrungsgemäß Koksgrus infolge größerer Feuchtigkeit leicht anhaftet.

Wassergas-Zusammensetzung:

Zeit	CO_2 %	O_2 %	CO %	H_2 %	CH_4 %	N_2 %
6⁰⁰	6,7	0,3	34,1	56,1	1,0	2,8
7⁰⁰	5,5	0,4	38,8	51,6	1,4	2,3
8⁰⁰	5,4	0,8	36,7	51,9	1,0	3,2
9³⁰	4,9	0,3	38,7	53,9	0,8	2,2
10³⁰	5,4	0,3	37,5	53,6	0,8	2,4
11³⁰	5,5	0,2	37,6	53,4	0,8	2,5
12³⁰	5,9	0,3	35,9	55,0	0,9	2,0
13³⁰	5,5	0,1	37,8	52,3	1,7	2,7
14³⁰	5,5	0,1	36,1	54,2	1,8	2,3
15³⁰	5,5	0,1	36,1	53,5	1,8	3,0
17³⁰	5,4	0,2	36,4	53,8	1,6	2,9
18³⁰	5,8	0,2	36,0	53,6	1,6	2,8
gemittelt:	5,58	0,27	36,70	53,5	1,27	2,6

Blasegasanalyse vor dem Brennschacht.

Als Mittelwert einer Reihe von Blasegasanalysen ergab sich:

CO_2	4,5%
O_2	0,7%
CO	31,5%
H_2	2,9%
CH_4	0,6%
N_2	59,4%

Blasegas hinter dem Brennschacht.

Zeit	CO_2 %	O_2 %	CO %	H_2 %	CH_4 %	N_2 %
8¹⁵	17,1	1,6	0,3	0,3	0,0	80,5
9³⁰	16,4	1,9	0,3	0,3	0,0	80,8
10³⁰	16,4	2,0	0,8	0,5	0,0	80,3
11³⁰	16,5	2,0	0,7	0,5	0,0	80,3
12³⁰	16,5	1,6	0,7	0,3	0,0	80,9
13³⁰	17,0	2,1	0,9	0,5	0,5	79,9
14³⁰	18,1	0,7	0,7	0,4	0,0	80,1
17³⁰	17,4	1,1	2,2	3,3	0,0	76,0
Mittel aus 8 Analysen:	16,9	1,6	0,8	0,6	—	79,9

Schwefelwasserstoff-Gehalt vor dem Wascher

als Mittel aus mehreren Analysen:
3,66 g H_2S/Nm³ Wassergas.

Temperaturen.

1. Generator oben, gegen Ende der Blaseperiode 700° C,
2. Generator oben, am Ende der Gasperiode 620° C,
3. Temperatur der Abgase hinter dem Abhitzekessel 220° C.

Teer und Staub im Wassergas vor dem Wascher 33,4 mg/Nm³; hinter dem Wascher konnte kein Teer festgestellt werden. Der Gumtest war negativ.

589
000597

Bemerkungen über den äußeren Verlauf der Versuche.

Der Versuch verlief völlig störungsfrei. Die Schlacke ließ sich auf dem Rost als völlig harmlos und sehr reaktionsfreudig ansprechen als beim Fahren mit Hochtemperaturkoks. Bei dem angewandten Winddruck von 600 mm WS wurde kein Koks aus dem Generator herausgeblasen. Der hohe Flugkoksanfall ist, wie bereits bemerkt, begründet durch den erheblichen Anteil des ungebrannten Kokses an Grus, der sich nicht vermeiden läßt, da der Koks durch langes gelagertes Gute. Da das angelieferte Koks als Lagerkoks sehr stark war, blieb der größte Teil der Beschickung ebenso wie das abgehende Blasegas verhältnismäßig kühl. Das Blasegas zündete einigemale in der Zündkammer schlecht, so daß es vorkam, daß es teilweise unverbrannt in den Schornstein ging. Für den Generatorbetrieb hat dies den Nachteil, daß der Back-Run-Dampf auch dementsprechend niedrig überhitzt war. Bei längerer Versuchsdauer hätte sich dieses bessern lassen. Der CO_2-Gehalt des Wassergases aus Schwelkoks ist bei gleichen Temperaturen im Reaktionsbett höher als bei der Vergasung von Hochtemperaturkoks. Dies ist im wesentlichen auf den Gehalt von CO_2 an den flüchtigen Bestandteilen des Kokses zurückzuführen.

12	16,5	1,6	0,7	0,3	0,0	85,9
13	17,0	2,1	0,9	0,5	0,5	79,9
14	16,1	0,7	0,7	0,4	0,0	82,1
17	17,4	1,1	2,2	2,3	0,0	76,0
Mittel aus 8 Analysen	16,9	1,6	0,8	0,9	—	79,9

10 ata 290° C 5,33 t/h = 0,08 kg/Nm³

Zusammen: 6,97 t/h = 1,10 „ Wassergas

Dampfverbrauch.

a) für Gasen . . . . 5,9 t/h
b) für Spülen . . . . 0,41 t/h
6,31 t/h

= 1,0 kg Dampf/Nm³ Wassergas.

Koksverbrauch.

43 100 kg insgesamt.

Spezifischer Koksverbrauch, bezogen auf Anlieferungszustand des Kokses 0,589 kg/Nm³ Wassergas, spezifischer Koksverbrauch reduziert auf Trockenkoks 0,536 kg/Nm³, ohne Berücksichtigung der Verdampfungswärme des Wassergehaltes.

Blasgasmenge, berechnet aus der Windmenge und der Blasgasanalyse:
8750 Nm³/h = 1,375 Nm³/Nm³ Wassergas.

Schwefelwasserstoff-Gehalt vor dem Wascher als Mittel aus mehreren Analysen:
3,66 g H₂S/Nm³ Wassergas.

Temperaturen:

1. Generator oben, gegen Ende der Blasperiode 700° C.
2. Generator oben, am Ende der Gasperiode 650° C.
3. Temperatur der Abgase hinter dem Abhitzekessel 220° C.

Teer und Staub im Wassergas vor dem Wascher 31,4 mg/Nm³, hinter dem Wascher konnte kein Teer festgestellt werden. Der Gehalt war negativ.

Bemerkungen über den äußeren Verlauf der Versuche.

Der Versuch verlief völlig störungsfrei. Die Schlacke erwies sich auf dem Rost als völlig harmlos und fiel wesentlich feinkörniger an als beim Fahren mit Hochtemperaturkoks. Bei dem angewandten Winddruck von 200 mm WS wurde kein Koks aus dem Generator herausgetragen. Der hohe Flugkoksanfall ist, wie bereits bemerkt, begründet durch den erheblichen Gehalt des eingesetzten Kokses an Grus, der sich nicht vermeiden läßt, da der Koks durch Lagern gelitten hatte. Da der angelieferte Koks als Lagerkoks sehr naß war, blieb der obere Teil der Beschickung ebenso wie das abgehende Blasgas verhältnismäßig kalt. Das Blasgas zeichnete sich folglich an der Entnahmestelle fühlbar. So daß es teilweise unverbrannt in den Schornstein ging. Für den Generatorbetrieb hat dies den Nachteil, daß der Brennstoff-Dampf und damit entsprechend mehr abgeführt wird. Das Aspirieren Verbrennbares hätte sich beides leichter halten. Der CO_2-Gehalt des Wassergases war Schwelkoks ist bei gleichen Temperaturen im Brennstoffbett höher als bei der Vergasung von Hochtemperaturkoks. Das ist im wesentlichen auf den Gehalt von CH_4 in den flüchtigen Bestandteilen des Kokses zurückzuführen.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

1. Schachtleistung des Generators.

Die von der liefernden Firma gegebene Gewähr für Betrieb mit Hochtemperaturkoks betrug 6600 Nm³ Wassergas je Stunde. In einem Garantieversuch wurden jedoch 7500 m³/h erreicht. Bei dem Versuch mit Schwelkoks wurde eine Schachtleistung von 6300 m³ ermittelt, die also unter der Höchstschachtleistung für Hochtemperaturkoks liegt. Die Zahlen sind jedoch nicht einwandfrei miteinander zu vergleichen, da ein so großer Generator mit unbekanntem Material nicht innerhalb von 2 Tagen auf seine größte Leistung eingeregelt werden kann. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß sich die Generatorleistung mit Schwelkoks um mindestens 10% steigern läßt, insbesondere dann, wenn der höhere Widerstand des unter Zugrundelegung der angelieferten Körnung dichter liegenden Schwelkokses durch erhöhten Winddruck ausgeglichen wird. Da während des Versuches die Beschickung des Generators bei der durchgeblasenen Windmenge ruhig geblieben ist, erscheint eine Steigerung noch durchaus möglich. Trotz der gewichtsmäßig kleineren Generatorfüllung bei Schwelkoks kann die Gasgüte im Verhältnis zur Blasezeit erheblich länger gemacht werden; man würde also, wenn die selbsttätige Steuerung dafür ausgelegt wird, mit einer längeren Gasezeit eine noch größere Schachtleistung erzielen können, wenn der Verlängerung der Periode nach durch das Wärmerichtgewicht des Generators Grenzen gesetzt sind. Die erforderliche Windmenge ist beim Betrieb mit Schwelkoks erheblich geringer als beim Betrieb mit Hochtemperaturkoks, bei dem normalerweise mit 1,45 m³ Blasgas/m³ Wassergas gerechnet werden muß, während dieses Verhältnis bei Schwelkoks nur 1,35 beträgt. Hierdurch sind sehr kurze Blasezeiten möglich.

Bestimmung der Bestandteile des Wassergases nach ihrem Ursprung.

1. Stickstoff.

Der Stickstoff muß ganz überwiegend aus zurückgebliebenem Blasgas stammen, das rund 73% N_2 enthält. In einem Nm³ Wassergas sind also 0,0356 Nm³ Blasgas enthalten, dementsprechend stammen von den Wasserstoffbestandteilen aus dem Blasgas:

CO_2	0,0052	Nm³/Nm³ Wassergas
O_2	0,0002	„ „
CO	0,0031	„ „
H_2	0,0511	„ „
N_2	0,0260	„ „
Summe	0,0356	Nm³/Nm³ Wassergas

CO_2	0,0508	Nm³/Nm³ Wassergas
O_2	0,0025	„ „
CO	0,3487	„ „
H_2	0,5339	„ „
CH_4	0,0127	„ „
Summe	0,9644	Nm³/Nm³ Wassergas

2. Wasserstoff.

Insoweit der im Wassergas enthaltene Wasserstoff aus dem Schwelkoks, soweit er aus der Wasserdampfzersetzung stammt, soll folgende Berechnung zeigen:

Überschläglich müßten entsprechend der Gleichung $2\,O + 2\,H_2$ aus den flüchtigen Bestandteilen des Kokses 0,0524 Nm³ H_2/Nm³ Wasserstoff herrühren. Je kg Trockenkoks werden 1,0,536 = 1,87 Nm³ Wassergas erzeugt. In den flüchtigen Bestandteilen sind je kg Trockenkoks 0,1775 Nm³ freies H_2 enthalten, davon sind

$$\frac{0{,}0524 \cdot 1{,}87 \cdot 100}{0{,}1775} = 55{,}8\%$$

in das Wassergas gegangen.

Diese Rechnung bedarf noch der Berichtigung bezüglich des (CO_2 + CO)-Gehaltes. In den flüchtigen Bestandteilen des Kokses [illegible] stoffes aus dem Koks auf. Es bestätigt sich dadurch das Ergebnis einiger Vorversuche, nach denen die flüchtigen Bestandteile des Kokses sich etwa im Verhältnis der Blasezeit und der Gasezeit im Blasgas bzw. im Wassergas wiederfinden. Die Gasezeit betrug 69%; dementsprechend waren 31% des Wasserstoffes der flüchtigen Bestandteile im Wassergas zu finden.

Die Blasezeit betrug 31%; entsprechend waren 31% des Wasserstoffs der flüchtigen Bestandteile im Blasgas zu finden.

Bei den oben angestellten [illegible]

Überschläglich müßten entsprechend der Gleichung $\Sigma O = \Sigma' H_2$ aus den flüchtigen Bestandteilen des Kokses 0,0524 Nm^3 H_2/Nm^3 Wasserstoff herrühren. Je kg Trockenkoks werden 1 : 0,536 = 1,87 Nm^3 Wassergas erzeugt. In den flüchtigen Bestandteilen sind je kg Trockenkoks 0,1775 Nm^3 freies H_2 enthalten, davon sind

$$\frac{0{,}0524 \cdot 1{,}87 \cdot 100}{0{,}1775} = 55{,}0\%$$

in das Wassergas gegangen.

Diese Rechnung bedarf noch der Berichtigung bezüglich des $(CO_2 + CO)$-Gehaltes. In den flüchtigen Bestandteilen des Kokses, der zu einem erheblichen Teil, geschätzt zu 66%, im Wassergas zu finden sein muß, sind dies bezogen auf 1 Nm^3 an CO_2: $0{,}66 \times 0{,}0044 : 1{,}87 = 0{,}00146$ Nm^3/Nm^3 Wassergas, an CO: $0{,}0145 \cdot 0{,}66 : 1{,}87 = 0{,}00511$ Nm^3/Nm^3 Wassergas.

Nach Abzug dieser Mengen verbleiben als wahrscheinlich aus dem Umsatz von H_2O mit C stammend 0,0491 Nm^3 CO_2 und 0,359 Nm^3 CO/Nm^3 Wassergas. Nach der Gleichung $\Sigma O = \Sigma' H_2$ müßten dann 0,457 Nm^3 H_2 aus der Zersetzung von H_2O stammen, so daß aus den flüchtigen Bestandteilen des Kokses 0,077 Nm^3 H_2/Nm^3 Wassergas stammen müßten. Je kg Trockenkoks sollten also $0{,}077 \cdot 1{,}87 = 0{,}144$ Nm^3 H_2 aus den flüchtigen Bestandteilen des Kokses im Wassergas zu finden sein. Die Summe des freien und gebundenen Wasserstoffes in den flüchtigen Bestandteilen ist je kg Koks

aus C_nH_m als C_2H_2 gerechnet	0,08 g
aus freiem H_2	16,30 g
aus CH_4	5,42 g
zusammen	21,80 g

entsprechend 0,2424 Nm^3 H_2/kg Trockenkoks. Dieses wäre die größtmögliche Wasserstoffmenge im Wassergas, die aus den flüchtigen Bestandteilen des Kokses stammen könnte. Nun stammen sicher etwa 0,7% CH_4 des Wassergases = 0,0093 kg CH_4/kg Trockenkoks aus letzterem. Nach Abzug dieser Summe müßten in den Vergasungsprodukten als H_2 aus dem Koks stammend, zu finden sein: 19,5 g entsprechend 0,215 Nm^3 H_2/kg Trockenkoks.

Wie oben gezeigt, sind hiervon im Wassergas 0,144 Nm^3 nachgewiesen, so daß 67% des aus den flüchtigen Bestandteilen verfügbaren Wasserstoffes im Wassergas nachgewiesen worden ist. Der Rest von 33% müßte in den Blasegasen nachzuweisen sein. In den Blasegasen fanden sich im Mittel 2,9% H_2, d. h. umgerechnet auf 1 kg Trockenkoks $0{,}029 \cdot 1375 : 1{,}87 = 0{,}074$ Nm^3/kg Trockenkoks. Durch die Rechnung sind demnach 0,218 Nm^3 H_2 als aus den flüchtigen Bestandteilen des Kokses stammend nachgewiesen worden. Innerhalb der Versuchsgenauigkeit geht also der Nachweis des Verbleibens des Wasserstoffes aus dem Koks auf. Es bestätigt sich dadurch das Ergebnis einiger Vorversuche, nach denen die flüchtigen Bestandteile des Kokses sich etwa im Verhältnis der Blasezeit und der Gasezeit im Blasegas bzw. im Wassergas wiederfinden. Die Gasezeit betrug 69%; dementsprechend waren 64% des Wasserstoffes der flüchtigen Bestandteile im Wassergas zu finden.

Die Blasezeit betrug 31%; entsprechend waren 33% des Wasserstoffs der flüchtigen Bestandteile im Blasegas zu finden.

Bei den oben angeführten Versuchen des Department of Scientific and Industrial Research fanden sich viel weniger der flüchtigen Bestandteile des Kokses im Wassergas. Ich führe dies Ergebnis auf die im Verhältnis zum erzeugten Wassergas größere Windmenge zurück.

3. Wirkungsgrad der Wasserdampfzersetzung.

Nach der vorstehend durchgeführten Rechnung stammen aus der Wasserdampfzersetzung 0,457 Nm^3 H_2/Nm^3 Wassergas. Der Gasedampfverbrauch betrug 0,933 kg/Nm^3 Wassergas; die Wasserdampfzersetzung betrug demnach 43,5%.

Aus der Wasserdampfzersetzung mit Kohlenstoff stammen demnach:

0,457 Nm^3	H_2
0,049 Nm^3	CO_2
0,359 Nm^3	CO
0,005 Nm^3	O_2
0,870 Nm^3	Wassergas.

Aus den flüchtigen Bestandteilen des Kokses: 0,0964 Nm^3.

Aus den Blasegasen: 0,0356 Nm^3.

In demselben Generator wurde bei einem Garantieversuch mit Hochtemperaturkoks der Kokerei Nordstern eine Wasserdampfzersetzung von 37% gefunden. Der Wirkungsgrad der Wasserdampfzersetzung erwies sich also bei Schwelkoks als um etwa 6% höher als bei Hochtemperaturkoks.

Das aus der Umsetzung von Wasserdampf mit glühendem Kohlenstoff stammende Wassergas einschließlich Rest-Blasegas, bestimmt aus der Wassergasanalyse des Versuches, ist nach Abzug der aus den flüchtigen Bestandteilen des Kokses stammenden Anteile:

CO_2	5,6%
O_2	0,6%
CO	40,2%
CH_4	0,6%
H_2	50,2%
N_2	2,8%

entspricht also normalem Wassergas.

Wärmebilanz.

Einsatz:			Anbringen:		
Im Trockenkoks: 0,536 · 7857	4210 kcal/Nm^3		Chem. gebunden im Wassergas	2865 kcal/Nm^3	68,6%
abzügl. Verdampfungswärme der Koksfeuchtigkeit	30 kcal/Nm^3		Im Überschußdampf: 0,167 · 725	121 kcal/Nm^3	2,9%
	4180 kcal/Nm^3		Zu übertragen	2986 kcal/Nm^3	71,5%

Übertrag	2986 kcal/Nm³		71,5%
Fühlbare Wärme im Wassergas	180 kcal/Nm³		4,3%
Chem. gebundene Wärme im Abgas	72 kcal/Nm³		1,7%
Fühlbare Wärme im Abgas	90 kcal/Nm³		2,2%
Verdampfungswärme des unzersetzten Wasserdampfes	318 kcal/Nm³		7,6%
Überhitzungswärme des unzersetzten Wasserdampfes	155 kcal/Nm³		3,7%
Wärmeinhalt des Flugkokses	208 kcal/Nm³		4,9%
Wärmeinhalt der Schlacke	20 kcal/Nm³		0,5%
Strahlung und Leitung	151 kcal/Nm³		3,6%
	4180 kcal/Nm³		100,0%

Insgesamt werden also 71,5% des Trockenkokseinsatzes in Form von Wassergas und Überschußdampf nutzbar gemacht gegenüber etwa 66 bis 67% bei Hochtemperaturkoks.

Die Frage nach der Reaktionsfähigkeit des verwendeten Schwelkokses im Wassergasprozeß im Verhältnis zur Reaktionsfähigkeit von Hochtemperaturkoks ist m. E. nicht unbedingt eindeutig zu beantworten.

Zweifellos ergibt die Untersuchung im Laboratorium bei Schwelkoks eine größere Reaktionsfähigkeit für die Reaktion mit H_2O und mit O_2.

Die beschriebenen Vergasungsversuche ergaben auch übereinstimmend einen höheren Zersetzungsgrad des Wasserdampfes als bei Hochtemperaturkoks. Die Verbesserung ist aber nicht ganz so groß, wie man sie vielleicht erwarten sollte.

Die Verkürzung der Blasezeit beim Schwelkoks — unter Einhaltung gleich hoher Temperaturen im Generator — kann zwanglos im wesentlichen durch das geringere Schüttgewicht des Schwelkokses erklärt werden.

Zusammenfassung.

In einem Groß-Wassergasgenerator von 3,6 m Schachtdurchmesser wurde Schwelkoks aus Steinkohle unter betriebsmäßigen Bedingungen vergast. Bei guter Schachtleistung wurde ein Wassergas mit 53,5% Wasserstoff und 36% Kohlenoxyd erhalten, das sich sehr gut als Ausgangsgas zur Erzeugung von wasserstoffreichem Synthesegas-Gemisch oder von Wasserstoff eignet. Es wurden 70% des Koks-Wärmewertes im Wassergas und Überschußdampf nutzbar gemacht. Die flüchtigen Bestandteile des Kokses fanden sich zu rund 67% im Wassergas, während rund 33% im Blasegas nachgewiesen sind. Die Wasserdampfzersetzung im Generator erwies sich als merklich höher als bei Vergasung von Hochtemperaturkoks. Betrieblich ergaben sich bei der Vergasung dieses Schwelkokses keinerlei Schwierigkeiten. Durch die Verbindung der Steinkohlenschwelung mit der Wassergasherstellung, beispielsweise für die Fischer-Rohrchemie-Synthese oder für die Wasserstoffgewinnung, lassen sich in Anbetracht der besonderen Bedeutung des Steinkohlen-Schwelteers für die einheimische Mineralölwirtschaft die höchsten Ausbeuten an Mineralölen erzielen.

Wenn die besondere Natur des Kokses einen nennenswerten Einfluß auf die hauptsächlich in Frage kommenden Reaktionen

$$C + H_2O = CO + H_2$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

hätte, so hätte man für die oben errechnete eigentliche Wassergasanalyse nach Abzug der Rest-Blasegase und der flüchtigen Bestandteile auch erhebliche Abweichungen gegenüber einem normalen Wassergas aus Hochtemperaturkoks finden müssen. Das war nicht der Fall. Die günstigen Gesamtergebnisse des Versuches in bezug auf Güte und guten Vergasungswirkungsgrad sind m. E. daher nur zum Teil auf bessere Reaktionsfähigkeit zurückzuführen, die durch die bessere Wasserdampfzersetzung bewiesen ist. Wesentlich für den geringen Koksverbrauch des Versuches — der zweifellos noch nicht das tatsächlich im eingespielten Dauerbetrieb Erreichbare darstellt — dürfte der hohe Wiedergewinn der flüchtigen Bestandteile des Kokses im Wassergas sein, für den fast keine Wärme zum Freisetzen aufzuwenden ist.

Soll das erzeugte Wassergas zur Herstellung eines wasserstoffreicheren Gemisches oder zur Herstellung von reinem Wasserstoff durch Konvertierung dienen, so bietet der Schwelkoks als Ausgangsstoff erhebliche Vorteile. Während bei Wassergas aus Hochtemperaturkoks das Verhältnis H_2 : CO bei für Leistung und Güte günstigen Verhältnissen bei 1,25 liegt, steigt es bei Schwelkoks als Ausgangsmaterial auf 1,45 bis 1,5. Es ist sogar, wie nachgewiesen, leicht möglich, bis auf eine Verhältniszahl von 1,65 zu kommen, ohne den CO_2-Gehalt zu sehr heraufzusetzen. Dadurch wird der erhebliche Vorteil einer kleineren CO-Konvertierung bei geringerem Inertengehalt im Konvertgas erreicht, wobei unter Inerte alle Bestandteile außer H_2 und CO verstanden werden sollen. Die Auswirkung eines geringen Inertgehaltes auf die Leistung der Fischer-Tropsch-Synthese ist bekannt.

Zusammenfassung.

In einem Groß-Wassergasgenerator von 3,6 m Schachtdurchmesser wurde Schwelkoks aus Steinkohle unter betriebsmäßigen Bedingungen vergast. Bei guter Schachtleistung wurde ein Wassergas mit 53,5% Wasserstoff und 35% Kohlenoxyd erhalten, das sich sehr gut als Ausgangsgas zur Erzeugung von wasserstoffreichem Synthesegas-Gemisch oder von Wasserstoff eignet. Es wurden 70% des Koks-Wärmewertes im Wassergas und Überschußdampf nutzbar gemacht. Die flüchtigen Bestandteile des Kokses fanden sich zu rund 67% im Wassergas, während rund 33% im Blasgas nachgewiesen sind. Die Wasserdampfzerfetzung im Generator erwies sich als merklich höher als bei Vergasung von Hochtemperaturkoks. Betrieblich ergaben sich bei der Vergasung dieses Schwelkokses keinerlei Schwierigkeiten. Durch die Verbindung der Steinkohlenschwelung mit der Wassergasherstellung, beispielsweise für die Fischer-Hydrierung-Synthese oder für die Wasserstoffgewinnung, läßt sich in Anbetracht der besonderen Bedeutung des Steinkohlen-Schwelkokses für die einheimische Mineralölwirtschaft die höchsten Ausbeuten an Mineralölen erzielen.

TITLE PAGE

4. Die physikalische Prüfung von Schwel- und Hoch Temperaturkoks in einer 5-kg-Trommel. Von E. Combles und W. Burmann.
The physical testing of coke produced by low temperature carbonization and high temperature carbonization. By E. Combles and W. Burmann.

Frame Nos. 590 - 593

109530

Die physikalische Prüfung von Schwel- und Hochtemperaturkoks in einer 5-kg-Trommel

Von E. Combles und W. Burmann

1100590

Die physikalische Prüfung von Schwel- und Hochtemperaturkoks in einer 5-kg-Trommel

Von E. Comblés und W. Surmund.

In einer nach dem Heißkammerverfahren arbeitenden Krupp-Lurgi-Schwelanlage fällt der Schwelkoks in Platten an, die auf einer besonderen Einrichtung gebrochen werden. Es ergeben sich dabei folgende Kokskörnungen:

		Anteil
40 bis	90 mm	70%
20 „	40 mm	10%
10 „	20 mm	9%
6 „	10 mm	3%
0 „	6 mm	8%
	Summe	100%

Da die Schwelkokságüte weitgehend von der Kohlenmischung abhängt, muß diese so eingestellt werden, daß bei besten physikalischen Eigenschaften des Kokses ein möglichst hohes Ausbringen an Kohlenwertstoffen erreicht wird.

Während es einfach ist, durch laufende Messung das Ausbringen an Kohlenwertstoffen zu überwachen, gestaltet sich die laufende physikalische Schwelkoksprüfung schwieriger, zumal für den Schwelkoks bisher kein einheitliches Prüfverfahren ausgearbeitet worden ist. Dieses liegt in der Natur der Sache begründet, da in Abhängigkeit von dem angewandten Schwelverfahren der Koks in sehr unterschiedlichen Körnungen anfällt. Beim Spülgasverfahren ist z. B. die Größe des anfallenden Schwelkokses von der Körnung der eingesetzten Kohlennüsse bzw. Briketts abhängig, während bei dem Heißkammerverfahren durch die Verwendung von backender oder schwachbackender Kohle Schwelkoksplatten in verschiedenen Größen anfallen, aus denen sich ein verhältnismäßig großstückiger Koks, wie bereits eingangs erwähnt, brechen läßt (70% 40 bis 90 mm Körnung).

Da die physikalische Beschaffenheit dieses Schwelkokses von 40 bis 90 mm Körnung, der in vorliegendem Falle in einer Wassergas-Generatoranlage in Verbindung mit dem Fischer-Tropsch-Verfahren[1]) [2]) vergast wird, von besonderem Interesse ist, so lag die Notwendigkeit vor, in erster Linie für diesen Koks ein brauchbares Prüfverfahren zu schaffen.

Da der Koks in den Generatoren in der Hauptsache auf Sturz und Abrieb beansprucht wird, so erschien für Vergleichszwecke bei dem verhältnismäßig großstückigen Koks die Koksprüfung in der 50-kg-Syndikatstrommel[3]), die sich für die Prüfung von Hochtemperaturkoks allgemein eingeführt hat, besonders geeignet. Auch für Schwelkoks ist dieses Prüfverfahren, wie aus der Literatur hervorgeht, bereits mehrfach angewandt worden [so spricht z. B. Welttenhiller[4]) bei Schwelversuchen in Koksöfen bei Heißgastemperaturen von 750° von einer Trommelfestigkeit des Kokses von 50,0. Koppers[5]) erwähnt eine Trommelfestigkeit bei der Tieftemperaturverkokung nach Illingworth von 68 und nach Coslisz von 66. Auch Kühlwein[6]) und Brüggemann[7]) Trommelfestigkeiten von Schwelkoksen an, die im CTG-Rundzellenofen bzw. Krupp-Lurgi-Schwelofen hergestellt worden sind.

Bei der 50-kg-Syndikatstrommel wird bekanntlich der Kornanteil über 40 mm als Trommelfestigkeit bezeichnet. Aus der Siebanalyse kann dann noch die Ilsederzahl dadurch errechnet werden, daß man von dem Kornanteil über 60 mm (A) den Kornanteil unter 40 mm (B) in Abzug bringt (Z = A — B). Die Eigenart der Ilsederzahl besteht darin, daß sie bereits bei verhältnismäßig kleinen Kornverschiebungen eine große Änderung der Wertzahl ergibt. Sie streut daher wesentlich stärker als z. B. die Trommelfestigkeit und ist nur dann für die Beurteilung des Kokses brauchbar, wenn eine größere Anzahl von Werten vorliegt.

Bei der Anwendung der 50-kg-Trommel für die Schwelkokssorte 40 bis 90 mm erwies sich die Ausgabelung des Schwelkokses auf einer Gabel von 50 mm Zinkenweite vor der Prüfung, wie bei der Syndikatstrommel festgelegt, nicht als zweckmäßig, da in der vorliegenden Schwelkokssorte der Kornanteil von 40 bis 50 mm, der verhältnismäßig groß ist, bei der Prüfung mit erfaßt werden sollte. Um aber trotzdem eine saubere untere Begrenzung des Kornes zu erhalten, wurde bei allen Versuchen der Koks vor der Prüfung auf einem Rundlochsieb von 40 mm abgesiebt. Damit wurde bewußt auf einen Vergleich der Trommelfestigkeit von Hochtemperaturkoks mit Schwelkoks verzichtet, was bei der grundlegenden Verschiedenheit der Kokse auch weniger von Interesse ist.

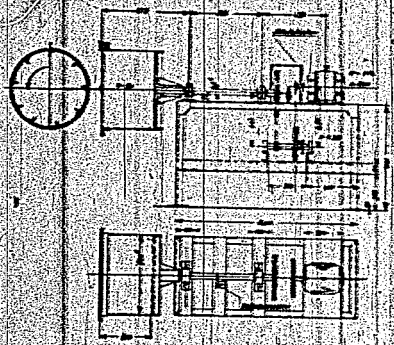
Verfuchsgeräte mit Schwelkoks.

Da sich bei den täglichen Koksprüfungen das Arbeiten mit der 50-kg-Trommel bei der geringen Anzahl der im Laboratorium zur Verfügung stehenden Leute und wegen des verhältnismäßig hohen Kokseinsatzes als zu teuer und umständlich erwies, wurden Versuche mit einer kleineren, einer 5-kg-Trommel, für zweckmäßig gehalten.

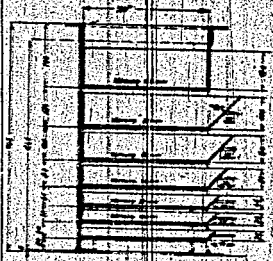
Die von verschiedenen Forschern bereits angewandten kleineren Trommeln, die in einer Arbeit von Rammler und seinen Mitarbeitern[8]) zusammengestellt worden sind, kamen nicht in Frage, da diese Trommeln in der Hauptsache für Braunkohlenschwelkoks mit kleineren Kornklassen gedacht sind. Auch die von Rammler in der vorerwähnten Arbeit benutzte Trommel von 500 mm ⌀ erschien für die vorliegenden Verhältnisse zu klein. Es wurde daher als Vorbild eine 5-kg-Trommel des Laboratoriums vom Rheinisch-Westfälischen Kohlensyndikat gewählt, zumal es möglich gewesen war, mit dieser Trommel einige erfolgversprechende Vorversuche durchzuführen. Diese

[1]) F. Müller: Brennst.-Chemie 20 (1939) S. 141.
[2]) F. Müller: Technische Mitteilungen Krupp 4 (1936) S. 148.
[3]) F. Müller: Z. VDI 70 (1926) S. 1605.
[4]) Ruhrkohlen-Handbuch, 3. Aufl., S. 184, Springer, 1937.
[5]) Welttenhiller: Öl u. Kohle 10 (1934) S. 251.
[6]) H. Koppers: Öl u. Kohle 10 (1934) S. 254.
[7]) Kühlwein: Öl u. Kohle 10 (1934) S. 271.
[8]) Brüggemann: Technische Mitteilungen Krupp, Technische Berichte 6 (1938) S. 52.
[8]) Techn.-Wirtschaftliche Berichte d. Reichskohlenstelle, Heft 4, Sept. 1940. Feuerungstechn. 27 (1939) Nr. 10 u. 11.

A 10591



Abbild. 1. 5-kg-Versuchstrommel.



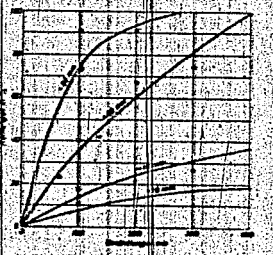
Abbild. 2. Schlitzform für die 5-kg-Versuchstrommel.

Trommel war jedoch mit ihren inneren muldenförmigen Einbauten für den vorliegenden Zweck nicht ganz geeignet, da es darauf ankam, nicht nur die Abrieb-, sondern auch die Stoß-Festigkeit, ähnlich wie in der 50-kg-Trommel, zu bestimmen. Es wurden daher an Stelle der Mulden in der Trommelwandung Hubleisten angebracht.

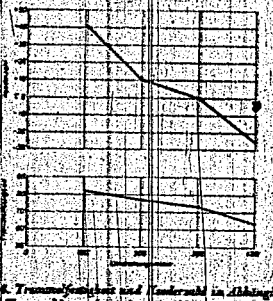
Bauart und Abmessungen der angewandten Trommel mit den dazugehörigen Siebkästen gehen aus den Abbildungen 1 und 2 hervor. Die Trommel hat bei einem Durchmesser von 600 mm eine Länge von 600 mm. Die bereits erwähnten Hubleisten an der Trommelwandung bestehen aus neun Winkeleisen von 30 × 30 × 4 mm, die auf den Umfang gleichmäßig verteilt sind. Die Trommel macht etwa 50 Umdrehungen/Min.

Mit der 5-kg-Trommel wurde zuerst der Einfluß der Laufzeit auf die Unterkornbildung untersucht. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Versuche mit 100, 200, 300 und 400 Umdrehungen/Min. durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 3 dargestellt sind. Es zeigt sich, daß die Kurven der Anteile <10, <40 und <80 mm anfangs stärker ansteigen, um dann mit zunehmender Laufzeit abzuflachen. Hierfür ist wohl in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die Schwellstücke sich an Anfang der Trommlung an den scharfen Kanten abreiben, wodurch sich verhältnismäßig viel Kalkgrus bildet. Sind die Stücke einmal abgerundet, so geht die Grusbildung zurück. Ähnlich verhält sich die im Koks vorhandenen Risse zu Anfang der Trommlung besonders stark auswirken.

Die gleichen Versuchsergebnisse ließen sich auch dann feststellen, wenn die Zusammenhänge zwischen der Trommelfestigkeit und der Hubzahl bei verschiedenen Laufzeiten bzw. Umdrehungen kontrolliert wurden. Aus Abbildung 4 geht hervor, daß mit zunehmender Umdrehungszahl sowohl die Trommelfestigkeit als auch die Hubzahl etwa linear abnehmen, wobei die Hubzahl um das 2- bis 4fache schneller abnimmt als die Trommelfestigkeit.



Abbild. 3. Einfluß der Trommeldauer bzw. der Umdrehungen auf die Schwellstückabtrommlung. (Schwellstücke 40 bis 90 mm.



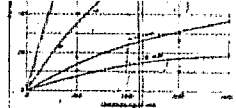
Abbild. 4. Trommelfestigkeit und Hubzahl in Abhängigkeit von der Trommeldauer bzw. der Anzahl der Umdrehungen. Schwellstücke 40 bis 90 mm.

Stelle der Muffen in der Trommelwandung Hubleisten angebracht.

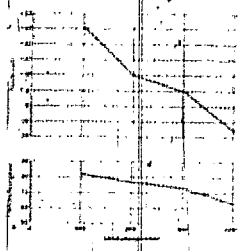
Bauart und Abmessungen der angewandten Trommel mit den dazugehörigen Siebkästen gehen aus den Abbildungen 1 und 2 hervor. Die Trommel hat bei einem Durchmesser von 600 mm eine Länge von 600 mm. Die bereits erwähnten Hubleisten an der Trommelwandung bestehen aus neun Winkeleisen von 30 × 30 × 4 mm, die auf dem Umfang gleichmäßig verteilt sind. Die Trommel macht etwa 50 Umdrehungen/Min.

Mit der 5-kg-Trommel wurde zuerst der Einfluß der Laufzeit auf die Unterkornbildung untersucht. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Versuche mit 100, 200, 300 und 400 Umdrehungen/Min. durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 3 dargestellt sind. Es zeigt sich, daß die Kurven der Anteile < 10, < 40, < 60 und < 80 mm anfangs stärker ansteigen, um dann mit zunehmender Laufzeit abzuflachen. Dieses ist wohl in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die Schwelkokskörner sich zu Anfang der Trommlung an den scharfen Kanten abreiben, wodurch sich verhältnismäßig viel Kleingut bildet. Sind die Stücke einmal abgerundet, so geht die Grusbildung zurück. Ähnlich werden sich die im Koks vorhandenen Risse zu Anfang der Trommlung besonders stark auswirken.

Die gleichen Versuchsergebnisse ließen sich auch dazu benutzen, um den Zusammenhang zwischen der Trommelfestigkeit und der Ilsederzahl bei verschiedenen Laufzeiten bzw. Umdrehungen kennenzulernen. Aus Abbildung 4 geht hervor, daß mit einschneidender Umdrehungszahl sowohl die Trommelfestigkeit als auch die Ilsederzahl etwa linear abnehmen, wobei die Ilsederzahl um das 3- bis 4fache schneller abfällt als die Trommelfestigkeit.



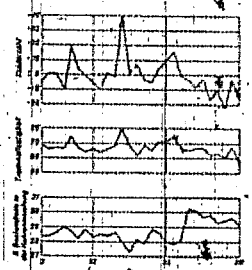
Abbild. 3. Einfluß der Trommeldrehzahl bei Umdrehungen auf die Schwelkokstrommlung. (Schwelkoks 40 bis 90 mm.



Abbild. 4. Trommelfestigkeit und Ilsederzahl in Abhängigkeit von der Trommeldrehzahl bei der Trommlung der Umdrehungen. Schwelkoks 40 bis 90 mm.

Mit dem Schwelkoks wurden ferner Parallelversuche in der genormten 50-kg- und in der von uns entwickelten 5-kg-Trommel durchgeführt. In beiden Fällen wurde der Schwelkoks, wie bereits anfangs erwähnt, vor der Prüfung auf einem 40-mm-Rundlochsieb abgesiebt. Es wurde dabei die beste Übereinstimmung der Versuchsergebnisse der 5-kg-Trommel mit der 50-kg-Trommel gefunden, wenn die 5-kg-Trommel mit 300 Umdrehungen, entsprechend einer Laufzeit von 6 Minuten, betrieben wurde. Die ermittelten Werte gehen aus Zahlentafel 1 hervor. Auf Grund der Ergebnisse wurde für die Folgezeit die rein empirisch gefundene Drehzahl von 300 für die Untersuchungen in der 5-kg-Trommel festgelegt. Wie Zahlentafel 1 zeigt, wird in der 5-kg-Trommel das Korn über 60 mm etwas stärker beansprucht als in der 50-kg-Trommel. Außerdem ist die Streuung der Einzelwerte in der 5-kg-Trommel größer als in der Syndikatstrommel, was damit in Zusammenhang zu bringen ist, daß in der 50-kg-Trommel größere Einsatzgewichte vorliegen, die einen besseren Ausgleich schaffen. Trotzdem liegen die Streuungen bei der 5-kg-Trommel in derartigen Grenzen, daß die Genauigkeit gegenüber der 50-kg-Trommel vollständig ausreicht.

Wie sich die Änderung einer Kohlenmischung auf die physikalische Beschaffenheit des Schwelkokses auswirken kann, geht aus der Abbildung 5 hervor, in der die täglichen Ergebnisse der Trommelprüfung des Schwelkokses 40 bis 90 mm für einen Zeitraum von 4 Wochen graphisch eingetragen sind. Die Kurven zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Koksfestigkeit von der Ilsederzahl. Außerdem macht sich mit zunehmendem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in der



Abbild. 5. Koksfestigkeit und Ilsederzahl, bestimmt in der 5-kg-Trommel in Abhängigkeit von der Kohlenmischung.

Zahlentafel 1.

Vergleichsversuche mit Schwelkoks 40 bis 90 mm in der 50-kg- und der 5-kg-Trommel.

Trommel	Versuch	über 80 mm	60 bis 80 mm	40 bis 60 mm	20 bis 40 mm	10 bis 20 mm	0 bis 10 mm	Trommelfestigkeit	Ilsederzahl
Koks I — 50 kg	1	2,8	18,3	35,8	16,9	2,4	24,8	54,8	— 22,2
	2	5,4	21,6	33,8	15,8	2,2	21,2	60,8	— 13,2
	3	7,6	20,2	33,8	14,4	2,6	21,4	61,6	— 10,6
	Mittel	5,3	20,0	34,4	15,4	2,4	22,5	59,7	— 15,9
Koks I — 5 kg	1	—	19,3	40,8	18,7	2,3	24,9	59,1	— 22,5
	2	—	22,0	38,3	15,9	2,8	21,0	60,3	— 17,7
	3	—	21,5	38,7	15,5	2,5	21,8	60,2	— 18,3
	Mittel	—	20,6	39,3	15,0	2,5	22,6	59,9	— 19,5
Koks II — 50 kg	1	6,8	23,6	33,4	14,0	2,0	20,2	43,8	— 5,8
	2	9,6	20,6	35,4	13,2	1,6	19,6	65,8	— 4,2
	3	10,0	24,6	32,2	12,8	1,2	18,6	66,8	1,4
	4	6,8	31,2	29,0	12,4	1,6	19,0	67,0	5,9
	Mittel	8,3	25,0	32,5	13,1	1,8	19,3	65,8	0,9
Koks II — 5 kg	1	6,9	19,0	41,2	11,8	1,7	19,4	67,1	— 7,9
	2	2,8	18,8	44,6	10,7	2,4	20,7	66,2	— 2,2
	3	3,1	22,9	40,5	11,4	1,5	20,6	66,5	— 7,5
	Mittel	4,3	20,2	43,1	11,3	1,9	20,2	66,6	— 5,5
Koks III — 50 kg	1	7,8	27,2	30,4	10,6	1,6	22,4	65,6	0,4
	2	10,6	25,6	28,0	13,8	1,8	20,2	64,2	0,6
	3	8,0	24,4	32,8	10,8	2,0	22,0	65,2	— 2,4
	Mittel	8,8	25,8	30,4	11,7	1,8	21,5	65,0	— 0,4
Koks III — 5 kg	1	7,1	31,6	32,0	6,1	1,4	21,8	78,7	+ 9,6
	2	11,5	25,8	29,0	7,8	1,6	24,3	66,3	+ 3,6
	3	—	25,3	34,1	16,9	2,6	23,1	61,4	— 13,5
	Mittel	6,2	27,6	32,4	8,1	1,8	23,9	66,8	— 0,17

Koks II		3	10,0	24,6	32,2	12,9	1,8	19,6	64,8		1,6	
		4	6,8	31,2	29,0	12,4	1,6	19,0	61,9		1,6	
		Mittel	8,3	25,0	32,5	13,1	1,8	19,3	65,8		1,9	
	5 kg	1	6,9	19,0	41,2	11,8	1,7	19,4	67,1	–	1,5	
		2	2,8	18,8	44,6	10,7	2,4	19,7	66,2	–	2,2	
		3	9,1	22,9	40,5	11,4	1,5	20,6	64,5	–	1,5	
		Mittel	4,8	20,2	43,1	11,3	1,9	19,2	64,8	–	1,5	
Koks III	50 kg	1	7,8	27,2	30,4	10,6	1,6	22,4	63,4	+	0,6	
		2	10,6	25,6	29,6	11,3	1,8	20,2	64,2	–	0,4	
		3	8,0	24,4	32,8	10,8	2,0	22,0	65,2	–	1,6	
		Mittel	8,8	25,8	30,4	11,7	1,8	21,5	64,0	–	0,8	
	5 kg	1	7,1	31,6	32,0	6,1	1,4	21,8	79,7	+	9,6	
		2	11,5	25,8	29,9	7,6	1,6	24,7	64,3	–	3,5	
		3	–	25,3	36,1	10,9	2,6	25,1	61,4	–	13,5	
		Mittel	6,2	27,6	32,4	8,1	1,8	23,9	68,5	–	9,17	

Zahlentafel 2.
Abnahme der Trommelfestigkeit und Ilfederzahl infolge Kokstransportes.

Versuchsausführender	Trommel	Über 100 mm	80 bis 100 mm	60 bis 80 mm	40 bis 60 mm	20 bis 40 mm	10 bis 20 mm	Unter 10 mm	Trommelfestigkeit	Unterschied	Ilfederzahl	Unterschied
A	50 kg	1,3	21,6	30,8	28,2	10,6	1,5	6,0	81,9	1,5	11,6	0,1
B	50 kg	2,2	14,3	31,6	32,3	11,3	1,5	6,8	80,4		11,5	
A	50 kg	1,5	22,9	42,0	21,0	6,8	1,1	4,7	87,4	1,7	23,8	9,0
B	50 kg	0,6	23,7	34,8	26,6	7,4	1,3	5,6	85,7		14,8	
A	50 kg	0,4	14,6	39,6	27,3	11,3	1,7	5,1	81,9	1,7	16,5	5,9
B	50 kg	0,0	15,1	35,3	29,8	11,6	1,9	6,3	80,2		10,6	

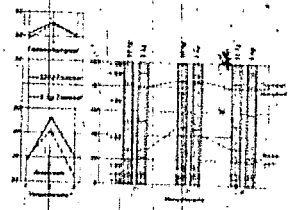
Kohlenmischung ein deutlicher Abfall der Trommelfestigkeit und der Ilfederzahl bemerkbar. Während in der 1. bis 3. Woche die Trommelfestigkeit bei etwa 71,7 und die Ilfederzahl bei +1,1 lagen, gingen diese Werte in der 4. Woche auf 63,6 bzw. — 13,9 zurück. In vorliegendem Falle wirkte sich der Zusatz eines größeren Prozentsatzes an Gaskohle dahingehend ungünstig aus, daß der Koks tuffiger und mürber wurde. Bei dieser und ähnlicher Gelegenheit wurde festgestellt, daß in Wassergasgeneratoren von 3,6 m Gestelldurchmesser ohne Schwierigkeiten und ohne Leistungsabfall noch ein Schwelkoks von 40 bis 90 mm mit einer Ilfederzahl von —8 und einer Trommelfestigkeit von 60 vergast werden kann.

Versuchsergebnisse mit Hochtemperaturkoks.

Nachdem sich die 5-kg-Trommel beim Schwelkoks als brauchbar erwiesen hatte, da sie wesentlich leichter zu handhaben ist als die 50-kg-Trommel, wurden außerdem Versuche mit Hochtemperaturkoks durchgeführt.

Zu diesem Zwecke wurden aus der laufenden Produktion zu verschiedenen Tagen etwa 1200 kg Hochtemperaturkoks mittels einer Gabel mit 50 mm Zinkenabstand, wie in den Normen für die 50-kg-Trommel festgelegt, ausgegabelt. Ein Teil des Kokses wurde dann in der 50-kg-Trommel getrommelt, während der Rest in eine andere Anlage geschafft und dort ohne nochmalige Ausgabelung in einer 50-kg-Trommel und außerdem in einer 5-kg-Trommel geprüft wurde. Es stellte sich dabei heraus, daß trotz vorsichtigster Überführung mittels eines Laufwagens auf der zweiten Anlage bereits ungünstigere Trommelergebnisse in der Syndikatstrommel gefunden wurden. Zwecks vergleichbarer auf beiden Anlagen das gleiche Personal die Trommelung durchführte. So ergab sich z. B. aus drei Versuchsreihen von je 10 Einzelversuchen, wie die Zahlentafel 2 zeigt, daß durch den Transport der Trommelfestigkeit des Kokses um 1,5 bis 1,7 und der Ilfederzahl um 5,9 bis 9 Punkte abgenommen hatten.

Vor der Prüfung des Hochtemperaturkokses in der 5-kg-Trommel wurden Talversuche durchgeführt, um festzustellen, bei welcher Umdrehzahl der Trommel die gefundenen Werte denjenigen der 50-kg-Trommel entsprechen. Dabei wurde festgestellt, daß für Hochtemperaturkoks dieselbe Umdrehzahl (n = 30) genommen werden muß wie vorher beim Schwelkoks.



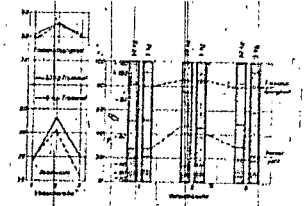
Abbild. 6. Trommelfestigkeit und Ilfederzahl von Hochtemperaturkoks in der 50-kg- und der 5-kg-Trommel.

Zahlentafel 3.
Vergleichsversuche in der 50-kg- und der 5-kg-Trommel mit Hochtemperaturkoks.

Versuchsausführender	Trommel	Über 100 mm	80 bis 100 mm	60 bis 80 mm	40 bis 60 mm	20 bis 40 mm	10 bis 20 mm	Unter 10 mm	Trommelfestigkeit	Unterschied	Ilfederzahl	Unterschied
B	50 kg	2,2	14,3	31,6	32,3	11,3	1,5	6,8	80,4	0,5	28,5	0,5
C	5 kg	0,0	7,6	41,5	30,8	11,4	1,5	7,2	79,9		29,0	
B	50 kg	0,6	23,7	34,8	26,6	7,4	1,3	5,6	85,7	0,4	44,8	4,7
C	5 kg	0,0	15,1	39,7	30,5	6,7	1,3	6,7	85,3		49,1	
B	50 kg	0,0	15,1	35,3	29,8	11,6	1,9	6,3	85,2	1,0	30,4	8,1
C	5 kg	0,0	5,7	35,6	39,9	10,4	1,4	7,0	81,2		22,3	

Nachdem sich die 5-kg-Trommel beim Schwelkoks als brauchbar erwiesen hatte, da sie wesentlich leichter zu handhaben ist als die 50-kg-Trommel, wurden außerdem Versuche mit Hochtemperaturkoks durchgeführt.

Zu diesem Zwecke wurden aus der laufenden Produktion an verschiedenen Tagen etwa 1200 kg Hochtemperaturkoks mittels einer Gabel mit 50 mm Zinkenabstand, wie in den Normen für die 50-kg-Trommel festgelegt, ausgegabelt. Ein Teil des Kokses wurde dann in der 50-kg-Trommel getrommelt, während der Rest in eine andere Anlage geschafft und dort ohne nochmalige Ausgabelung in einer 50-kg-Trommel und außerdem in einer 5-kg-Trommel geprüft wurde. Es stellte sich dabei heraus, daß trotz vorsichtigster Überführung mittels eines Laufwagens auf der zweiten Anlage bereits ungünstigere Trommelergebnisse in der



Abbild. 6. Trommelfestigkeit und Bruchzahl von Hochtemperaturkoks in der 50-kg- und der 5-kg-Trommel.

Zahlentafel 3.
Vergleichsversuche in der 50-kg- und der 5-kg-Trommel mit Hochtemperaturkoks.

Versuchsausführender	Trommel	Über 100 mm	80 bis 100 mm	60 bis 80 mm	40 bis 60 mm	20 bis 40 mm	10 bis 20 mm	Unter 10 mm	Trommelfestigkeit	Unterschied	Bruchzahl	Unterschied
B	50 kg	2,2	14,3	31,6	32,3	11,3	1,5	6,8	80,8	0,5	29,5	0,5
C	5 kg	0,0	7,6	41,5	30,8	11,4	1,5	7,2	79,9		29,0	
B	50 kg	0,6	23,7	34,8	26,6	7,4	1,3	5,6	85,7	0,4	14,8	4,7
C	5 kg	0,0	15,1	39,7	30,5	6,7	1,3	6,7	85,3		10,1	
B	50 kg	0,0	15,1	35,3	29,8	11,6	1,9	6,3	80,2	1,0	30,6	8,1
C	5 kg	0,0	5,7	35,6	39,9	10,4	1,4	7,0	81,2		22,5	

TITLE PAGE

e. Die Bestimmung der Pumpfähigkeit von Heizölen. Von H. H. Asbach und J. Tegethoff.

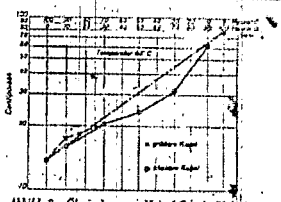
The determination of the pumpability of heating oils. By H. H. Asbach and J. Tegethoff.

Frame Nos. 594 – 598

587
10594

verhältnis zeigten, daß, wie zu vermuten war, durch die fortschreitende Koagulation ein Anstieg der zeitlich später gemessenen Viskositätswerte eintritt. Also auch hier verläuft die Koagulation von Asphaltstoffen mit meßbarer Geschwindigkeit.

Ähnliche Verhältnisse, wie in Abbildung 7 dargestellt, liegen auch für das in Abbildung 8 und Zahlentafel 10 beschriebene Mischungspaar Heizöl G mit Heizöl C vor. Wie man erkennen kann, befindet sich für dieses System die Mischungslücke beim Verhältnis 10 G zu 90 C. Von 30 Gewichtsprozenten Heizöl G an aufwärts sind alle anderen Mischungsverhältnisse homogen und völlig ausfallungsfrei.



Abbild. 8. Oleinschangen Heizöl G mit Heizöl C.

Zahlentafel 10.

Gewichts-% Heizöl G	Gewichts-% Heizöl C	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	$\frac{\eta_{Cp}}{\eta_{Cp}}$ in %
100	0	0,957	77,56	78,28	0,92
90	10	0,969	61,21	61,54	0,54
70	30	0,973	30,84	31,12	0,89
50	50	0,995	23,76	23,93	0,71
30	70	1,001	20,43	20,49	0,29
10	90	1,009	15,55	16,98	8,42
0	100	1,016	13,32	13,43	1,15

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren zur Bestimmung der Mischbarkeit von Heizölen beschrieben. Es beruht auf einer Viskositätsmessung im Höppler-Viskosimeter, wobei die Zähigkeitsmessung nicht wie gewöhnlich mit einer, sondern mit zwei sich in ihren Meßbereichen überschneidenden Kugeln durchgeführt wird. Die bei diesem Vorgehen sich ergebenden Abweichungen zwischen den mit in ihrem Durchmesser verschiedenen Kugeln gefundenen Viskositätswerten werden in Zusammenhang mit dem Inhomogenitätsgrad der vorliegenden Ölmischung gebracht. An Hand von zahlreichen Beispielen wird nachgewiesen, daß sowohl der Beginn als auch der Endzustand einer Koagulation einwandfrei erkennbar ist. Das Verfahren besitzt gegenüber den bisher bekannten, trotzdem es nur qualitativer Natur ist, den Vorteil einer größeren Empfindlichkeit, verbunden mit einer erheblichen Zeitersparnis.

Die Bestimmung der Pumpfähigkeit von Heizölen

Von H. H. Asbach und J. Tegethoff.*

Zur Kennzeichnung des Temperaturverhaltens von Ölen, insbesondere von Heizölen, wird hauptsächlich die Bestimmung des Stockpunktes herangezogen. Obgleich es in Fachkreisen bekannt ist, daß die Stockpunktbestimmung ein durchaus empirisches Verfahren darstellt, dessen Reproduzierbarkeit und Genauigkeit sehr viel zu wünschen übrig läßt, konnte doch bislang auf diese Meßgröße für die Kennzeichnung des Kälteverhaltens von Heizölen nicht verzichtet werden, da eben keine andere bekannte Maßzahl — wie beispielsweise die Viskosität oder die Dichte — Aufschluß über das Temperaturverhalten von Heizölen gibt. Die normale Bestimmung des Stockpunktes beruht bekanntlich auf der Ermittlung derjenigen Temperatur, bei der das Öl unter Einwirkung der Schwerkraft bei einer Neigung des Meßgefäßes von 30° nicht mehr beweglich oder gerade wieder fließfähig wird. Es handelt sich also hier um die Bestimmung zweier Grenztemperaturen, d. h. entweder um die Temperatur, bei der das zu untersuchende Öl gerade nicht mehr fließt, oder um die Temperatur, bei der es gerade wieder zu fließen beginnt. Beide Temperaturgrößen werden zur Kennzeichnung des Kälteverhaltens verwendet, meistens aber ohne die nähere Angabe, welche von beiden Grenztemperaturen zur Bestimmung herangezogen wurde. Ergeben sich hierauf schon beträchtliche Abweichungen zwischen den Temperaturangaben verschiedener Prüfungsstellen, so bleibt auch bei

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren zur Bestimmung der Mischbarkeit von Heizölen beschrieben. Es beruht auf einer Viskositätsmessung im Höppler-Viskosimeter, wobei die Zähigkeitsmessung nicht wie gewöhnlich mit einer, sondern mit zwei sich in ihren Meßbereichen überschneidenden Kugeln durchgeführt wird. Die bei diesem Vorgehen sich ergebenden Abweichungen zwischen den mit in ihrem Durchmesser verschiedenen Kugeln gefundenen Viskositätswerten werden in Zusammenhang mit dem Inhomogenitätsgrad der vorliegenden Ölmischung gebracht. An Hand von zahlreichen Beispielen wird nachgewiesen, daß sowohl der Beginn als auch der Endzustand einer Koagulation einwandfrei erkennbar ist. Das Verfahren besitzt gegenüber den bisher bekannten, trotzdem es nur qualitativer Natur ist, den Vorteil einer größeren Empfindlichkeit, verbunden mit einer erheblichen Zeitersparnis.

Die Bestimmung der Pumpfähigkeit von Heizölen

Von H. R. Asbach und J. Tegethoff.*

Zur Kennzeichnung des Temperaturverhaltens von Ölen, insbesondere von Heizölen, wird hauptsächlich die Bestimmung des Stockpunktes herangezogen. Obgleich es in Fachkreisen bekannt ist, daß die Stockpunktbestimmung ein durchaus empirisches Verfahren darstellt, dessen Reproduzierbarkeit und Genauigkeit sehr viel zu wünschen übrig läßt, konnte doch bislang auf diese Meßgröße für die Kennzeichnung des Kälteverhaltens von Heizölen nicht verzichtet werden, da eben keine andere bekannte Maßzahl — wie beispielsweise die Viskosität oder die Dichte — Aufschluß über das Temperaturverhalten von Heizölen gibt. Die normale Bestimmung des Stockpunktes beruht bekanntlich auf der Ermittlung derjenigen Temperatur, bei der das Öl unter Einwirkung der Schwerkraft bei einer Neigung des Meßgefäßes von 30° nicht mehr beweglich oder gerade wieder dießfähig wird. Es handelt sich also hier um die Bestimmung zweier Grenztemperaturen, d. h. entweder um die Temperatur, bei der das zu untersuchende Öl gerade nicht mehr fließt, oder um die Temperatur, bei der es gerade wieder zu fließen beginnt. Beide Temperaturgrößen werden zur Kennzeichnung des Kälteverhaltens verwendet, meistens aber ohne die nähere Angabe, welche von beiden Grenztemperaturen zur Bestimmung herangezogen wurde. Ergeben sich hierauf schon beträchtliche Abweichungen zwischen den Temperaturangaben verschiedener Prüfungsstellen, so bleibt auch bei

00593

absprachegemäßer Beschränkung auf die Bestimmung der einen oder anderen Grenztemperatur immer noch ein weiter Spielraum von ±5°, der als zulässige Fehlergrenze anerkannt wird. Diese Temperaturspanne von ±5° könnte noch hingenommen werden, würde sie sich in der Praxis nicht störend bemerkbar machen. Klagen verschiedener Heizölverbraucher haben jedoch gezeigt, daß diese Annahme nicht zutrifft. Dies wird um so leichter verständlich, wenn man die Gründe untersucht, die zur Heranziehung einer das Kälteverhalten von Ölen kennzeichnenden Größe führen. In den meisten Fällen wird das zu verbrauchende Heizöl in beweglichen oder ortsfesten Vorratsbehältern gelagert, aus denen es dann, seinem jeweiligen Zweck entsprechend, durch Pumpen den Verbraucherstellen zugeführt wird. Die Verbraucher interessiert nun neben den eigentlichen brenntechnischen Eigenschaften eines Heizöls besonders sein Verhalten hinsichtlich der Temperatur, bei der es durch Fördereinrichtungen nicht mehr zur gewünschten Stelle hin oder von der gewünschten Stelle weg bewegt werden kann. Ein Heizöl, das bei normal vorkommenden Temperaturen einen Arbeitsaufwand zum Umpumpen erfordert, der mit gebräuchlichen Pumpeinrichtungen kaum zu bewältigen ist, kann trotz seiner vielleicht sonst vorzüglichen Verbrennungseigenschaften in der Praxis keine Verwendung finden.

Aus dem Vorhergehenden wird klar, daß eine normale Stockpunktbestimmung zur Festlegung der genannten Temperatur, bei der das Öl nicht mehr zu fördern ist, versagen muß, da eine Fehlerspanne von ±5° viel zu groß für den vorliegenden Zweck erscheint. Weiterhin gibt der Stockpunkt nur Aufschluß über das Verhalten des Öles bei der jeweiligen Grenztemperatur, sagt dagegen nichts über sein Verhalten vor Erreichung dieser Temperatur aus. Auf Grund dieser Verhältnisse, die zu Klagen von Seiten der Heizölverbraucher führten, regte Herr Dr. F. Müller an, ein neues Untersuchungsverfahren auszuarbeiten, das die bei Temperaturfall auftretenden Schwierigkeiten von vornherein zu erkennen gibt und das gestattet, einen genauen Wert für die Temperatur zu ermitteln, bei der ein Heizöl durch Pumpen nicht mehr gefördert werden kann. Bei der Bearbeitung dieser Aufgabe wurde ein Meßgerät entwickelt, mit dem eine für die Technik ausreichend genaue Vorausbestimmung des Kälteverhaltens von Heizölen — von uns mit „Pumpfähigkeit" bezeichnet — durchführbar ist.

Bestimmt man bei veränderlichen Öltemperaturen die Arbeit, die eine Pumpe aufbringen muß, um ein zu untersuchendes Heizöl durch einen genau bestimmten Querschnitt zu fördern, so läßt dieser Wert unmittelbare Schlußfolgerungen auf das Temperaturverhalten oder die sogenannte Pumpfähigkeit des umzupumpenden Öles zu. Da bei einer Pumpe der beim Herabgehen des Kolbens auf das zu fördernde Öl ausgeübte Druck wegen des Gesetzes der Allseitigkeit des Druckes an jeder Stelle des Pumpenzylinders gleich ist, so kann dieser Druck an einer beliebigen Stelle im Pumpenzylinder gemessen werden. Aus der Multiplikation dieses gemessenen Druckes mit der konstruktionsgemäß bekannten Stempelfläche ergibt sich dann die gesamte an der Stempelfläche angreifende Kraft. Eine weitere Multiplikation dieser Kraft mit dem Hubweg des Kolbens liefert die gesuchte Arbeit. Ein am Pumpenzylinder angebrachtes Manometer kann unmittelbar in Arbeitseinheiten geeicht werden. Bei Verwendung eines technischen Manometers muß, falls die Anzeige richtig erfaßt werden soll, die Einstellhauer des Manometers Berücksichtigung finden. Diese Einschränkung begrenzt die Zahl der Kolbenhübe je Minute. Als anzureichender Wert wurden 10 Hübe je Minute ermittelt. Diese geringe Hubzahl hat gleichzeitig den Vorteil, daß die temperaturabhängige Druckanzeige bequem abgelesen werden kann.

Die Ausführung des Meßgerätes.

Den schematischen Aufbau der Einrichtung zur Bestimmung der Pumpfähigkeit zeigt die Abbildung 1. Die Kolbenpumpe 1 steht durch eine Ansaugleitung 2 und die Druckleitung 3 mit dem das zu untersuchende Öl enthaltenden Vorratsbehälter 4 in Verbindung. In der Druckleitung 3 befindet sich eine Meßdüse 5, mit der



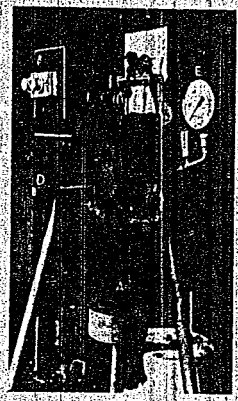
Abbild. 1. Aufbau der Einrichtung zur Bestimmung der Pumpfähigkeit.

die Pumpfähigkeit bei veränderlichem Rohrquerschnitt bestimmt werden kann. Sowohl der Pumpenzylinder als auch der Vorratsbehälter sind mit einem Kühlmantel 1' bzw. 4' versehen, durch den das zuvor in einem Thermostaten auf eine bestimmte Temperatur gebrachte Kühlmittel geleitet wird. Die Temperatur des zu prüfenden Öles wird im unteren Teil des Pumpenzylinders durch ein Thermometer 6, der Druck im Pumpenzylinder durch einen Manometer 7 gemessen. Zur Verhütung von Wärmeein- bzw. Wärmeabstrahlung sind alle von Öl durchflossenen Teile mit einer guten Isolierschicht umgeben. Angetrieben wird die Pumpe 1 durch den Motor 9 über das Getriebe 10 und den Kurbeltrieb 11. Zur Dämpfung der durch den Gang der Pumpe bedingten harten Ausschläge ist in die Manometerleitung ein Windkessel 12 eingeschaltet.

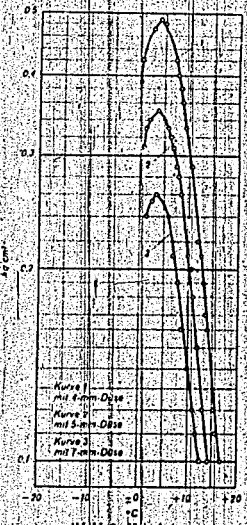
Die zur Unterkühlung des zu untersuchenden Öles benötigte Einrichtung besteht aus einem Thermostaten (Fabrikat: Gebr. Haake, Medlingen) und einem Kältespeicher der gleichen Firma. Als Thermostatenflüssigkeit wird Methanol und als Kältemittel Trockeneis verwendet. Den Aufschluß des Meßgerätes an die Kühleinrichtung zeigt ebenfalls Abbildung 1.

Die Durchführung der Messung.

Das auf seine Pumpfähigkeit zu untersuchende Öl wurde vor Beginn der Messung von gröberen und grobkörnigen Verunreinigungen durch Filtration oder Absitzenlassen befreit. Von diesem so gereinigten Öl wurden etwa 400 cm³ in den Vorratsbehälter A (Abbild. 2) eingefüllt. Nach Anschließen der Kühlleitungen an das Meßgerät wurde die Kühleinrichtung in Tätigkeit gesetzt und die Kühlung so eingestellt, daß der Temperaturabfall am Thermometer D etwa 5° je 30 Minuten betrug. Die am Thermometer D und am Manometer E angezeigten Temperaturen bzw. Drucke wurden auf halblogarithmischem Millimeterpapier kurvenmäßig aufgetragen. Als Abszisse diente die Temperatur und als Ordinate der zugehörige Druck. Die Kurven weisen, wie Abbildung 3 zeigt, anfänglich einen geradlinigen Verlauf auf, neigen sich dann nach links und fallen nach Erreichung eines Maximums wieder ab. Dieses Maximum dient neben der temperaturabhängigen Druckanzeige als Charakteristikum für das gepumpte Öl. Die zu diesem Druckmaximum gehörende Temperatur ist die Temperaturgrenze, bei der das Öl eine derartige Konsistenz aufweist, daß es unter normalen Bedingungen nicht mehr durch Pumpen gefördert werden kann. Wie umfangreiche Meßreihen zeigten, ist die dem Druckmaximum zugeordnete Temperatur unabhängig vom Durchmesser der verwendeten Meßdüsen. Eine Veränderung des Förderquerschnittes durch Verwendung verschieden bemessener Düsen vermehrt oder vermindert, je nachdem die Düsenquerschnitte vergrößert oder verkleinert werden, nur die zum Umpumpen des Öles benötigte Arbeit. Die Abbildungen 3 bis 6, die die Pumpfähigkeitskurven verschiedener Heizöle zeigen, lassen erkennen, daß die Abweichung für die „kritische" Temperatur für die ersten drei Öle 0,5° und für das Öl D nicht mehr als 1° ausmacht. Auffallend ist bei den Pumpfähigkeitskurven von Heizöl C und D (Abbild. 5 und 6) der äußerst spitze Verlauf der Kurven. Der Grund für dieses Verhalten findet u. E. seine Erklärung darin, daß derartige Öle beim Unterkühlen plötzlich ihre Konsistenz ändern und somit in diesem Temperaturbereich nicht mehr als homogen angesprochen werden dürfen. Bei Erreichung dieser Temperaturschwelle beginnen die Druckanzeigen am Manometer (bei Verwendung von Düsen unter 8 mm Durchmesser) unregelmäßig zu werden. Zur Kennzeichnung dieses Zustandes sind die Kurven von diesem Punkt an gestrichelt gezeichnet. Das Druckmaximum ist aber unabhängig von diesen Vorgängen mit Sicherheit feststellbar.



Abbild. 2.



Abbild. 3. Heizöl A.

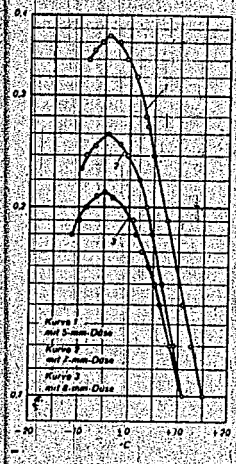
Interessant in diesem Zusammenhang ist eine Gegenüberstellung der mit dem vorbeschriebenen Neigungsverfahren ermittelten Stockpunkte (die Temperaturangaben beziehen sich auf den Zustand, bei dem das Öl gerade wieder zu fließen beginnt) mit den in dem Meßgerät ermittelten „kritischen" Temperaturen. Diese Gegenüberstellung ist in Zahlentafel 1 vorgenommen.

Zahlentafel 1.

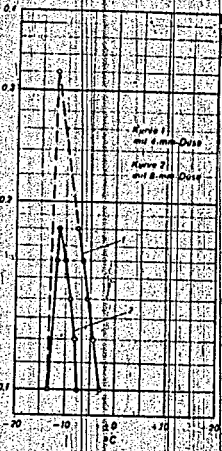
Heizöl	Viskosität in Cp bei 20° C	Spezifisches Gewicht bei 20° C	Stockpunkt ° C	„Kritische" Temperatur ° C
A	76,83	1,036	— 13	— 4
B	689,36	1,007	— 20	— 4,5
C	37,80	0,951	— 18,5	— 11
D	12,75	1,074	— 16	— 9,5

Die Tafel zeigt, daß kein erkennbarer Zusammenhang zwischen den Stocktemperaturen und den „kritischen" Temperaturen besteht. Stellt man sich einmal vor, welche unliebsamen Überraschungen ein Heizölverbraucher erleben kann, wenn er nach Angaben der Stocktemperatur sein Heizöl noch förderbar wähnt und plötzlich feststellen muß, daß beispielsweise bei

D4d
000597



Abbild. 4. Heizöl B.

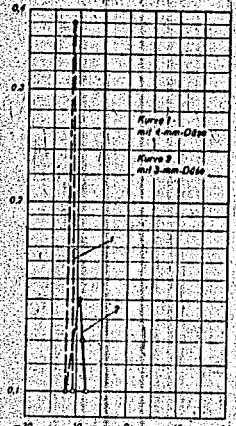


Abbild. 5. Heizöl C.

+0° die Brennstoffpumpen ihre Tätigkeit eingestellt haben. Zu welchen Folgerungen das führen kann, ist unschwer einzusehen. Jedenfalls wird man nach diesen Zusammenhängen verstehen, daß in diesem Punkte schon Klagen von Seiten der Heizölverbraucher auftreten konnten.

Aufschlußreich im Verlauf der durchgeführten Versuchsreihen war die Untersuchung zweier Heizöle fast gleicher Viskosität und brenntechnischer Eigenschaften zwecks Vergleich ihrer Eignung in bezug auf das Kälteverhalten für einen Verbraucher. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Abbildung 7 (Seite 56) dargestellt. Während das Heizöl U eine „kritische" Temperatur von +2,5° aufweist, liegt diese für das Heizöl V bei −1,5°. Danach war das Heizöl V für den vorliegenden Zweck geeigneter als das sonst gleichwertige Heizöl U.

Oft tritt auch die Notwendigkeit auf, ein anfallendes Heizöl mit schlechtem Kälteverhalten mit einem anderen kältetechnisch guten Heizöl so zu mischen, daß die Mischung beider ein Heizöl ergibt, dessen Temperaturverhalten den gewünschten Anforderungen entspricht. Voraussetzung für die Herstellung einer derartigen Mischung ist natürlich die Bedingung, daß die zu mischenden Öle sich gegenseitig vertragen, d. h. nicht zu Asphaltausflockungen neigen. Diese Voraussetzung traf bei den im folgenden aufgeführten Ölmischungen zu. In der Zahlentafel 2 (Seite 56) sind die in diesem Zusammenhang interessierenden Daten der Mischungen M bis Q zusammengestellt.

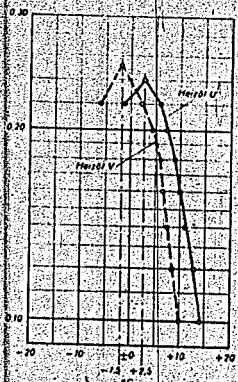


Abbild. 6. Heizöl D.

Die zugehörigen Pumpfähigkeitskurven zeigt die Abbildung 8 (Seite 56). Diese Versuchsreihe läßt erkennen, daß dem Heizöl M mindestens 40% vom Heizöl Q zugesetzt werden mußten, um die „kritische" Temperatur, in die gewünschte Grenze unter −5° zu bringen.

In einem weiteren Falle sollte ein zur Beschickung eines Scheibengasometers dienendes Öl auf sein Kälteverhalten untersucht werden.

Wie Zahlentafel 3 (Seite 56) angibt, liegt die „kritische" Temperatur dieses Öles bei −10° gegenüber der Stockpunktstemperatur von −29°. Wie die Erfahrungen des letzten strengen Winters gezeigt haben, gibt der Stockpunkt keine befriedigende Auskunft über das Kälteverhalten derartiger Gasometeröle. Die in der Zahlentafel 3 in Gegenüberstellung von Stock-



Abbild. 7. Abbild. 8.

Zahlentafel 2.

Mischung Heizöl M	Mischung Heizöl Q	Stockpunkt °C	„Kritische" Temperatur °C
100	—	+ 27	+ 13
80	20	+ 12	+ 5
50	50	— 9	— 18

Zahlentafel 3.

Bezeichnung	Viskosität in Cp bei 40° C	Stockpunkt °C	Pumpfähigkeit °C
Zusatzöl	11,68	— 67	— 19
Gasometeröl	55,30	— 29	— 10
30% Zusatzöl	31,66	— 36	— 13
70% Gasometeröl			
50% Zusatzöl	23,25	— 49	— 16
50% Gasometeröl			
70% Zusatzöl	17,13	— 58	— 17,5
30% Gasometeröl			

punkt und „kritischer" Temperatur sich ergebenden Unterschiede lassen deutlich erkennen, welche Gefahren eine absolute Bewertung des Kälteverhaltens von Gasometerölen auf Grund einer Stockpunktbestimmung in sich birgt. Temperaturen von —16° in den Behältertassen und vor allem an den Behälterwänden sind von uns gemessen worden. Gemäß der Höhe des Stockpunktes dürften bei dieser Temperatur noch keine Schwierigkeiten auftreten, was jedoch, wie die Praxis zeigte, leider nicht zutraf. Im Gegenteil, bei —16° wies das verwendete Gasometeröl eine Konsistenz auf, die eine sofortige Stillegung des Gasometers erzwang. Versuche, das Gasometeröl mit einem anderen Öl besseren Kälteverhaltens zu mischen, ergaben gemäß Zahlentafel 3, daß erst bei einem Mischungsverhältnis 50:50 eine „kritische" Temperatur von —16° erreicht wird und somit eine Verwendung dieser Mischung in einer längeren Frostperiode daher nur dann zulässig sein wird, wenn durch zusätzliche Beheizung ein Absinken der Temperatur unter —15° in Tasse und Behälter verhindert werden kann.

Zusammenfassung.

Es wird eine Meßvorrichtung beschrieben, die in enger Anlehnung an die praktischen Verhältnisse die Bestimmung einer das Kälteverhalten von Heizölen umfassenderen Kenngröße zu ermitteln gestattet, als es die übliche Stockpunktbestimmung erlaubt. Diese Kenngröße wurde auf Vorschlag von Herrn Dr. F. Müller als **Pumpfähigkeit** bezeichnet und stellt den Ausdruck für die Arbeit dar, die zum Umpumpen eines Öles bei einer bestimmten Temperatur aufzuwenden ist. Die sich bei fortschreitender Unterkühlung des Öles einstellende Temperaturgrenze, bei der das zu untersuchende Öl sich nicht mehr als pumpfähig erweist, wird graphisch ermittelt und als „kritische" Temperatur bezeichnet. Diese sogenannte „kritische" Temperatur erwies sich nach unseren Erfahrungen besser zur Kennzeichnung des Kälteverhaltens von Heizölen geeignet als jede andere bisher ermittelte Meßgröße*).

*) Herrn Dr. Degnan sei auch an dieser Stelle für die Förderung und die Übermittlung fruchtbarer Anregungen gedankt.

TITLE PAGE

f. Mischbarkeit von Heizölen von Dr. W. Demann, Essen.
Miscibility of heating oils by Dr. W. Demann, Essen.

Frame Nos. 599 - 606

Sonderabdruck aus Nr. 5, Jahrgang 1940 der Berg- und Hüttenmännischen Zeitschrift „Glückauf".

542

000599

Mischbarkeit von Heizölen[1].

Von Dr. W. Demann, Essen.

Unter Mischbarkeit soll hier die Eigenschaft von Kohlenwasserstoffölen verstanden werden, sich in allen Mischungsverhältnissen miteinander mischen zu lassen, ohne Ausflockung von Hartasphalten und von freiem Kohlenstoff, die aus verschiedenen Gründen die betriebliche Verwendung von Heizölen sehr erschweren können[2]. Bei näherer Betrachtung der hier vorliegenden Möglichkeiten ergibt sich, daß man grundsätzlich zwischen einer sogenannten relativen und einer absoluten Mischbarkeit unterscheiden kann. Die letztgenannte liegt vor, wenn das Öl mit sämtlichen anderen Ölen ohne Rücksicht auf deren Konstitution in allen Verhältnissen mischbar ist, ohne dabei selbst eine Ausflockung zu erfahren. Sie setzt daher voraus, daß das betreffende Öl frei von Hartasphalten und freiem Kohlenstoff sei.

Die relative Mischbarkeit hingegen sagt aus, mit welchen anderen Heizölen sich das zu untersuchende Heizöl noch dann, wenn es Hartasphalte und freien Kohlenstoff enthält, mischen läßt. Sie ist im Gegensatz zur absoluten Mischbarkeit von der Konstitution der jeweils zumischenden Öle abhängig.

Die Frage der Mischbarkeit von Heizölen hat in früheren Jahren wohl deshalb weniger Beachtung gefunden und im Schrifttum kaum eine Erörterung erfahren[3], weil damals der Bedarf an derartigen Ölen in der Hauptsache noch aus großen Erdölvorkommen von fast der gleichen gruppenmäßigen Zusammensetzung gedeckt werden konnte. Grundlegend veränderten sich jedoch die Verhältnisse für die inländische Heizölversorgung, als die Herstellung inländischer Heizöle in ausreichenden Mengen den Gegenstand entsprechender Maßnahmen und Planungen bildete, wie sie z. B. gelegentlich von Tagungen der Deutschen Mineralölforschungsgesellschaft im Jahre 1933 öffentlich besprochen wurden. Nach den klaren Schlußfolgerungen, die Dr. Müller[4] aus den tatsächlich vorliegenden Verhältnissen ziehen konnte, empfahl es sich aus mehreren Gründen, den inländischen Bedarf an den verschiedenen Gruppen von Kohlenwasserstoffölen, wie z. B. an Leichtbenzinen, Dieselölen, Schmierölen, Heizölen, nicht durch ein einziges, sondern durch mehrere technisch brauchbare und im Endzustand der Entwicklung wirtschaftliche Verfahren zu decken. Folgerichtig ergibt sich daraus ein Sortenproblem der nach den mannigfaltigen Verfahren, wie Synthese, Entgasung und Destillation, erzeugten Kohlenwasserstofföle.

Im Rahmen der 8. Technischen Tagung des Bergbau-Vereins in Essen interessieren besonders die aus Steinkohlen, namentlich durch die Steinkohlenentgasung, gewonnenen Kohlenwasserstofföle, die schon vor Jahren für die Verwendung als Heizöle empfohlen worden sind, und mit deren vermehrter Herstellung ein wesentlicher Beitrag zur Lösung volkswirtschaftlich wichtiger Fragen geleistet wird, im Hinblick auf eine zweckmäßige Bewirtschaftung der Kohlenvorräte untertage konnte und mußte daher die Steinkohlenentgasung angesichts der nicht beliebig zu erweiternden Verwendungs- und Absatzmöglichkeiten ihres Haupterzeugnisses, des Kokses bzw. Schwelkokses, vornehmlich vor allem eine Steigerung der Ausbeute an Heizölen, bezogen auf den gleichen Einsatz an Kohlen, zu erzielen. Abgesehen von der Entwicklung von Verfahren, die eine Steigerung der Leichtölausbeute bezweckten und erzielten, gelang es, in der Hauptsache durch Erniedrigung der Entgasungstemperaturen in mehr oder weniger zweckentsprechendem Umfange die Erzeugung geeigneter Heizöle zu vermehren. Wenn auch die zur Zeit hierbei gewonnenen Mengen bei weitem nicht ausreichen, den inländischen Heizölbedarf zu decken, würde eine richtige Anwendung der zu diesem Zweck entwickelten und betrieblich erprobten Verfahren rein mengenmäßig immerhin eine Entlastung der Bedarfsdeckung auf diesem Teilgebiet ermöglichen. Wirtschaftlich ist eine zusätzliche Gewinnung und Verwendung dieser Öle als Heizöle wichtig, weil sie zu wesentlich niedrigeren Preisen als z. B. synthetische Heizöle hergestellt werden können. Dabei ist es allen Beteiligten klar, daß alle diese Verfahren keine Kohlenveredlungsverfahren darstellen.

Von Dr. Müller konnte schon im Jahre 1933, also vor sechs Jahren, im Anschluß an frühere Arbeiten darauf hingewiesen werden, daß von allen Kohlenentgasungsverfahren die Steinkohlenschwelung innerhalb eines durch die Verwendungsmöglichkeiten des Schwelkokses gegebenen Rahmens eine wirksame Entlastung der Heizölversorgung ermögliche. Nachdem brauchbare Schwelverfahren entwickelt worden waren[5], wurde daher durch die Einschaltung des Steinkohlenschwelkokses für besondere Verwendungszwecke, wie für chemische und metallurgische Verfahren[6], die Möglichkeit einer vermehrten Herstellung von Heizölen als Nebenerzeugnis angestrebt. Dazu lag um so mehr Veranlassung vor, als bei der Heizflächenschwelung backender Steinkohlen ein Teer anfällt, der ohne jede Aufarbeitung wegen seiner hierfür günstigen Eigenschaften wie geringe Viskosität, hohes spezifisches Gewicht und niedriger Stockpunkt, unmittelbar als Heizöl wohlfeil zur Verfügung gestellt werden kann.

Zahlentafel 1. Beschaffenheit eines aus Ruhrkohle gewonnenen Heizflächenschwelteers.

Viskosität °E/20 °C		10,0 bis 22,0
Viskosität °E/50 °C		2,0 „ 2,8
Spez. Gewicht bei 20° C		1,06 „ 1,08
Stockpunkt °C		−10 „ etwa −20
Gehalt an Asphaltenen	%	9,0 „ 16,5
Gehalt an freiem Kohlenstoff	%	1,2 „ 1,1
Gehalt an Wasserstoff	%	6,8 „ 7,4
Gehalt an sauren Ölen	%	10,0 „ 25,0

In der Zahlentafel 1 sind die durchschnittlichen Daten verschiedener aus Ruhrkohle gewonnener Heizflächenschwelteere zusammengefaßt worden. Um einen Überblick

[1] Vortrag, gehalten auf der 8. Technischen Tagung des Vereins für die bergbaulichen Interessen in Essen am 19. Juni 1939 (gekürzt).

[2] Öl und Kohle 14 (1938) 701; DVM-Normenentwurf.

[3] Schlick: Öl und Kohle 13 (1937) S. 1157.

[4] Müller: Öl und Kohle 1 (1933) S. 37; Brennstoff-Chem. 20 (1939) S. 141.

[5] Demann und Brökers: Techn. Mitt. Krupp 4 (1936) S. 194.

[6] Brüggemann: Techn. Mitt. Krupp 6 (1938) S. 50.

[7] Demann: Glückauf 73 (1937) S. 1121.

über die durch Anwendung der Steinkohlenschwelung gegenüber der normalen Hochtemperaturverkokung erzielbare Steigerung an Heizölausbeuten zu geben, sei darauf hingewiesen, daß nach der Zahlentafel 2 z. B. bei der Heizflächenschwelung einer Kohle von etwa 28% flüchtigen Bestandteilen die drei- bis vierfache Ausbeute an Heizölen als bei der Verkokung der gleichen Kohle erhalten wird. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich der Hochtemperaturrohteer als solcher bekanntlich nicht als Heizöl verwenden läßt, sondern vorher destilliert werden muß, wobei etwa 55% allein in Form von Pech anfallen. Es sei daran erinnert, daß es nicht an Vorschlägen gefehlt hat, den Steinkohlenschwelteer zu destillieren oder zu hydrieren und dabei Olfraktionen u. dgl. zu gewinnen, die für verschiedene Verwendungszwecke recht beachtenswert sind. Im Zusammenhang mit dem erwähnten Sortenproblem der im Inland nach verschiedenen Verfahren gewonnenen Gruppen von Kohlenwasserstoffölen erscheint es jedoch aus einer Reihe von Gründen richtig, den Schwelteer, sofern er hierzu geeignet ist, für die Verwendung als Heizöl vorzusehen. Das gleiche trifft für den größten Teil der durch Steinkohlenentgasung erzeugten höhersiedenden Öle zu.

Zahlentafel 2. Heizölausbeute aus einer Kohle mit 28% flüchtigen Bestandteilen, bezogen auf trockene Kohlen.

bei der Heizflächenschwelung:	
	6 % Schwelteer als Heizöl,
bei der Hochtemperaturverkokung:	
	3,8 % Teer, hiervon
	55,0 % gleich 2,08 % Pech und
	45,0 % gleich 1,72 % Öle einschl. Naphthalin, Anthrazen u. dgl.

Bei allen diesen Heizölen mußte, abgesehen von Sonderfällen, die Notwendigkeit der Mischung untereinander deshalb von vornherein in Betracht gezogen werden, weil keines der zu ihrer Herstellung im Inland dienenden Verfahren zur Zeit in der Lage ist, eine ausreichende Bedarfsdeckung zu ermöglichen. Es war daher zu untersuchen, ob und in welchem Umfang diese Heizöle, die sämtlich mehr oder weniger hohe Gehalte an Hartasphalten und an freiem Kohlenstoff aufweisen, untereinander mischbar sind und mit welchen anderen Heizölen sie gegebenenfalls noch gemischt werden können.

Diese Tatsache hat Dr. Müller schon im Jahre 1934 Veranlassung gegeben, in folgerichtiger Entwicklung des vorher wiedergegebenen Gedankenganges die nunmehr aufgeworfene Frage der Mischbarkeit von Steinkohlenschwelteer mit anderen Heizölen eingehend prüfen zu lassen, wobei auch die sonstigen aus der Steinkohlenentgasung gewonnenen Heizöle mit in den Kreis der Untersuchungen einbezogen werden sollten. Mit diesen Arbeiten, über deren Ergebnis nachstehend auszugweise berichtet wird, sollte zugleich ein Beitrag des Steinkohlenbergbaues zur Lösung einer allgemein bedeutsamen Frage geleistet werden, da sich die hier festgestellten Gesetzmäßigkeiten und Tatsachen letzten Endes auf alle Kohlenwasserstofföle bzw. auf alle Heizöle ohne weiteres übertragen lassen.

Wie in der Einleitung kurz ausgeführt wurde, werden als mischbare Öle diejenigen bezeichnet, die bei Zumischung anderer Öle keinerlei Ausfällungen oder Ausflockungen erleiden. Diese können aus Hartasphalten bzw. Asphaltenen und aus sogenanntem freiem Kohlenstoff bestehen; sie werden nach der übereinstimmenden Ansicht verschiedener Forscher zum Teil unter dem Einfluß von Verbindungen einer geringeren Oberflächenspannung[1] aus einem vorher bei bestimmten Bedingungen stabilen kolloidalen System, einem Organosol, ausgeflockt. Je nach den im einzelnen vorliegenden Verhältnissen gehen der Ausflockung verschiedene Vorgänge und Zustandsänderungen voraus[2], deren Erörterung im Rahmen dieses Aufsatzes zu weit führen würde. Als ihr Endergebnis ist eine durch die Ausflockungen hervorgerufene Inhomogenität der betreffenden Ölmischungen anzusehen, die deren Verwendung empfindlich stören oder gänzlich unmöglich machen kann. Sowohl in den zur Lagerung dienenden Behältern, in den Leitungen u. dgl. wie auch in den Motoren und Verbrennungsdüsen können sich Ablagerungen und koksartige Ansätze bilden, welche die Vermeidung der Ausflockungen von Hartasphalten und, wenn auch in geringerem Maße, von freiem Kohlenstoff als unumgänglich erscheinen lassen.

Die genannten Vorgänge haben unter anderem zur Voraussetzung, daß bei einem Mischungspartner statt reiner Kohlenwasserstoffe, wie sie z. B. in gereinigten Leichtkraftstoffen vorliegen, ein als universalmischen Zustand normalerweise beständiges kolloidales System vorhanden ist, bei dessen Störung als möglicher Endzustand eine mit unterschiedlicher Geschwindigkeit fortlaufende Ausflockung von vorher hochdispersen Hartasphalten und freiem Kohlenstoff stattfinden kann, die auch als Inhomogenisierung bezeichnet wird.

Man erkennt hieraus, daß bei den Heizölen meist andere Verhältnisse gelten als bei den praktisch aus reinen Kohlenwasserstoffgruppen bestehenden Leichtkraftstoffen, wie z. B. bei den Benzolen und Benzinen. Eine Mischung derartiger Leichtkraftstoffe ist lediglich Angelegenheit einer löslichen Verteilung von verschieden aufgebauten Kohlenwasserstoffgruppen, die bekanntlich unbeschränkt ineinander löslich sind. Es zeigt sich somit, daß die Frage der Mischbarkeit oder ihres Gegenteils eine mehr oder weniger große Rolle nur bei mittel- und höhersiedenden Ölen der vorher erwähnten Art spielen kann, wie sie für Dieselmotoren und vor allem für Kesselfeuerungen verwendet werden.

Bei der Frage der Mischbarkeit von Ölen, die Hartasphalte und freien Kohlenstoff enthalten, kann es sich daher nur um eine Ermittlung der Öle handeln, mit denen sie mischbar sind, ohne daß eine Ausflockung stattfindet. Es wäre also bei ihnen der Umfang der sogenannten relativen Mischbarkeit in dem eingangs geschilderten Sinne zu begrenzen. Sie ist aus Gründen, die später noch näher erörtert werden, von der Konstitution sämtlicher jeweiliger Mischungskomponenten abhängig, d. h. es muß für jedes Öl eine nicht zahlenmäßig, sondern konstitutiv bedingte Gruppe von anderen Ölen geben, mit denen es ohne Inhomogenisierung in allen Verhältnissen mischbar ist.

Hierbei macht es keinen Unterschied, welche absolute Höhe die jeweiligen Gehalte an Hartasphalten und an freiem Kohlenstoff aufweisen. Eine absolute Mischbarkeit ist bei allen diesen Ölen auf den vorher geschilderten Gründen ja nicht möglich, da auch geringe Gehalte an Hartasphalten Ausflockungen verursachen können. Dieser Fall liegt, wie noch gezeigt wird, mehr oder weniger bei allen aus der Entgasung von Steinkohlen stammenden Heizölen vor. Das gleiche trifft für die bei der Entgasung der Braunkohlen und Olschiefer gewonnenen höhersiedenden Heizöle zu. In der Zahlentafel 3, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann und will, sind, nach Herkommen und Herstellungsverfahren geordnet, je einige Vertreter der hauptsächlichen aus der Entgasung und zum Teil der Synthese fossiler Brennstoffe gewonnenen Heizöle zusammengestellt worden. Man ersieht daraus neben einer Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung die praktisch gleichartige Konstitution. Diese ist rein äußerlich gekennzeichnet durch das um etwa 1 liegende verhältnismäßig hohe spezifische Gewicht, die mehr oder minder hohen Gehalte an rauhem Öl, die bei reinen Erdölheizölen nicht festzustellen sind, und durch ihre mehr oder minder großen Gehalte an Hartasphalten und an freiem Kohlenstoff. Es bestehen, abgesehen von der erwähnten Gleichartigkeit der Konstitution, insofern geringere Unterschiede, als die aus der Hochtemperaturentgasung stammenden Öle rein aromatisch, die aus der

[1] Möhrle, Glückauf 71 (1935) S. 186.

[2] Kreulen, Brennstoff-Chem. 15 (1934) S. 181; Klinkmann, Asphalt u. Teer 31 (1931) S. 898.

[1] Moll, Kolloid-Beihefte 46 (1937) S. 1.

fällen, die Notwendigkeit der Mischung untereinander deshalb von vornherein in Betracht gezogen werden, weil keines der zu ihrer Herstellung im Inland dienenden Verfahren zur Zeit in der Lage ist, eine ausreichende Bedarfsdeckung zu ermöglichen. Es war daher zu untersuchen, ob und in welchem Umfang diese Heizöle, die sämtlich mehr oder weniger hohe Gehalte an Hartasphalten und an freiem Kohlenstoff aufweisen, untereinander mischbar sind und mit welchen anderen Heizölen sie gegebenenfalls noch gemischt werden können.

Diese Tatsache hat Dr. Müller schon im Jahre 1934 Veranlassung gegeben, in folgerichtiger Entwicklung des vorher wiedergegebenen Gedankenganges die nunmehr aufgeworfene Frage der Mischbarkeit von Steinkohlenschwelteer mit anderen Heizölen eingehend prüfen zu lassen, wobei auch die sonstigen aus der Steinkohlenentgasung gewonnenen Heizöle mit in den Kreis der Untersuchungen einbezogen werden sollten. Mit diesen Arbeiten, über deren Ergebnis nachstehend auszugsweise berichtet wird, sollte zugleich ein Beitrag des Steinkohlenbergbaues zur Lösung einer allgemein bedeutsamen Frage geleistet werden, da sich die hier festgestellten Gesetzmäßigkeiten und Tatsachen letzten Endes auf alle Kohlenwasserstofföle bzw. auf alle Heizöle ohne weiteres übertragen lassen.

Wie in der Einleitung kurz ausgeführt wurde, werden als mischbare Öle diejenigen bezeichnet, die bei Zumischung anderer Öle keinerlei Ausfällungen oder Ausflockungen erleiden. Diese können aus Hartasphalten bzw. Asphaltenen und aus sogenanntem freiem Kohlenstoff bestehen; sie werden nach der übereinstimmenden Ansicht verschiedener Forscher zum Teil unter dem Einfluß von Verbindungen einer geringeren Oberflächenspannung[2] aus einem vorher bei bestimmten Bedingungen stabilen kolloidalen System, einem Organosol, ausgeflockt. Je nach den im einzelnen vorliegenden Verhältnissen geben der Ausflockung verschiedene Vorgänge und Zustandsänderungen

[1] Mashke, Glückauf 71 (1935) S. 185.
[2] Kreulen, Brennstoff-Chem. 13 (1932) S. 150; Kirkmann, Asphalt u. Teer 31 (1933) S. 938.

Bei der Frage der Mischbarkeit von Ölen, die Hartasphalte und freien Kohlenstoff enthalten, kann es sich daher nur um eine Ermittlung der Öle handeln, mit denen sie mischbar sind, ohne daß eine Ausflockung stattfindet. Es wäre also bei ihnen der Umfang der sogenannten relativen Mischbarkeit in dem eingangs geschilderten Sinne zu begrenzen. Sie ist aus Gründen, die später noch näher erörtert werden, von der Konstitution sämtlicher jeweiliger Mischungskomponenten abhängig, d. h. es muß für jedes Öl eine nicht zahlenmäßig, sondern konstitutiv bedingte Gruppe von anderen Ölen geben, mit denen es ohne Inhomogenisierung in allen Verhältnissen mischbar ist.

Hierbei macht es keinen Unterschied, welche absolute Höhe die jeweiligen Gehalte an Hartasphalten und an freiem Kohlenstoff aufweisen. Eine absolute Mischbarkeit ist bei allen diesen Ölen auf den vorher geschilderten Gründen ja nicht möglich, da auch geringe Gehalte an Hartasphalten Ausflockungen verursachen können. Dieser Fall liegt, wie noch gezeigt wird, mehr oder weniger bei allen aus der Entgasung von Steinkohlen stammenden Heizölen vor. Das gleiche trifft für die bei der Entgasung der Braunkohlen und Ölschiefer gewonnenen höhersiedenden Heizöle zu. In der Zahlentafel 3, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann und will, sind, nach Herkommen und Herstellungsverfahren geordnet, je einige Vertreter der kampfsächlichen aus der Entgasung und zum Teil der Synthese fossiler Brennstoffe gewonnenen Heizöle zusammengestellt worden. Man ersieht daraus neben einer Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung die praktisch gleichartige Konstitution. Diese ist rein äußerlich gekennzeichnet durch das um etwa 1 liegende verhältnismäßig hohe spezifische Gewicht, die mehr oder minder hohen Gehalte an sauren Ölen, die bei reinen Erdölheizölen nicht festzustellen sind, und durch ihre mehr oder minder großen Gehalte an Hartasphalten und an freiem Kohlenstoff. Es bestehen abgesehen von der erwähnten Gleichartigkeit der Konstitution, insofern geringere Unterschiede, als die aus der Hochtemperaturentgasung stammenden Öle rein aromatisch, die aus der

[1] Moll, Kolloid Beihefte 48 (1939) S. 1.

3 (63)

Zahlentafel 3.

	Viskosität in °E bei 20° C	Viskosität in °E bei 50° C	Spez. Gewicht bei 20° C	Stockpunkt °C	Asphaltene %	Freier Kohlenstoff %	H_u %	Saure Öle %
Heizöle aus der Steinkohlenentgasung								
Heizflächenschwelteer	16,00[1]	2,40[1]	1,06[1]	—20	14,00[1]	1,50[1]	7,00	16,0[1]
dsgl., entasphaltiert	3,25[1]	—	1,00[1]	bis —30	0,20[1]	—	—	5,0[1]
Hochtemperaturteeröl:								
Heizöl A	2,10	—	1,10	bis —11	0,40[1]	—	—	—
Heizöl B	—	—	1,104	—	0,12	0,37	—	—
Frischöl	1,20	—	1,08	—13	0,18	0,01	0,31	3,0
Imprägnieröl nach Dr. Niggemann	2,00	—	0,997	—10	0,20	—	9,13	16,0
Spülgasschwelteer:								
Schwelteer	—	19,26	1,08	+6	20,50	4,93	7,95	26,5
Teeröl	9,25	—	—	—20	3,65	0,40	8,89	2,0
Heizöle aus der Braunkohlenentgasung								
Braunkohlenteeröle	1,70	—	0,932	—10	0,45	0,42	11,61	10,8
	2,90	—	0,944	—15	0,91	0,31	12,25	14,0
	—	1,60	0,977	—20	2,26	0,22	9,83	17,8
Heizöle aus der Ölschieferentgasung								
Estländisches Schieferöl	9,02	—	1,010	—10	9,28	—	9,88	29,0
Schieferteer	66,00	8,56	1,005	—	8,42	—	—	—
Durch Synthese auf Basis Kohle gewonnene Heizöle								
Heizöl A	28,90[1]	2,60[1]	1,09[1]	—20	9,50[1]	—	7,61	—
Hydrieröl B	2,11	—	—	—	0,12	—	8,93	6,0
Spaltbenzinrückstand	100—190	10—15	0,97[1]	bis +20	0,00[1]	0,36	10,11	—

[1] Mittelwerte.

Hydrierung von Steinkohlen, aus der Heizflächen- und Spülgasschwelung stammenden Öle vorwiegend aromatisch-asphathenisch und die Braunkohlenteeröle weniger stark aromatisch konstituiert sind, wie deren höhere Wasserstoffgehalte (innerhalb jeweils gleicher Siedefraktionen) erkennen lassen.

Zahlentafel 4. Veränderung der Hartasphaltgehalte von Heizölen aus der Steinkohlenentgasung bei der Lagerung (destillierte Öle).

Lagerzeit Monate	Öl 1	Öl 2	Öl 3	Öl 4
0	0,339	0,432	0,137	0,45
1	0,389	0,670	—	—
2	0,444	—	0,282	—
3	0,493	—	0,440	—
4	0,503	1,183	0,578	—
5	—	1,620	0,746	—
6	—	2,022	—	2,20

Bei den Hartasphaltgehalten ist zu berücksichtigen, daß diese bei frisch destillierten Ölen keine Konstanten darstellen, sondern in Abhängigkeit von der Lagerdauer mehr oder weniger stark ansteigen, wie Zahlentafel 4 zeigt. Dies trifft jedoch nicht zu für die nicht durch Destillation behandelten Öle dieser Gruppe, z.B. für den Heizflächenschwelteer, wie durch jahrelange Lagerversuche nachgewiesen werden konnte.

Zahlentafel 5. Oberflächenspannungen in dyn/cm bei 20—25° C.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe:			
Pentan	12,5	Xylole	30
Hexan	17,5	Dekalin	32
Heptan	18,5	Tetralin	34,5
Petroleum	28,9	Anthrazenöl 40 (bei 40° C)	
Spindelöl	31,1	Kresol	34
Aromatische Kohlenwasserstoffe und Verbindungen:		Pyridin	35,5
Benzol	28	Anilin	42
Toluol	29	Chinolin	43

Wie aus der Zahlentafel 5 hervorgeht, haben bekanntlich gerade die aromatischen Kohlenwasserstoffe höhere Oberflächenspannungen als die aliphatischen Kohlenwasserstoffe jeweils gleicher Siedelage, und in beiden Gruppen wiederum die höhersiedenden ebenfalls höhere Oberflächenspannungen als niedrigsiedende, d. h. niedrigermolekulare Kohlenwasserstofföle. Da nun sämtliche aus der Kohlenentgasung gewonnenen asphalthaltigen Heizöle, gekennzeichnet durch ihr hohes spezifisches Gewicht und ihre höhere Siedelage, fast ausschließlich höhersiedende Aromaten enthalten, läßt sich schließen, daß sie Organosole darstellen, in denen zum Teil unterschiedliche Mengen an Hartasphalten und an freiem Kohlenstoff mit hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen dispergiert vorliegen. Unter Beachtung der auf diesem Gebiet veröffentlichten Arbeiten von Mallison, Nellensteyn und anderen[1] war daher zu erwarten, daß Heizöle dieser Gruppe, die in der Folge der Einfachheit halber als Entgasungsheizöle bezeichnet seien, sich in jedem Mischungsverhältnis ohne Ausflockung u. dgl. miteinander mischen lassen.

Zur Prüfung der aus den genannten Gründen zunächst zu klärenden Frage, mit welchen anderen Heizölen der durch Heizflächenschwelung von Steinkohlen gewonnene Schwelteer unmischbar sei, wurde der Schwelteer mit den verschiedenen in der Zahlentafel 3 angeführten Ölen in wechselndem Verhältnis und unter den mannigfachsten Bedingungen gemischt. Damit sollte zugleich geprüft werden, ob die aus grundsätzlichen Erwägungen anzunehmende relative Mischbarkeit des Schwelteers und sämtlicher anderer Heizöle mit der innerhalb dieser Gruppe bekannten Gleichartigkeit der konstitutionellen Eigenschaften übereinstimmt, oder ob sie nur von Fall zu Fall rein versuchsmäßig zu ermitteln ist. Gerade diese Frage war um so wichtiger, als es bei der praktischen Auswertung der Versuche dann gegebenenfalls möglich geworden wäre, sich innerhalb eines gewissen Rahmens von einer zeitraubenden und von Zufälligkeiten abhängigen Empirie frei zu machen. An dieser Stelle sei darauf verzichtet, die zum Nachweis und zur Erkennung der Mischbarkeit angewandten analytischen und experimentellen

[1] Nellensteyn, Asfalthoudende en Teer, D. B. Centen, Amsterdam (1927); Davies, Annales des Ponts et Chaussées 100, 2 (1930) S. 401.

J00601 : 544

J00602 545

4 (64)

Verfahren einzeln anzuführen. Es genüge hier die Versicherung, daß auf Grund umfangreicher auch an anderen abgetrieben werden. Auch für den Steinkohlenschwelteer hat

2	0,444	—	0,202	—
3	0,493	—	0,460	—
4	0,503	1,183	0,578	—
5	—	1,620	0,746	—
6	—	2,022	—	2,20

Bei den Hartasphaltgehalten ist zu berücksichtigen, daß diese bei frisch destillierten Ölen keine Konstanten darstellen, sondern in Abhängigkeit von der Lagerdauer mehr oder weniger stark ansteigen, wie Zahlentafel 4 zeigt. Dies trifft jedoch nicht zu für die nicht durch Destillation behandelten Öle dieser Gruppe, z.B. für den Holzflächenschwelteer, wie durch jahrelange Lagerversuche nachgewiesen werden konnte.

Zahlentafel 5. Oberflächenspannungen in dyn/cm bei 20–25° C.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe:		Xylole	30
Pentan	12,5	Dekalin	32
Hexan	17,5	Tetralin	34,5
Heptan	19,5	Anthrazenöl 40 (bei 40° C)	
Petroleum	29,9	Kresol	34
Spindelöl	31,1	Pyridin	35,5
Aromatische Kohlenwasserstoffe und Verbindungen:		Anilin	42
Benzol	28	Chinolin	45
Toluol	29		

tigten Arbeiten von Mailhon, Pelletanyo und anderen[1], war daher zu erwarten, daß Heizöle dieser Gruppe, die in der Folge der Einheitlichkeit halber als Entgasungsheizöle bezeichnet seien, sich in jedem Mischungsverhältnis ohne Ausflockung o. dgl. untereinander mischen lassen.

Zur Prüfung der aus den genannten Gründen zunächst zu klärenden Frage, mit welchen anderen Heizölen der durch Heizflächenschwelung von Steinkohlen gewonnene Schwelteer mischbar sei, wurde der Schwelteer mit den verschiedenen in der Zahlentafel 3 angeführten Ölen in wechselndem Verhältnis und unter den mannigfachsten Bedingungen gemischt. Damit sollte zugleich geprüft werden, ob die aus grundsätzlichen Erwägungen anzunehmende relative Mischbarkeit des Schwelteers und künstlicher anderer Heizöle mit der innerhalb dieser Gruppe bekannten Gleichartigkeit der konstitutionellen Eigenschaften übereinstimmt, oder ob sie nur von Fall zu Fall rein versuchsmäßig zu ermitteln ist. Gerade dieser Frage war um so wichtiger, als es bei der praktischen Auswertung der Versuche dann gegebenenfalls möglich geworden wäre, sich innerhalb eines gewissen Rahmens von einer zeitraubenden und von Zufälligkeiten abhängigen Empirie frei zu machen. An dieser Stelle sei darauf verzichtet, die zum Nachweis und zur Erfassung der Mischbarkeit angewandten analytischen und experimentellen

[1] Mailhon, Annales des Mines, 11. Bd. (1917); Annales des Mines, 12. Bd. (1917); Pelletanyo, Annales des Mines et Chemie, Bd. 3 (1925) S. 167.

Verfahren einzeln anzuführen. Es genüge hier die Versicherung, daß auf Grund umfangreicher auch an anderer Stelle durchgeführter Versuche in Bestätigung dieser Ansicht der Nachweis der Mischbarkeit innerhalb dieser Gruppe von Entgasungsheizölen einwandfrei erbracht werden konnte.

Zahlentafel 6. Mischbarkeit von Heizölen aus der Entgasung fossiler Brennstoffe.

Mischung	Mischungsverhältnis	
Heizflächenschwelteer + Hochtemperaturteer-Heizöl A	1:1 1:5 1:10	frei von Ausscheidungen
Heizflächenschwelteer + Hochtemperaturteer-Heizöl B	1:1 1:5 1:10	
Heizflächenschwelteer + entasphaltierter Schwelteer	1:1 1:5 1:10	
Heizflächenschwelteer + Spülgasschwelteröl	1:1 1:10	
Heizflächenschwelteer + Ostländisches Schieferöl	1:1 1:5 1:10	
Heizflächenschwelteer + Synthese-Heizöl A	1:1 1:5 1:10	

In der Zahlentafel 6 sind lediglich als Beispiel einige von uns vorgenommene und monatelang als Standproben aufbewahrte Mischungen zusammengestellt worden. Vor allen Dingen ist darauf hinzuweisen, daß, wie von vornherein zu erwarten war, eine Asphaltausflockung auch dann nicht eintritt, wenn man einem hocharomatischen, aber stark asphalthaltigen Öl ein ihm in seiner Konstitution gleiches bzw. verwandtes Öl zusetzt, das zu vernachlässigende geringe Gehalte an Hartasphalten besitzt, wie z.B. ein durch besondere Maßnahmen entasphaltierter Schwelteer oder ein asphaltarmes Syntheseöl. Das gleiche gilt für die höhersiedenden Heizöle aus der Braunkohlenentgasung und aus der Ölschieferentgasung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sämtliche aus der Steinkohlen-, Braunkohlen- und Ölschieferentgasung sowie verschiedene aus der Synthese auf der Basis Kohle gewonnenen Heizöle miteinander in jedem Verhältnis mischbar sind. Hiermit hätten, abgesehen von einer Beschreibung der angewandten Untersuchungsverfahren, unsere Versuche als abgeschlossen betrachtet werden können; denn der ursprünglichen Notwendigkeit, die von uns als relativ bezeichnete Mischbarkeit des Steinkohlenschwelteers und aller aus der Steinkohlenentgasung stammenden Heizöle kennenzulernen und zu begrenzen, konnte damit umfassend entsprochen werden. Dieses Ergebnis hatte auch insofern eine große praktische Bedeutung, als hiernach sämtliche Entgasungsheizöle ohne schädliche Folgen für den Verbraucher unbedenklich in allen Mischungsverhältnissen miteinander vermischt werden können. Es war also mit anderen Worten nicht etwa erforderlich, bestimmte Tanks und Kesselfeuerungen lediglich auf ein besonderes Heizöl, das unter Umständen in recht geringer Menge anfiel, vielleicht regional einzustellen und entsprechend andere Anlagen auf ein sonstiges nach einem abweichenden Verfahren gewonnenes Heizöl dieser Gruppe.

Mithin konnte auch hinsichtlich der Mischbarkeit der verschiedensten im Inland aus fossilen Brennstoffen durch Entgasung hergestellten Heizöle die von Dr. Müller schon vor Jahren vertretene Forderung, die inländische Ölbedarfsdeckung nicht auf einem einzigen, sondern auf einer größeren Anzahl von Verfahren aufzubauen, als richtig und durchführbar nachgewiesen werden. Eine der Menge nach selbst geringe Erzeugung von Heizölen kann innerhalb dieser Gruppe ohne jeden Nachteil gemischt und abgesetzt werden. Auch für den Steinkohlenschwelteer bot sich also die Möglichkeit, ohne jede Einschränkung als wohlfeiles Heizöl zur Entlastung des inländischen Heizölbedarfes eingesetzt zu werden.

In diesem Zusammenhang erschien es außerordentlich wichtig, die Eigenschaften der innerhalb dieser Heizölgruppe möglichen Mischungen mit den Eigenschaften der jeweiligen Mischungskomponenten zu vergleichen. Hierbei konnte festgestellt werden, daß durch Mischung die Mehrzahl der einzelnen Mischungspartner zusätzlich verbessert wurde, d. h. daß z. B. die Viskosität, der Stockpunkt und der Asphaltfreiheit zum Teil weit günstiger liegen, als unter Berücksichtigung des jeweiligen Mischungsverhältnisses aus den entsprechenden Daten der Ausgangsöle vorauszusagen anzunehmen gewesen wäre.

Zahlentafel 7. Viskositäten von Heizölmischungen.

Mischungsanteile		Viskosität		Unterschied der gefundenen und errechneten Viskosität
Schwelteer %	Teeröl %	errechnet °E/20° C	gefunden °E/20° C	°E/20° C
100	0	—	17,23	0,00
90	10	15,84	10,47	4,82
80	20	14,66	9,71	4,95
70	30	12,47	8,68	3,81
60	40	10,80	9,13	1,67
50	50	9,80	7,05	0,39
40	60	7,72	6,13	1,59
30	70	6,13	5,04	1,09
20	80	4,55	3,63	0,92
10	90	2,96	2,49	1,47
0	100	—	1,39	0,00

Zahlentafel 8. Viskositäten von Heizölmischungen.

Mischungsanteile		Viskosität		Unterschied der gefundenen und errechneten Viskosität
Synthetisches Heizöl %	Teeröl %	errechnet °E/20° C	gefunden °E/20° C	°E/20° C
100	0	—	31,19	0,00
90	10	28,46	13,10	15,36
80	20	25,14	11,65	13,49
70	30	22,30	9,49	12,81
60	40	19,36	5,12	10,24
50	50	16,33	2,20	14,13
40	60	13,30	1,78	11,52
30	70	10,27	1,55	8,72
10	80	7,24	1,44	5,80
20	90	4,21	1,30	2,91
0	100	—	1,17	0,00

So zeigt sich z. B., daß die Viskositäten der Mischungen vielfach erheblich tiefer liegen als den Viskositäten der Mischungskomponenten unter Zugrundelegung ihres Mischungsverhältnisses entspricht. Diese Tatsache ist bekanntlich darauf zurückzuführen, daß die Viskositäten von Mischungen sich nicht additiv aus denen der Mischungskomponenten errechnen lassen. Vielmehr ergeben sie sich nach der von Ubbelohde und Walther aufgestellten Viskositäts-Mischungs-Beziehung aus den Viskositäten der Mischungskomponenten, indem man diese über den Zahlen 0 und 100 eines doppellogarithmischen Koordinatensystems aufträgt. Die Viskositäten sämtlicher Mischungen sollen dann auf einer in diesem System geradlinigen Verbindung beider Punkte liegen, wobei sich natürlich eine gegenüber der arithmetischen Mischung weitergehende maßliche Verringerung der Viskositäten der verschiedensten Mischungen zeigt. Allerdings ist auch wie vor die Voraussetzung zu machen, daß keine Ausflockung erfolgt. In den Zahlentafeln 7 und 8 sind dem darin gebrauchten Kurvenblatt



(Abb. 1) sind die Viskositäten verschiedener Mischungsreihen und die dabei festgestellte überproportionale Erniedrigung der Mischungsviskositäten wiedergegeben.

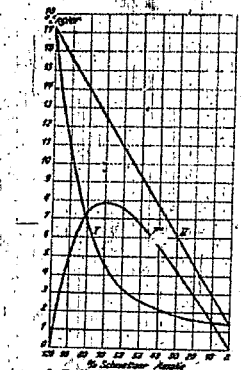
Bemerkenswert ist die Feststellung, daß in vielen Fällen die Viskositäten von Mischungen aber noch tiefer liegen als der von Ubbelohde und Walther angegebenen Beziehung entspricht, wie aus Abb. 2 hervorgeht.

Mit dieser Erscheinung, die u. E. auf eine gegenseitige Lösung von kristalloiden und mikrokristallinen Ölbestandteilen

anderen Worten nicht etwa erforderlich, bestimmte Tanks und Kesselfeuerungen lediglich auf ein besonderes Heizöl, das unter Umständen in recht geringer Menge anfiel, vielleicht regional einzustellen und entsprechend andere Anlagen auf ein sonstiges nach einem abweichenden Verfahren gewonnenes Heizöl dieser Gruppe.

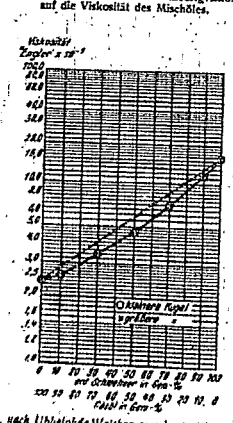
Mithin konnte auch hinsichtlich der Mischbarkeit der verschiedensten im Inland aus fossilen Brennstoffen durch Entgasung hergestellten Heizöle die von Dr. Müller schon vor Jahren vertretene Forderung, die inländische Ölbetriebsdeckung nicht auf einem einzigen, sondern auf einer größeren Anzahl von Verfahren aufzubauen, als richtig und durchführbar nachgewiesen werden. Eine der Menge nach selbst geringe Erzeugung von Heizölen kann innerhalb dieser Gruppe ohne jeden Nachteil gemischt und von Mischungen sich nicht bloß aus denen der Mischungskomponenten errechnen lassen. Vielmehr ergeben sie sich nach der von Ubbelohde und Walther aufgestellten Viskositäts-Mischungs-Beziehung aus den Viskositäten der Mischungskomponenten, indem man diese über den Zahlen auf 100 einer doppellogarithmischen Koordinatenteilung auffügt. Die Viskositäten sämtlicher Mischungen sollen dann auf einer in diesem System geradlinigen Verbindung beider Punkte liegen, wobei sich natürlich eine gegenüber der arithmetischen Mittelung weitergehende zusätzliche Verringerung der Viskositäten der verschiedenen Mischungen zeigt. Allerdings ist nach wie vor die Voraussetzung zu machen, daß keine Ausflockung erfolgt. In den Zahlentafeln 7 und 8 und dem dazu gehörenden Kurvenblatt

000893 54



I gemessene Mischungsviskositäten, II additiv errechnete Mischungsviskositäten, III Unterschied der gemessenen und errechneten Mischungsviskositäten.

Abb. 1. Einfluß der Verdünnung eines hochviskosen Öles mit einem niedrigviskosen Öl auf die Viskosität des Mischöles.



nach Ubbelohde/Walther errechnete Viskositäten. gemessene Viskositäten.

Abb. 2. Errechnete und gemessene Viskositäten einer Ölmischung (entasphaltierter Schwelteer mit Gasöl, 50%).

(Abb. 1) sind die Viskositäten verschiedener Mischungsreihen und die dabei festgestellte Übereinstimmung als Erledigung der Mischungsviskositäten wiedergegeben.

Bemerkenswert ist die Feststellung, daß in vielen Fällen die Viskositäten von Mischungen aber noch tiefer liegen als der von Ubbelohde und Walther angegebenen Beziehung entspricht, wie aus Abb. 2 hervorgeht.

Mit dieser Erscheinung, die u. E. auf eine gegenseitige Lösung von kristalloiden und kolloidartigen Ölbestandteilen zurückzuführen ist, dürfte es vielleicht zusammenhängen, daß durch Mischung verschiedener Öle deren Sattgehalte und Stockpunkte eine überproportionale Verbesserung erfahren können (Zahlentafel 9). Es würde auch hier zu weit führen, sämtliche durch unsere Versuche belegten Erscheinungsformen dieses an sich gleichen Vorgangs zu erörtern. Als Prinzip sei lediglich erwähnt, daß z. B. der Heizflächenschwelteer in der Lage ist, den durch Ausscheidung von Rohanthrazen bedingten Sattgehalt einiger höhersiedender Hochtemperaturteeröle wesentlich zu verbessern, wenn nicht ganz aufzuheben. Wie aus der Zahlentafel 10 hervorgeht, genügt hierfür schon verhältnismäßig geringe Zusätze. Es nimmt nicht wunder, daß sich diese Erscheinung für alten Dogen bei der Abkühlung der betreffenden Gemische auf tiefere Temperaturen geltend macht. Dabei darf nicht unerwähnt bleiben, daß es sich bei den zu diesen Versuchen verwendeten Hochtemperaturteerölen um ein Öl handelte, das zur Erläuterung der hier vorliegenden Verhältnisse zwar in geeigneter Weise mit Rohanthrazen gesättigt werden war, während bekanntlich die bei der Hochtemperaturteerdestillation gewonnenen höhersiedenden Heiröle durch geeignete Maßnahmen von Rohanthrazen u. dgl. weitgehend befreit werden. Die gleiche Tatsache ist, veranlaßt durch unsere Versuchsergebnisse, an anderer Stelle praktisch bestätigt worden. Man hat hier für den Betrieb besonderer Kesselfeuerungen in der kälteren Jahreszeit die Zumischung von Heizflächenschwelteer zu Hochtemperaturteerölen vorgesehen, um die über tieferen Temperaturen sonst unter Umständen eintretende Ausscheidung von Rohanthrazen u. dgl. mit Sicherheit zu verhüten.

Zahlentafel 9. Verbesserung der Stockpunkte von Ölen durch Mischung.

Mischung	Stockpunkt °C	Mischung	Stockpunkt °C	Mischung	Stockpunkt °C
Öl A_3	+4	Öl A_3	−6	Öl A_3	−12
B	−28	B	−28	B	−28
C	−2	C	−2	C	−2
Mischung 1:1:1	−12 (−9[1])	Mischung 1:1:1	−20 (−13[1])	Mischung 1:1:1	−24 (−14[1])

[1] Errechnete Stockpunkte.

Zahlentafel 10. Verbesserung des Sattgehalts von Hochtemperaturteerölen durch Mischung.

Mischung Ferrol	Mischung Schwelteer	Stockpunkt °C	Sattgehalt in % bei +8 °C, 2 h Abkühlung	Sattgehalt in % bei 0 °C, 2 h Abkühlung	Sattgehalt in % bei −4 °C, 2 h Abkühlung
100	0	−13	—	1,02	4,62
33	67	−25	—	—	—
0	100	−23	—	—	—
100	0	—	+15 °C, 60 h	+ 8 °C, 20 h	+ 4 °C, 48 h
			—	0,917	vollkommen erstarrt
83	17	—	—	0,615	etwa 0,5 %
50	50	—	—	0,918	etwa 1,5 %
0	100	—	—	—	—

Zusammenfassend ist festzustellen, daß eine Mischung dieser untereinander in allen Verhältnissen mischbaren Gruppe von vorwiegend aromatischen Heizölen nicht nur den Ausgleich ihrer für die Bedarfsdeckung unerwünschten

000894 54

Mängel erleichtert, sondern daß sie auch Vorteile in der Einstellung bzw. in der zusätzlichen Verbesserung der Meßwerte der jeweiligen Mischungen mit sich bringt. Außerdem ist die Möglichkeit gegeben, bestimmte Meßwerte in einem jeweils gewollten Sinne zu beeinflussen. Die innerhalb dieser Gruppe festzustellende relative Mischbarkeit, ist dabei keine zufällige, die von Fall zu Fall jeweils erneut ermittelt werden müßte, sondern sie beruht grundsätzlich, da sie auf der gleichartigen Konstitution dieser Öle beruht. Es darf zum Teil als eine praktische Auswertung unserer Versuchsergebnisse bezeichnet werden, daß neuerdings ein wesentlicher Teil dieser vorwiegend aromatischen Heizöle nicht mehr untereinander, sondern in Mischung miteinander an die Verbraucher abgesetzt wird.

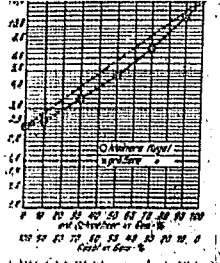
Zahlentafel 11. Erdölheizöle.

	Viskosität	Spez. Gewicht bei 15 °C	Stockpunkt	Asphaltene	Freier Kohlenstoff	H_u	Schwefel
	E 20 °C	E 50 °C						
Grabenöl		11,20	0,990	—	11,73	—	—
Gemisch Grabenöl/Vorkriegsöl	3,10		0,899	—	7,80	—	11,30

Zahlentafel 14. Mischbarkeit nach asphalthaltiger Erdölheizöle mit Heizölen aus der Entgasung fossiler Brennstoffe.

Mischung	Mischungsverhältnis	
Heizflächenschwelteer + Rheinanöl	1:1	frei von Ausscheidungen
	1:3	
	1:10	
entasphaltierter Schwelteer + Rheinanöl	1:1	
	1:3	
	1:10	
Heizflächenschwelteer + Olexöl	1:1	
	1:3	
	1:10	
entasphaltierter Schwelteer + Olexöl	1:1	
	1:3	
	1:10	

genannten Gruppe unterschiedlichen Mischbarkeit der



— — — nach DIN-Vorschrift errechnete Viskositäten,
——— gemessene Viskositäten.

Abb. 2. Errechnete und gemessene Viskositäten einer Ölmischung (entasphaltierter Schwelteer mit Gasöl, 50%).

Zahlentafel 10. Verbesserung des Satzgehaltes von Hochtemperaturteerölen durch Mischung.

Mischung Teeröl	Schwelteer	Stockpunkt °C	Satzgehalt in % bei +8 °C, 2 h Abkühlung	0 °C, 5 h Abkühlung	−4 °C, 2 h Abkühlung
100	0	−13	—	1,10	4,60
33	67	−25	—	—	—
0	100	−23	—	—	—
			+15 °C, 60 h	+8 °C, 20 h	+4 °C, 48 h
100	0	—	—	0,97	vollkommen erstarrt
83	17	—	—	0,00	etwa 4,5 %
50	50	—	—	0,98	etwa 1,5 %
0	100	—	—	—	—

Zusammenfassend ist festzustellen, daß eine Mischung dieser untereinander in allen Verhältnissen mischbaren Gruppe von vorwiegend aromatischen Heizölen nicht nur den Ausgleich ihrer für die Bedarfsdeckung unzureichenden

Mengen erleichtert, sondern daß sie auch Vorteile in der Entölung bzw. in der zusätzlichen Verbesserung der Stockpunkte der jeweiligen Mischungen mit sich bringt. Außerdem ist die Möglichkeit gegeben, bestimmte Meßwerte in einem jeweils gewollten Sinne zu beeinflussen. Die innerhalb dieser Gruppe festzustellende relative Mischbarkeit ist dabei keine zufällige, die von Fall zu Fall jeweils erneut ermittelt werden müßte, sondern sie besteht grundsätzlich, da sie auf der gleichartigen Konstitution dieser Öle beruht. Es darf zum Teil als eine praktische Anwendung unserer Versuchsergebnisse bezeichnet werden, daß neuerdings ein wesentlicher Teil dieser vorwiegend aromatischen Heizöle nicht mehr unvermischt, sondern in Mischung miteinander an die Verbraucher abgesetzt wird.

Zahlentafel 11. Erdölheizöle.

	Viskosität	Spez. Gewicht bei 20 °C	Stockpunkt	Asphaltgehalt	Freier Kohlenstoff	H_2	Säure-Zahl
	°E 20 °C	g/cm³	°C	%	%	%	
Ardjuna	—	15,35	0,950	—	11,73	—	—
Venezuela							
Diesel	2,10	—	0,886	—	1,80	—	15,35
Verantwortlich	—	48,31	0,976	—	1,80	—	—
Anglo-Persian	—	30,10	0,958	—	0,50	—	11,11
Rohöl-Mischöl	2,30	—	0,900	−27	0,97	0,06	13,25
Essenöl	2,30	—	0,934	−18	0,50	0,07	11,27
	3,70				1,04		
	5,35				1,80		
Gasöl	—	—	—	−39	0,00	—	—
Pintsch-Kerosin	—	—	0,804	—	—	—	11,05
Rheinöl	4,50	190,00	0,993	−11	7,20	—	10,97

Wesentlich anders liegen jedoch die Verhältnisse bei den Erdölheizölen. Wie schon eine flüchtige Betrachtung aller in der Zahlentafel 11 aufgeführten Erdölheizöle lehrt, handelt es sich hier im Gegensatz zu den aus der Kohlenentgasung und zu den auf Basis Kohle durch Synthese gewonnenen Heizölen um Öle, die außerordentlich große Unterschiede in der Zusammensetzung und auch in der Konstitution zeigen. Diese Tatsache ist durch den unterschiedlichen Aufbau der Rohöle und durch die abweichende Herstellung der aus ihnen gewonnenen Heizöle zu erklären.

Schon bei den Quellölen unterscheidet man, je nach ihrer Konstitution, bekanntlich zwischen paraffinbasischen, asphaltbasischen und gemischtbasischen Ölen. Auf der andern Seite können aus Erdölen sowohl Heizöle als Rückstand einer unter Normaldruck oder unter Vakuum durchgeführten Destillation, wie auch einer zur Erzielung spezieller Leichtölausbeuten durchgeführten Krackung erhalten werden. Aus all diesen Gründen ergibt sich die Möglichkeit einer sehr großen Abweichung nicht nur in der Zusammensetzung, sondern vor allem auch in der Konstitution der ausgiebigen an Erdöl gewonnenen Heizöle.

Zahlentafel 12. Mischung von Erdölheizölen.

Mischung	Hartasphaltausflockung %
Ardjuna-Öl + 400 % Gasöl	11,73
Venezuela C + 400 % Gasöl	1,80
Anglo Rohöl + 400 % Gasöl	1,25

Zahlentafel 13. Mischung von Erdölheizölen.

Mischung	% Ausfällung bezogen auf Öl- bzw. Rheinanöl
Ölgemisch aus 400 % DAPO-Heizöl	
Rheinanöl mit 400 % DAPO-Heizöl	etwa 0,0
	etwa 4,0

Nach den Ergebnissen der Untersuchung der Entgasungsöle konnte man von vornherein annehmen, daß die Unterschiedlichkeit in der Konstitution der Erdölheizöle auch ihren Ausdruck in einer von der ersten

Zahlentafel 14. Mischbarkeit stark asphalthaltiger Erdölheizöle mit Heizölen aus der Entgasung fossiler Brennstoffe 1.

Mischung	Mischungsverhältnis	
Heizflächenschwelteer + Rheinanöl	1:1 1:5 1:10	
entasphaltierter Schwelteer + Rheinanöl	1:1 1:5 1:10	frei von Ausscheidungen
Heizflächenschwelteer + Ölöl	1:1 1:5 1:10	
entasphaltierter Schwelteer + Ölöl	1:1 1:5 1:10	

gegenüber einer gewissen Gruppe unterschiedlichen Mischbarkeit bzw. Nichtmischbarkeit finden würde. Diese auf Grund unserer früheren Versuche gezogene Schlußfolgerung konnte entgegen einer früher vielfach geäußerten Ansicht, daß die Erdölheizöle miteinander ohne Einschränkung mischbar seien, in der Tat durch geeignete Mischversuche voll und ganz bestätigt werden. So wurde z. B. nach der Zahlentafel 12 festgestellt, daß aus verschiedenen asphalthaltigen Erdölheizölen bei Zumischung der vierfachen Menge oder vielfach als Heizöl verwendeten Gasöls Ausflockungen bis zu fast 12% erfolgten. Das gleiche Ergebnis erhielt man bei einer zweiten Mischungsreihe verschiedener Erdölheizöle nach der Zahlentafel 13. Auf der andern Seite, ist es, wie die Zahlentafel 14 zeigt, möglich, die stark asphalthaltigen unter den Erdölheizölen, die außerdem nämlich durch ein höheres spezifisches Gewicht gekennzeichnet sind, miteinander sowie mit den Entgasungsheizölen zu mischen. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß bei diesen Heizölen der Umfang ihrer relativen Mischbarkeit stets von Fall zu Fall in zum Teil umfangreichen Versuchen geprüft werden muß, was bekanntlich bei den Entgasungsheizölen nicht mehr erforderlich ist. Außerdem zeigen einige dieser Öle noch die Eigentümlichkeit, daß sie sich zum Teil gänzlich verschieden verhalten; sie können nämlich eine Ausflockung sowohl selbst erfahren als auch bei andern Ölen hervorrufen. Diese auf den ersten Blick widersprechend erscheinende Tatsache konnte erst durch Anwendung eines in Zusammenarbeit mit Akbach entwickelten neuartigen Verfahrens bestätigt werden. Über das demnächst an anderer Stelle berichtet wird. Es sei hier nur kurz erwähnt, daß es mit Hilfe dieses Verfahrens möglich ist, innerhalb kurzer Zeit eine Regelmäßige oder eine bereits eingetretene Inhomogenisierung von Ölgemischen nachzuweisen.

Angesichts der Zielsetzung unserer Arbeiten war es von großem Wert zu hören, daß man gleiche Erfahrungen auch hier im Betrieb von Kesselfeuerungen gemacht hat, in denen aus besonderen Gründen vorwiegend Erdölheizöle verfeuert werden. Die durch unsere Versuchsergebnisse festgestellte Tatsache, daß im Gegensatz zu der Gruppe der sogenannten Entgasungsheizöle, die Erdölheizöle generell keine relative Mischbarkeit untereinander besitzen, verdient jedenfalls besonders hervorgehoben zu werden, um so mehr, als bei dem Beginn der Planungen zur vermehrten Herstellung inländischer Heizöle unter der Aspekte, die Erdölheizöle seien unbeschränkt untereinander mischbar, verschiedentlich die Ansicht vertreten wurde, daß die Entgasungsheizöle mit ähnlichen Erdölheizölen mischbar wären. Auf Grund unserer Versuchsergebnisse hat sich nunmehr doch wohl die Erkenntnis durchgesetzt, daß diese Auffassung mit den tatsächlichen Verhältnissen nicht mehr in Einklang zu bringen ist. Dieses Ergebnis hat uns, wenn auch nur mittelbar, dazu bestärkt, daß mit der für den Steinkohlenschwelteer und die anderen vorwiegend aroma-

tischen Öle nachgewiesenen relativen Mischbarkeit ihre praktische Verwendungsmöglichkeit umfassend geklärt worden konnte.

Als Überleitung zu einer Betrachtung der absoluten Mischbarkeit ist zu sagen, daß für die Ausflockung von nicht untereinander mischbaren Heizölmischungen bekanntlich mehrere Gesetzmäßigkeiten kurz zu sein scheinen. Hierbei fällt zunächst auf, daß die Ausflockungsmischungsverhältnis existiert. Vielmehr sind auch solche Mischungsverhältnisse innerhalb einer gewissen, von Fall zu Fall verschiedenen Bereiches mischbar. Erst innerhalb

dem Zusatz des ausflockend wirkenden Mittels festzustellen. Erst gegen Ende, d. h. bei fast 100 % Gehalt der Mischung an ausflockend wirkenden Ölen, sinkt die Hartasphaltausfällung infolge Schwierigkeiten der Beobachtung bzw. der quantitativen Bestimmung wieder ab. Dies wird letzten Endes verursacht durch eine derart feine Verteilung der hier auftretenden Ausflockungen, daß sich an das vorhergehende Gebiet der Fällung wiederum ein Gebiet der Dispergierung anschließt. Die gleichen Feststellungen konnten bei anderen Systemen gemacht werden. Auch diese Tatsachen lassen sich durch

GB0803 548

tischen Öle nachgewiesenen relativen Mischbarkeit ihre praktische Verwendungsmöglichkeit umfassend geklärt werden konnte.

Als Überleitung zu einer Betrachtung der absoluten Mischbarkeit ist es angebracht, die für die Ausflockung am nicht mischbaren Heizölmischungen kurz zu betrachten. Hierbei fällt zunächst auf, daß die Ausflockung bei zwei nicht miteinander mischbaren Ölen nicht in jedem Mischungsverhältnis eintritt. Vielmehr sind auch solche Ölsysteme innerhalb eines gewissen, von Fall zu Fall verschiedenen Bereiches mischbar. Erst innerhalb bestimmter Mischungsverhältnisse, die als Mischungslücke bezeichnet werden, treten Ausflockungen als Ausdruck eines Vorganges von zum Teil unterschiedlicher Zeitdauer auf.

Zahlentafel 15. Ausflockung von freiem Kohlenstoff durch Zugabe von Benzol.

Heizflächenschweltee		Spülgasschweltee		Heizöl B	
Verhältnis Öl zu Benzol	ausgeflockter freier Kohlenstoff %	Verhältnis Öl zu Benzol	ausgeflockter freier Kohlenstoff %	Verhältnis Öl zu Benzol	ausgeflockter freier Kohlenstoff %
1 : 3	1,15	1 : 3	3,8	1 : 3	5,2
1 : 5	1,28	1 : 5	3,1	1 : 5	5,7
1 : 10	1,20	1 : 10	4,3	1 : 10	5,9
1 : 20	1,26	1 : 20	4,4	1 : 20	6,3

Sofern eine der Mischungskomponenten außer den Hartasphalten noch sogenannten freien Kohlenstoff enthält, läßt sich dieser im allgemeinen schon durch Zugabe von Ölen einer höheren Oberflächenspannung ausflocken, als sie unter sonst gleichen Verhältnissen zur Ausflockung der Hartasphalte erforderlich ist. So würde z. B. bei Schwelteeren die Zugabe größerer Mengen an Benzol mit einer Oberflächenspannung von 28 dyn/cm für diesen Zweck genügen (Zahlentafel 15). Das gleiche gilt sinngemäß für alle Öle, die freien Kohlenstoff enthalten. Es ist freilich darauf hinzuweisen, daß ein solcher Zusatz aus verschiedenen Gründen praktisch niemals in Betracht kommen kann.

Da für die Ausflockung der Hartasphalte dagegen ein ausreichender Zusatz von Ölen mit noch niedrigerer Oberflächenspannung erforderlich ist, ergibt sich, daß dann der in den betreffenden Ölen enthaltene freie Kohlenstoff mit ausgeflockt worden ist. Das gilt auch für den häufig eintretenden Fall, daß die Hartasphalte nur zu einem Teil ausgeflockt werden. Bemerkt sei, daß diese Verhältnisse in einer besonderen Arbeit gemeinsam mit Dr. Porsch bei der Untersuchung von Pechextrakten eingehend geprüft wurden, worüber demnächst an anderer Stelle eingehend berichtet wird.

Wir haben diesen Vorgang der Ausflockung schon vor Jahren an verschiedenen miteinander nicht mischbaren Systemen dadurch nachgeprüft, daß wir die Mischungsfläche so gut, als es nach den damals bekannten Untersuchungsverfahren möglich war, festlegten. Für das System Schwelteer-Dieselöl ergibt sich z. B., daß bis zu einem Zusatz von etwa 40 Teilen Dieselöl zu 60 Teilen Schwelteer keinerlei Ausflockung stattfindet. Dann allerdings folgt nach einem Bereich von suspendierten Asphaltausflockungen, deren Sedimentationsgeschwindigkeit klein ist, ein Gebiet der Fällung. Es handelt sich hier um Ausflockungen, deren Sedimentationsgeschwindigkeit so groß ist, daß sie sich innerhalb der jeweils angewandten Beobachtungszeit am Boden oder an der Wandung absetzen. Wie Abb. 3 zeigt, nehmen erwartungsgemäß die Ausflockungen, bezogen auf das Gewicht der Mischungen (von jeweils 100 cm³), mit weiter ansteigendem Zusatz des Fällungsmittels zunächst zu, um dann wieder abzusinken. Abb. 4 läßt erkennen, daß das Absinken der Ausfällungen in g, oder in % bezogen auf die Mischung nur scheinbar ist. Betrachtet man sie nämlich in % auf das asphalthaltige Öl, so ist ein fast ununterbrochener Anstieg mit wachsendem Zusatz des ausflockend wirkenden Mittels festzustellen. Erst gegen Ende, d. h. bei fast 100 % Gehalt der Mischung an ausflockend wirkendem Öl, sinkt die Hartasphaltausfällung infolge Schwierigkeiten der Beobachtung stark, der quantitativen Bestimmung wieder ab. Dies wird letzten Endes verursacht durch eine derart feine Verteilung der hier auftretenden Ausflockungen, daß sich an das vorhergehende Gebiet der Fällung wiederum ein Gebiet der Dispergierung anschließt. Die gleichen Feststellungen konnten bei anderen Systemen gemacht werden. Auch diese Tatsachen lassen sich durch die eingangs erwähnten, im Schrifttum enthaltenen Erkenntnisse erklären.





Abb. 3 und 4. Ausfällungen im System Schwelteer-Dieselöl.

Man erreicht also daraus, daß eine absolute Mischbarkeit nur bei Heizölpartnern bestehen kann, die gänzlich frei von Hartasphalt und von freiem Kohlenstoff sind. Es würde gewiß der Erreichung eines Idealzustandes gleichkommen, wenn es unter Beachtung wirtschaftlicher und betrieblicher Fragen gelingen würde, ausschließlich derartige Öle für die Heizölversorgung überall in ausreichenden Mengen zur Verfügung zu stellen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß absolut mischbare, d. h. vollkommen asphaltfreie Öle, sofern sie vorwiegend aromatisch konstituiert sind, vor absolut mischbaren aliphatischen Ölen einen großen Vorzug besitzen. Dieser besteht letzten Endes darin, daß, wie eingangs ausgeführt, die aromatischen Öle gegenüber aliphatischen Ölen gleicher Siedelage eine erheblich höhere Oberflächenspannung besitzen. Diese würde sich praktisch darin auswirken, daß absolut asphaltfreie aromatische Öle weder bei Zusatz irgendeines beliebigen anderen Öles eine Asphaltausfällung selbst erleiden, noch aber, und dies im Gegensatz zu den aliphatischen Ölen, eine Asphaltausfällung bei anderen Ölen hervorrufen können, eine Tatsache, auf die noch näher eingegangen wird.

Es wurde nun zunächst versucht, die bei Zumischung ausflockend wirkender Öle eintretende Ausflockung durch Zusatz von geeigneten Stoffen zu unterbinden. Man prüfte hierfür eine sehr große Anzahl der verschiedensten Verbindungen und stellte fest, daß von ihnen lediglich gewisse Körper wirksam sind. Die erforderlichen Zusätze sind aber in vielen Fällen derart groß, daß eine praktische Auswertung der Erkenntnisse angesichts des hohen Preises und der geringen verfügbaren Mengen der genannten Stoffe nicht immer möglich erscheint.

Bei diesen Stoffen ist entweder die hohe Oberflächenspannung oder die Fähigkeit, frisch ausgeflockte Hartasphalte zu emulgieren, maßbar. Die zweite Möglichkeit ist

flächenschweler ausgegangen, wobei es gelang, ein so gut wie asphaltfreies Heizöl zu erhalten. Hierbei konnte noch festgestellt werden, daß nach diesem Verfahren wesentlich höhere Ausbeuten an asphaltfreien Ölen erhalten werden als bei Anwendung von Destillationsverfahren. Die Daten des Ausgangsschwelteeres und des durch Entasphaltierung gewonnenen absolut mischbaren Heizöles sind in

1 Mosh, Techn. Mitt. Krupp 5 (1937) S. 38.

Druck von C. W. Haarfeld, Bom.-Ges., Essen.

genießen.

Ich möchte meine Ausführungen nicht schließen, ohne zunächst Dr. Müller für die mühevolle Unterstützung der hier berichteten Gemeinschaftsarbeit verbindlichst zu danken und ohne gleichzeitig meinen Mitarbeitern Dr. Borchers, Aachen, Dr. Stiasendörfer und Dr. Porsch auch an dieser Stelle meinen besten Dank für ihre eifrige Mitarbeit auszusprechen.

TITLE PAGE

E. Laboratoriumsapparatur für Steinkohlenschwelung nach dem Heizflächenverfahren von K. Scheeben, Essen.
Laboratory apparatus for low temperature carbonization according to the "heating surface" process by K. Scheeben, Essen.

Frame Nos. 607 - 612

Laboratoriumsapparatur für Steinkohlenschwelung nach dem Heizflächenverfahren

Von K. Scheeben.

Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der Fried. Krupp Aktiengesellschaft Bergwerke Essen in Essen-Bergeborbeck.

Es bedeutet für das Laboratorium immer einige Schwierigkeiten, etwa eine Betriebsanlage durch eine betriebsechte Laboratoriumsapparatur nachzubilden oder auf Grund von Laboratoriumsversuchen Voraussagen über die zu erwartenden Ausbeuten und Beschaffenheiten der Endprodukte des Betriebes sicher zu treffen. Meist sind die im Laboratorium angewandten Mengen des Untersuchungsmaterials zu gering und die Bedingungen, unter denen die Untersuchungen durchgeführt werden, z. T. von den im Betrieb herrschenden verschieden. Außerdem werden deshalb meist günstigere Ergebnisse erreicht, da eine Laboratoriumsapparatur stets besser zu überwachen und feiner zu regulieren ist als eine ausgedehnte Betriebsanlage. Dennoch haben sich im Laufe der Jahre Verfahren herausgebildet, die es gestatten, laboratoriumsseitig festgestellte Ergebnisse mit den betrieblichen in Einklang zu bringen. Es sei zunächst an die Kohlendestillation von Bauer erinnert, die bereits 1908 als Dissertation der Universität Rostock vorgelegt wurde und bei Anwendung von nur 20 g Probekohle gut übereinstimmende Ergebnisse mit denen des Betriebes bezüglich Ausbringen an Koks und Nebenprodukten liefert. Gerade dieses Verfahren ist heute soweit ausgearbeitet und verbessert[1]), daß beispielsweise Kokofenbaufirmen die Befunde derselben für die etwaige Leistungsgewähr einer Anlage zugrunde legen. Wir haben diese Bauersche Destillation soweit modifiziert, daß wir die sämtlichen Kokereibetriebe des Krupp-Konzerns bezüglich ihrer Leistungen überwachen; auch bei Veränderungen innerhalb der Besatzkohlen der Kokereien wird dieses Untersuchungsverfahren zur Klärung herangezogen.

Wie weit Laboratoriumsuntersuchungen und Betriebsergebnisse übereinstimmen können, wurde in einer früheren Arbeit von W. Herrmann[2]) erwiesen, die von K. Brüggemann[3]) in dieser Zeitschrift im wesentlichen besprochen wurde. Durch die Versuche im laboratoriumsmäßigen Maßstabe sollte die Frage geklärt werden, ob durch Veränderung der Verkokungsgeschwindigkeit, des Wassergehaltes, des Schüttgewichtes und der Korngröße einer gasarmen Fettkohle unter Zumischung verschiedener Mengen von Eßkohlen die Kokasqualität beeinflußt bzw. verbessert werden konnte. Die außerordentlich wertvolle und aufschlußreiche Arbeit hat laboratoriumsseitig wichtige Ergebnisse gezeitigt, die voll und ganz bei der Übertragung auf den Großbetrieb bestätigt wurden und ein wichtiges Problem der Verkokung damit klarstellten und lösten. Herrmann benutzte zu seinen Untersuchungen einen elektrisch beheizten Laboratoriumsofen mit sinnvoll verteilten Temperaturmeßstellen und einem Fassungsvermögen von etwa 9 kg Kohle. Die Kohleschichtbetrug dabei 220 mm, was der halben Kammerbreite eines Betriebsofens entsprach. Der Koks fiel dort in einer Menge von ungefähr 7 kg an, die ausreichend genug war, um über die Qualität desselben etwas aussagen und Prüfungen auf seine Festigkeit anstellen zu können. Auch bei diesen Untersuchungen hatten Laboratoriumsversuche wichtige Aufschlüsse für den Betrieb ergeben.

Als im Frühjahr 1936 auf der Schachtanlage Amalie der Fried. Krupp Aktiengesellschaft Bergwerke Essen eine Schwelanlage (Bauart Krupp-Lurgi) in Betrieb genommen wurde, trat gleichzeitig an das hiesige Hauptlaboratorium die Frage, eine Schwelapparatur zu entwickeln, die weitgehend den Betriebsverhältnissen entsprach, um vergleichbare Ergebnisse liefern zu können. Aus den vorher geschilderten Erfahrungen mit Laboratoriumsmethoden kam es hier darauf an, die Apparatur so zu gestalten, daß eine genügend große Kohlenmenge eingesetzt wurde, um für weitere Untersuchungen eine entsprechende Menge an Koks und auch Nebenprodukten, besonders Teer, zur Verfügung zu haben und über deren Beschaffenheiten einwandfrei etwas aussagen zu können. Im Rahmen der von Dr.-Ing. F. Müller angeregten Untersuchungen wurde durch Dr.-Ing. J. Geller dafür eine Retorte aus Sondergußeisen — von uns „Geller-Retorte" genannt — konstruiert, die ein Fassungsvermögen von ungefähr 5 bis 4,5 kg Kohle aufweist. Es wurde auch hier wie im Großbetrieb Eisen als Retortenmaterial gewählt, um wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Kohle eine schnelle Wärmeübertragung bei Schweltemperaturen von 600°C zu erreichen und gleichzeitig damit eine rasche und gleichmäßige Überführung der gesamten Kohleschicht in den Schmelzfluß zu erzielen.

Für die Erfassung der Nebenprodukte bei den Schwelversuchen haben wir uns die Erfahrungen der Bauer-Destillation zunutze gemacht und die der Retorte nachgeschaltete Apparatur ähnlich ausgeführt.

Es möge daher zunächst eine Beschreibung der gesamten Laboratoriumsschwelapparatur folgen:

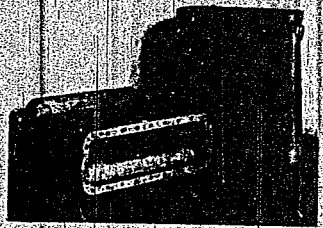
Beschreibung der Apparatur.

Die Retorte (Abbild. 1, Seite 40) besteht aus Sondergußeisen. Sie ist 80/85 mm breit, wie bei den Zellen des Krupp-Lurgi-Großschwelofens. Die Konizität von 5 mm ist eingehalten, um den Koksaustrag zu erleichtern. Abbildung 2 (Seite 40) stellt die gesamte Versuchsschwelapparatur dar. Im Bilde links auf dem Eisenrahmen befindet sich die Retorte. Beheizt wird elektrisch mittels Chromnickelstahl-Drahtspiralen, die durch Asbestschnur gut gegeneinander isoliert sind. Die Heizspiralen sind, um Wärmestrahlungen nach außen zu vermeiden, mit Sterchamolsteinen umpackt, die ein Blechmantel umschließt. Die Temperatur wird durch einen Vorschaltwiderstand — auf der Abbildung ganz links — geregelt und derart gemessen, daß ein von einem Quarzrohr umgebenes Thermoelement in der Mitte der äußeren Retortenwand an diese anliegt. Zur Zeit werden

[1]) A. Jenkner: Glückauf 68 (1932) S. 274/79; L. Nettenbusch und A. Jenkner: Glückauf 70 (1934) S. 1145/72; A. Jenkner, F. L. Kühlwein und E. Hoffmann: Glückauf 70 (1934) S. 673/81.

[2]) W. Herrmann: Dissertation — Technische Hochschule Berlin 1936.

[3]) K. Brüggemann und W. Herrmann: Technische Mitteilungen Krupp 5 (1937) S. 50/58.



Abbild. 1. Retorten.

Vergleichsuntersuchungen an anderen Temperaturmeßstellen der Retorte durchgeführt und deren Übereinstimmung im Zusammenhang mit Garungszeit und Ausbringen an Nebenprodukten überprüft.

Die Retorte ruht erhöht auf einem Rahmen aus Winkeleisen, damit beim Drücken ein Eisenkasten zur Aufnahme des Kokses unter die untere Retortenöffnung geschoben werden kann. Verschlossen wird die Retorte zunächst oben und unten durch einen Sterchamolstein, der auf dem in Abbildung 1 sichtbaren Wulstrand aufliegt. Darauf ruht eine etwa 10 mm starke Asbestdichtung, als Abschluß dient eine mittels Flügelschrauben befestigte Eisenplatte. Die obere Eisenplatte ist in der Mitte durchbohrt und an der Durchbohrung ein 1 mm starkes Panzerstahlrohr angeschweißt, das beim Aufsetzen der Verschlußplatte durch die Asbestdichtung und den Sterchamolstein bis in die Mitte des Kohlekokskuchens ragt. In dieses Stahlrohr wird ein zweites Thermoelement eingeführt, das während der Schwelung den Temperaturverlauf im Kokskuchen anzeigt.

Das Gasaustrittsrohr — das vor jedem Versuch ausgebrannt wird — ist zum besseren Wärmeschutz mit einem Sterchamolstein umgeben. An dieses schließt sich eine mit 2 Stutzen versehene Glasvorlage von 1 Ltr. Fassungsvermögen an, die mit Wasser beschickt wird und worin sich das erste Wasser-Teer-Kondensat niederschlägt. Anschließend sitzt in einem T-Verbindungsstück ein Thermometer. Hierauf folgt der elektrische Entteerer, ein mit seitlichem Ein- und Austrittsstutzen versehener weiter Kühlermantel aus Jenaer Glas, dem im Inneren als Anode ein Messingstab dient, während ein Mantel aus Messingblech als Kathode den Glaskörper außen umschließt. Gepreßt wird der Elektro-Entteerer durch den auf dem Bild in der Mitte an der Fensterwand stehenden Transformator mit einer Höchstleistung von 75000 Volt. Die Spannung für das Elektrofilter wird durch das neben dem Transformator stehende Widerstandsgerät geregelt. Meistens gehen wir mit einer Spannung von 10000 bis 12000 Volt auf den Entteerer. Das Kondensat der elektrischen Entteerung wird in einem darunter befindlichen, 500 cm³ fassenden Scheidetrichter aufgefangen. Hinter dem Entteerer tritt das Gas durch einen Kugelkühler in eine Woulffsche Flasche, woselbst die letzten Leichtteerkondensate aufgefangen werden. Der eine Hals der Woulffschen Flasche trägt einen Glasschliffhahn, wodurch die Luft aus der vorhergeschalteten Apparatur zu Beginn des Versuches austreten kann. Der Woulffschen Flasche nachgeschaltet folgen an einem Zwischen-T-Stück sitzend ein Manometer, dann eine mit Normalschwefelsäure beschickte Gaswaschflasche nach Drechsel und ein Chlorkalziumtrockenturm. Teervorlage, Kondensatgefäße, Gaswaschflasche und der erste Chlorkalziumturm werden vor jedem Schwelversuch gewogen. Hinter dem ersten Chlorkalziumturm geht der Weg des Gases durch einen mit Trockenreinigungsmasse gefüllten Entschwefelungsturm und anschließendem zweiten Chlorkalziumturm in 2 mit a-Kohle beschickte, hintereinander



Abbild. 2. Gesamtapparatur.

geschaltete Aktivkohletöpfe, wodurch das Benzin festgehalten wird. Das nunmehr gereinigte Gas passiert weiter einen dritten Chlorkalziumturm, hierauf einen trockenen Gasmesser und tritt abschließend in einen etwa 750 Ltr. fassenden, mit Wasser gefüllten Gasometer.

Durchführung eines Schwelversuches.

Die Schwelretorte kann man allen geforderten Versuchsbedingungen angleichen: die Schweltemperatur, die Garungszeit, das Schüttgewicht werden der jeweiligen Schwelgenung der Kohle angepaßt. Im allgemeinen wird vor Beginn eines jeden Schwelversuches die Retorte auf 600° aufgeheizt, um damit den betrieblichen Verhältnissen der Krupp-Lurgi-Schwelofen möglichst zu entsprechen. Gleichzeitig wird der Gasometer mit Wasser aufgefüllt. Ist alles soweit vorbereitet, werden 5 bis 5,5 kg genau gewogene Kohle, von der die Immediatanalyse vorliegt, je nach Art derselben lose oder gestampft in der Körnung einer normalen Feinkohle in die Retorte so eingesetzt, daß vom oberen Kohleschichtrand bis zum Gasaustrittsrohr noch ein Abstand von etwa 3 cm verbleibt. Die

00609 552

Retorte wird sofort verschlossen und die Glasvorlage mit Wasser beschickt. Der Gaszweig bleibt bis zur Woulffschen Flasche kurze Zeit offen, um die Luft aus der Apparatur zu verdrängen. Dann wird der Glasschliffhahn an der Woulffschen Flasche geschlossen, der Elektro-Entteerer vorsichtig eingeschaltet und die Saugung angestellt. Die Saugung wird am Wasserablauf des Gasometers mittels Schraubenquetschhahn derart reguliert, daß das Manometer der Woulffschen Flasche einen Druck von ± 0 mm WS anzeigt und an dem Manometer des Gasometers ein Unterdruck von 6 bis 7 mm Quecksilber während des Versuches gehalten wird. Die Absaugung des Gases ist unbedingt erforderlich, weil sonst falsche Werte im Ausbringen der Nebenprodukte erzielt werden. Durch die Druckregulierung von ± 0 hinter dem elektrischen Entteerer soll vermieden werden, daß durch etwaige kleine Undichtigkeiten an den Verschlußdeckeln der Retorte Luft angesaugt wird. Die Temperatur der Retortenwand sinkt sofort nach dem Füllen ungefähr 20 Minuten lang um 30 bis 40° ab, durch Regulierung mittels des Vorschaltwiderstandes ist dann aber die Schweltemperatur von 600° wieder erreicht und wird während der Dauer des ganzen Schwelversuches konstant gehalten. Die Temperatur in der Mitte des Kohlekokskuchens und die Gasmenge an der Gasuhr werden alle halben Stunden abgelesen und aufgeschrieben. Gleich nach der Beschickung der Retorte setzt zuerst vorwiegend eine Wasserdampf- und CO_2-Entwicklung ein, die z. T. von dem Wassergehalt der Kohle abhängig ist, der im allgemeinen zwischen 8 und 9% beträgt. Nach annähernd 20 Minuten ist diese jedoch beendet und eine schwache Teerentwicklung beginnt. Die Hauptteerentwicklung findet zwischen der ersten und dritten Garungsstunde statt, wobei der Teer quantitativ durch das Elektrofilter erfaßt wird. Die Glasvorlage vor dem Entteerer wird solange mit Wasser gekühlt, bis die Gastemperatur vor Eintritt in den Entteerer auf 80° gefallen ist, daraufhin wird die Wasserkühlung langsam gedrosselt und schließlich ganz abgestellt.

Nach 5stündiger Garungszeit ist der Versuch beendet. Es werden zunächst der Entteerer und die Saugung stillgestellt und dann die Verbindung zwischen Gasaustrittsrohr der Retorte und der Glasvorlage gelöst. Von der Retorte wird der obere Verschlußdeckel geöffnet und darauf der untere Deckel. Der Schwelkoks wird in einem eisernen, mit dichtschließendem Deckel versehenen Kasten aufgefangen.

Auswertung des Versuches.

Die vorher gewogenen, obenbezeichneten 5 Auffanggefäße werden zurückgewogen und die Gewichtszunahme jedes einzelnen festgestellt. Die Wasser-Teer-Kondensate sammelt man in einem Scheidetrichter, aus dem man nach längerem Stehen das Wasser abläßt. Vom restlichen Teer wird eine Wasserbestimmung nach dem Xylolverfahren ausgeführt und das Teerausbringen auf wasserfreien Teer und Trockenkohle berechnet.

Die Gesamtgewichtszunahme der Auffanggefäße, vermindert um die Summe aus Wassergehalt der Kohle und Gewicht des wasserfreien Teeres, ergibt das Bildungswasser der Kohle, das in % auf Trockenkohle bezogen, angegeben wird.

Der Koks wird nach dem Erkalten zurückgewogen und seine Ausbeute gleichfalls auf eingesetzte Trockenkohle berechnet.

Das aus den Adsorbern der Luft-Apparatur mittels überhitzten Dampfes abgetriebene Benzin wird gemessen, sein spezifisches Gewicht festgestellt und seine Menge in Gewichts-% ermittelt.

Bei Verwendung eines großen a-Kohle-Adsorbers von 1,5 kg Fassungsvermögen bestimmen wir das Benzin und die Gasole durch Abtreiben mit indirektem und direktem Dampf unter fraktionierter Kühlung und nachherigem Verdampfen der Gasolbestandteile bei Zimmertemperatur. Die aufgefangene Menge Gasol wird zum Gasausbringen hinzugeschlagen.

Die während des Versuches erhaltene Gasmenge wird an der Gasuhr abgelesen. Die Gasanalyse sowie das Gasausbringen werden auf luftfreies Gas in Nm^3/t trockene Kohle umgerechnet.

Die Ausmaße dieser geschilderten Laboratoriumsapparatur ermöglichen die Anwendung von 5 bis 5,5 kg Kohle für die Schwelung, wodurch wiederum der Mengenanfall an Koks und Teer groß genug ist, um über die im Großbetrieb zu erwartenden Qualitäten dieser Produkte einwandfrei etwas aussagen zu können.

An Koks erhält man annähernd 4 kg, die ausreichen, um seine Festigkeit durch Sturzversuche nach dem Verfahren der Forschungsstelle für Kohlenpetrographie in Bochum oder in der Nedelmanntrommel zu prüfen. Die anfallende Teermenge ist je nach der durchgesetzten Kohle verschieden und schwankt zwischen 300 und 500 g wasserfreiem Teer. Auch diese Menge genügt, um eine 100-cm^3-Siedeanalyse durchzuführen und weitere physikalische und chemische Daten, wie Viskosität, Stockpunkt, Gehalt an sauren Ölen usw., festzulegen. An Benzin gewinnt man ungefähr 40 bis 50 g, immerhin genug, um z. B. den Gehalt an Aromaten und Aliphaten darin zu bestimmen. Da das gesamte Gas aufgefangen wird, je nach der Kohle 400 bis 600 Ltr. durchschnittlich, kann dies zu allerlei Sonderuntersuchungen herangezogen werden.

Im Laufe der nunmehr fast 3 Jahre sind in dieser Laboratoriumsapparatur Kohlen aus den verschiedensten Herkunftsgebieten geschwelt worden, um sie auf Schwelwürdigkeit zu prüfen. Nachherige Großversuche haben die Nützlichkeit dieser entwickelten Einrichtung bestätigt. Zwischen dem laboratoriums- und betriebsmäßigen Ausbringen bestehen geringe Unterschiede, die auf Grund von Erfahrungen ein bestimmtes, feststehendes Verhältnis ausmachen. Jedenfalls kann man durch die laboratoriumsseitig festgestellten Ergebnisse mit Sicherheit voraussagen, ob die untersuchte Kohle für eine Schwelanlage in Frage kommt oder nicht, bzw. ob die Wirtschaftlichkeit der letzteren gewährleistet ist. Indessen waren die Ergebnisse der Schwelung in der Aluminiumretorte nach Fischer und Schrader bezüglich Ausbeuten an Schwelprodukten und Koksqualität mit unserer den Betriebsverhältnissen angepaßten Laboratoriumsapparatur nicht vergleichbar, da die Versuchsbedingungen wesentlich andere sind.

Über die Vorgänge und Veränderungen in der Kohle während des Schwelvorganges hat unter anderem K. Brüggemann[4]) eingehend berichtet. Je nach dem Alter der Kohle ist die Ausbeute an Koks und

[4]) K. Brüggemann, Über Betriebserfahrungen der Steinkohlenschwelanlage Bauart „Krupp-Lurgi" auf der Schachtanlage Amalie der Fried. Krupp Aktiengesellschaft Bergwerke Essen. Technische Mitteilungen Krupp A (1938) S. 50/58.

Benzin-Dichte verschenen Kalten aufgefangen.

Auswertung des Versuches.

Die vorher gewogenen, abgebürzeichneten 5 Auffanggefäße werden zurückgewogen und die Gewichtszunahme jedes einzelnen festgestellt. Die Wasser-Teer-Kondensate sammelt man in einem Scheidetrichter, aus dem man nach längerem Stehen das Wasser abläßt. Vom erhaltenen Teer wird eine Wasserbestimmung nach dem N-Jahrverfahren ausgeführt und das Teerausbringen auf wasserfreien Teer und Trockenkohle berechnet.

Die Gesamtgewichtszunahme der Auffanggefäße, vermindert um die Summe aus Wassergehalt der Kohle und Gewicht des wasserfreien Teeres, ergibt das Bildungswasser der Kohle, das, in % auf Trockenkohle bezogen, angegeben wird.

Der Koks wird nach dem Erkalten zurückgewogen und seine Ausbeute gleichfalls auf eingesetzte Trockenkohle berechnet.

kann man durch die laboratoriumsmäßig festgestellten Ergebnisse mit Sicherheit voraussagen, ob die untersuchte Kohle für eine Schwelanlage in Frage kommt oder nicht, bzw. ob die Wirtschaftlichkeit der letzteren gewährleistet ist. Indessen waren die Ergebnisse der Schwelung in der Aluminiumretorte nach Fischer und Schrader bezüglich Ausbeuten an Schwelprodukten und Koksqualität mit unserer den Betriebsverhältnissen angepaßten Laboratoriumsapparatur nicht vergleichbar, da die Versuchsbedingungen wesentlich andere sind.

Über die Vorgänge und Veränderungen in der Kohle während des Schwelvorganges hat unter anderem K. Brüggemann[1]) eingehend berichtet. Je nach dem Alter der Kohle ist die Ausbeute an Koks und

[1]) K. Brüggemann: Über Betriebserfahrungen der Steinkohlenschwelanlage Bamert „Krupp-Lurgi" auf der Schachtanlage Achatbe der Friedr. Krupp Aktiengesellschaft Bergwerke Essen. Technische Mitteilungen Krupp 6 (1938) S. 50/53.

000610 552

Nebenprodukten verschieden. Die flüchtigen Bestandteile der Kohle gehen damit nicht immer parallel. Die eingesetzte Kohle darf für die Schwelung nicht allzu fein sein und soll in ihrer Körnung der einer normalen Ruhrfettkohle entsprechen. Durch Veränderungen des Schüttgewichtes kann man besonders bei jüngeren Kohlen das Koksaussehen und die Koksfestigkeit wesentlich beeinflussen. Eß- und Fettkohlen setzen wir meist lose geschüttet in die Retorte ein. Gas- und Gasflammkohlen werden mehr oder weniger durch Stampfen verdichtet. Immer wird eine entsprechend große Kohlenmenge angewandt, um das Schwelgasen so weitgehend wie möglich auszunutzen und irgendwelche Kaltstrome nach Möglichkeit zu vermeiden; jede zusätzliche Erwärmung der lablen Verbindungen der Schwelprodukte würde diese verändern und das Ausbringen innerhalb der Einzelprodukte verschieben.

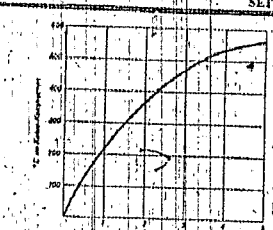
In der folgenden Zahlentafel sind einige Untersuchungsergebnisse mit der geschilderten Laboratoriumsapparatur angeführt:

Kohle	A	B	C	D	E	F
Schwelltemperatur °C	600	600	600	600	600	600
Garungszeit h	5	5	5	5	5	5
Immediatanalyse der eingesetzten Kohle:						
Wasser %	8,6	8,3	9,6	7,6	9,2	9,4
Asche %	10,5	5,6	4,78	6,4	7,65	5,60
fl. Bestandteile %	10,96	22,80	26,—	30,30	33,90	33,—
Siebanalyse der Kohle:						
0 — 0,5 mm %	29,—	44,—	13,—	17,—	12,3	20,—
0,5 — 1 mm %	20,5	18,8	15,—	17,—	17,7	15,5
1 — 2 mm %	29,5	20,1	24,5	20,5	22,5	24,7
2 — 3 mm %	10,5	8,—	10,—	13,5	13,—	13,3
3 — 6 mm %	9,5	8,8	17,3	33,—	33,—	25,6
6 — 10 mm %	1,—	0,3	10,—	1,—	1,5	1,3
über 10 mm %	—	—	—	—	—	—
Schüttgewicht der feuchten Kohle t/m³	0,76	0,75	0,82	0,86	0,96	0,95
Ausbringen an (bez. auf trockene Kohle)						
Teer %	3,2	4,7	6,3	8,61	8,90	10,0
Benzin %	0,4	0,5	0,54	0,73	0,72	0,8
Koks %	89,4	85,5	82,8	78,3	77,3	74,3
Bildungswasser %	2,1	2,5	2,8	3,01	4,—	5,3
Gas Nm³/t	44,6	76,2	80,7	83,83	77,1	77,7
Teerdestanalyse: (100-cm³-Destillat)						
bis 200° C %	14,—	11,—	13,6	11,6	10,1	9,8
bis 230° C %	20,3	15,9	25,0	24,2	27,6	21,2
bis 270° C %	29,7	26,3	35,9	33,7	43,6	37,—
bis 300° C %	35,9	32,4	42,1	40,—	51,—	43,5
bis 340° C %	53,1	50,5	60,6	62,1	68,—	63,9
Pechverkokungspunkt °C	51,—	45,5	53,—	54,—	60,—	64,8
Viskosität °E. 20° C	7,8	8,9	8,3	11,5	12,50	25,4
Stockpunkt °C	—15	—12	—10	—5	—4	—2
Spez. Gewicht 20° C	1,05	1,06	1,05	1,03	1,03	1,02
Wasser %	3,2	3,—	3,5	5,—	4,—	5,—
Saure Öle %	11,2	12,5	16,—	23,35	30,39	33,—
Gasbenzin B 20° C	0,76	0,74	0,724	0,735	0,72	0,709
Gasanalyse (luftfrei):						
CO_2 %	5,—	4,2	3,3	4,1	6,2	7,4
$C_n H_m$ %	1,4	1,6	2,—	1,9	2,6	3,3
$C_x H_y$ %	0,5	0,4	0,5	0,7	0,8	1,1
CO %	2,7	2,9	3,5	4,7	6,6	6,7
H_2 %	27,2	27,3	25,7	27,2	21,5	22,1
$C_2 H_6$ %	7,2	8,—	9,8	11,4	8,9	8,6
CH_4 %	48,4	48,6	46,1	42,7	43,1	41,6
N_2 %	7,6	7,—	8,1	8,3	10,3	9,2
Koks:						
Asche %	11,1	6,22	5,89	7,28	8,54	6,5
fl. Bestandteile %	6,9	8,—	8,5	8,0	9,8	10,45

000611 554

Die in dieser Aufstellung wiedergegebenen Zahlen bezüglich des Ausbringens an den einzelnen Produkten wurden durch Betriebsversuche im Krupp-Lurgi-Schwelofen auch tatsächlich erreicht, da die Schwelbedingungen entsprechend den jeweils vorliegenden Betriebsbedingungen gewählt wird. Wie schon erwähnt, besteht zwischen dem laboratoriumsmäßigen und dem betrieblichen Ausbeuten an Nebenprodukten ein feststehendes Verhältnis, und durch mehrjährige Erfahrungen können wir auf Grund der Laboratoriumsergebnisse die im Betrieb zu erwartenden Werte sicher voraussagen.

Man ersieht weiterhin aus der Zahlenaufstellung, daß die Ausbringen an Teer und Benzin von den älteren zu den jüngeren Kohlen ansteigt, gleichzeitig erhöht sich der Gehalt an sauren Ölen im Teer, während



Die in dieser Aufstellung wiedergegebenen Zahlen bezüglich des Ausbringens an den einzelnen Produkten wurden durch Betriebsversuche im Krupp-Lürgi-Schwelofen auch tatsächlich erreicht, da die Schwelretorte entsprechend den jeweils vorliegenden Betriebsbedingungen gefahren wird. Wie schon erwähnt, besteht zwischen dem laboratoriumsmäßigen und den betrieblichen Ausbeuten an Nebenprodukten ein feststehendes Verhältnis, und durch mehrjährige Erfahrungen können wir auf Grund der Laboratoriumsergebnisse die im Betrieb zu erwartenden Werte sicher voraussagen.

Man ersieht weiterhin aus der Zahlenaufstellung, daß das Ausbringen an Teer und Benzin von den älteren zu den jüngeren Kohlen ansteigt, gleichzeitig erhöht sich der Gehalt an sauren Ölen im Teer, während das Koksausbringen entsprechend fällt. Immerhin zeigen auch die Fettkohlen bei der Schwelung fast noch die doppelte Ergiebigkeit an Teer gegenüber der Verkokung. Die Gasausbeuten, die alle auf luftfreies Gas berechnet wurden, sind verschieden. In seiner Zusammensetzung ist das Gas wechselnd und bei gasreicheren Kohlen spezifisch schwerer, bedingt durch seinen höheren Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Gasölen. Die anfallenden Benzine sind bei Gasflammkohlen dagegen spezifisch leichter.

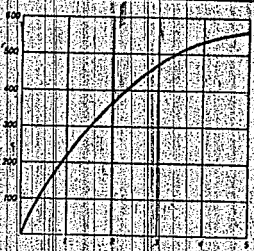
Die Teere zeigen auch hier die bekannte Erscheinung, daß der bis 360° siedende Ölanteil bei Schwelteeren aus gasreicheren Kohlen ansteigt, während der Stockpunkt und die Viskositäten umgekehrt zunehmen.

Den bei der Retortenschwelung erhaltenen Schwelkoks zeigt Abbildung 3. Wie bereits früher gesagt,



Abbild. 3. Retortenschwelkoks.

verarbeiten wir die Kohlen mit höheren flüchtigen Bestandteilen. Die beiden hier abgebildeten Koksstammen aus ein und derselben Gasflammkohle, bei dem linken Koks wurde die Kohle für die Schwelung lose in die Retorte gefüllt, während bei dem Koks rechts die Kohle bis auf ein Schüttgewicht von 0,98 t/m³ (bzw. auf trockne Kohle) gestampft wurde. Der Schwelkoks der losen Kohlenfüllung ist stark narbig, nicht fest und hat geringe Abriebfestigkeit; der Koks des gestampften Kohleneinsatzes dagegen zeigt guten Schmelzfluß, hat eine glatte Oberfläche und ist abrieb- und sturzfest. Durch derartige physikalische Hilfsmittel hat man es in der Hand, die Koksqualität günstig zu beeinflussen. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen im Koks ist abhängig von der Schweltemperatur und der Garungszeit. Bei gleicher Schweltemperatur und Garungszeit müssen die flüchtigen



Abbild. 4. Temperaturverlauf im Kohlekokskuchen während der Schwelung.

Bestandteile im Schwelkoks nach der Seite der Gasflammkohlen hin ansteigen. Den Temperaturverlauf im Kohlekokskuchen während der Schwelung zeigt Abbildung 4. Die Temperaturmeßstelle befand sich in der Mitte des Kohlekokskuchens.

Man ersieht aus den Temperaturmessungen, daß bereits nach ½stündiger Schwelzeit im Kohlekokskuchen 130° erreicht sind, was sich auch während des Versuches durch Abklingen der Wasserdämpfentwickelung bemerkbar macht. Nach einstündiger Garungszeit werden dort schon Temperaturen von 220° gemessen, woselbst die Zersetzung der Kohle bereits eingesetzt hat. Bis zum Ende der dritten Garungsstunde ist der plastische Zustand der Kohle durchschritten, die Hauptteerentwickelung hört auf. Die beiden letzten Schwelstunden gelten nur noch der Entgasung des bereits geflossenen Kokses. Die Temperaturkurve steigt dementsprechend schnell an, um am Ende der Schwelzeit, also nach 5 Stunden, den Höchstwert von 550 bis 560° zu erreichen.

Mit dieser eingehend geschilderten Versuchsschwelapparatur sind im Laufe der Zeit weitere Untersuchungen über die Schwelung durchgeführt worden, über die hier nicht ausführlicher berichtet sei. Durch Steigerung der Schweltemperatur und damit der Schwelgeschwindigkeit wurden die anfallenden Kokse erwartungsgemäß immer fester; es ist dabei mit Schweltemperaturen zwischen 600 und 700° gefahren worden, wobei Endtemperaturen im Koks von 620° ermittelt wurden. Die Abriebfestigkeitszahlen nach Kühlwein besserten sich dabei beispielsweise im Korn über 10 mm von 50 auf 60%. Die Reaktionsfähigkeit der Schwelkokse fiel dagegen mit steigender Schweltemperatur. Das Teerausbringen blieb bei Schweltemperaturen von 600 bis 670° nahezu konstant, erst oberhalb 670° ging dies langsam zurück; die Teere wurden dabei spezifisch immer schwerer und ihre Viskosität stieg an. Das Gasausbringen erhöhte sich naturgemäß mit der Schweltemperatur und erreichte bei 700° seinen Höchstwert von 104 Nm³/t eingesetzte Kohle.

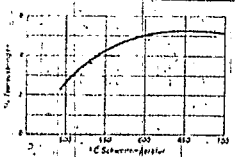
Schwelt man mit tieferen Temperaturen als 600° bei der gleichen Garungszeit von 5 Stunden, so sinkt das Teerausbringen stark ab. Allerdings sind die Teere ölreicher und spezifisch leichter.

verdichten wir die Kohlen mit höheren flüchtigen Bestandteilen. Die beiden hier abgebildeten Koksstammen aus ein und derselben Gasflammkohle, bei dem linken Koks wurde die Kohle für die Schwelung lose in die Retorte gefüllt, während bei dem Koks rechts die Kohle bis auf ein Schüttgewicht von 0,981 t/m³ (bez. auf feuchte Kohle) gestampft wurde. Der Schwelkoks der losen Kohlenfüllung ist stark narbig, nicht fest und hat geringe Abriebfestigkeit; der Koks des gestampften Kohleneinsatzes dagegen zeigt guten Schmelzfluß, hat eine glatte Oberfläche und ist abriebund sturzfest. Durch derartige physikalische Hilfsmittel hat man es in der Hand, die Koksqualität günstig zu beeinflussen. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen im Koks ist abhängig von der Schweltemperatur und der Garungszeit. Bei gleicher Schweltemperatur und Garungszeit müssen die flüchtigen

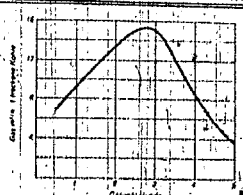
temperaturen zwischen 600 und 700° gefahren worden, wobei Endtemperaturen im Koks von 620° ermittelt wurden. Die Abriebfestigkeitszahlen nach Köhlwein besserten sich dabei beispielsweise im Korn über 10 mm von 50 auf 60%. Die Reaktionsfähigkeit der Schwelkokse fiel dagegen mit steigender Schweltemperatur. Das Teerausbringen blieb bei Schweltemperaturen von 600 bis 670° nahezu konstant, erst oberhalb 670° ging dies langsam zurück; die Teere wurden dabei spezifisch immer schwerer und ihre Viskosität stieg an. Das Gasausbringen erhöhte sich naturgemäß mit der Schweltemperatur und erreichte bei 700° seinen Höchstwert von 104 Nm³/t eingesetzte Kohle.

Schwelt man mit tieferen Temperaturen als 600° bei der gleichen Garungszeit von 5 Stunden, so sinkt das Teerausbringen stark ab. Allerdings sind die Teere ölreicher und spezifisch leichter.

00612 556



Abbild. 5. Teerausbringen bei verschiedener Schweltemperatur und gleicher Garungszeit.

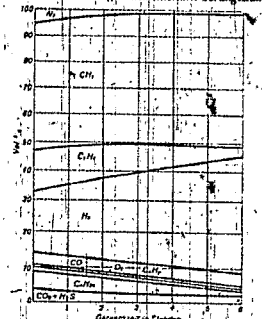


Abbild. 6. Gasentwicklung in den einzelnen Garungsstunden.

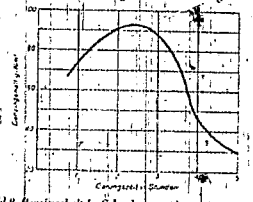
Abbildung 5 gibt das Teerausbringen ein und derselben Kohle bei Schweltemperaturen von 500 bis 700° wieder, die spezifischen Gewichte der Teere bei 20° steigen dabei von 0,997 bis auf 1,072. Man ersieht daraus, daß die Temperatur von 600° bei der Schwelung für das Teerausbringen außerordentlich günstig ist.

Es sei noch ein Blick auf das Schwelgas und seine Zusammensetzung geworfen. Wie aus Abbildung 6 ersichtlich ist, setzt die Hauptgasentwickelung zwischen der 2. und 3. Garungsstunde ein, etwa parallel laufend mit der Teerentwickelung, um dann immer mehr nachzulassen. Die Zusammensetzung des Schwelgases in den einzelnen Garungsstunden ist sehr verschieden. Während sein Methangehalt die ganze Zeit über ziemlich konstant bleibt, steigt der Wasserstoffgehalt gegen Ende der Schwelung deutlich an, indessen der Gehalt an Äthan stetig absinkt. Auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe nehmen während des Schwelvorganges allmählich ab. In Abbildung 7 sind diese Verhältnisse graphisch wiedergegeben.

Abschließend sei noch in Abbildung 8 der Benzingehalt des Gases im Verlauf der Schwelung dargestellt. Auch er erreicht am Ende der 2. und 3. Garungsstunde seinen Höchststand, um dann stark zu fallen. Die spezifischen Gewichte stiegen dabei von 0,683 auf 0,743 bei 20° an.



Abbild. 7. Schwelgaszusammensetzung.
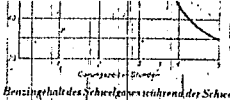


Abbild. 8. Benzingehalt des Schwelgases während der Schwelung.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Laboratoriumsschwelapparatur geschildert, die es durch ihre Größenmaße und Veränderung in der Betriebsweise gestattet, sowohl über die Qualität des anfallenden Schwelkokses als auch über die Beschaffenheit der Nebenerzeugnisse einwandfrei auszusagen und ihre Ergebnisse auf den Betrieb zu übertragen. In kürzester Zeit und exaktester Weise sind dadurch für den Betrieb Voraussagungen über die Schweleignung einer Kohle möglich. Die Apparatur lehnt sich streng an den Schwelofen für Steinkohlenschwelung, Bauart Krupp-Lurgi, an. Die Durchführung und Auswertung von Laboratoriumsschwelversuchen wurde eingehend beschrieben und einige Beispiele angeführt. Die Schweltemperaturen betrugen durchweg 600° und die Garungszeit 5 Stunden. An Hand von Kurven wurden die Temperaturvorgänge im Kohlekoksofen, die Gasentwicklung, Gaszusammensetzung und der Benzingehalt des Gases in den einzelnen Garungsstunden nachgewiesen, ferner das Teerausbringen derselben Kohle bei verschiedenen Schweltemperaturen, aber gleicher Garungszeit gezeigt.

Nachdruck nur mit vorheriger Genehmigung des Herausgebers gestattet.
Zuschriften sind zu richten an: Technische Mitteilungen Krupp, Essen, Kruppstraße 50.
Druck: Graphische Anstalt der Fried. Krupp Aktiengesellschaft, Essen.
Printed in Germany.

sind dadurch für den Betrieb Voraussagungen über die Schweleignung einer Kohle möglich. Die Apparatur lehnt sich streng an den Schwelofen für Steinkohlenschwelung, Bauart Krupp-Lurgi, an. Die Durchführung und Auswertung von Laboratoriumsschwelversuchen wurde eingehend beschrieben und einige Beispiele angeführt. Die Schweltemperaturen betrugen durchweg 600 und die Garungszeit 5 Stunden. An Hand von Kurven wurden die Temperaturvorgänge im Kohlekokskuchen, die Gasentwicklung, Gaszusammensetzung und der Benzingehalt des Gases in



Abbild. 8. Benzingehalt des Schwelgases während der Schwelung...

den einzelnen Gasfangstunden nachgewiesen, ferner das Teerausbringen derselben Kohle bei verschiedenen Schweltemperaturen, aber gleicher Garungszeit gezeigt.

Nachdruck nur mit vorheriger Genehmigung des Herausgebers gestattet. —
Zuschriften sind zu richten an: Technische Mitteilungen Krupp, Essen, Kruppstraße 50.
Druck: Graphische Anstalt der Fried. Krupp Aktiengesellschaft, Essen.
Printed in Germany

TIELE PAGE

h. Die bisherigen Arbeiten der Vereinigung für Steinkohlenschwelung (V.f.S.) von Dir. Dr. H. Weittenhiller, Dortmund.
The previous work of the "Vereinigung für Steinkohlenschwelung" (V.f.S.) by Dir. Dr. H. Weittenhiller, Dortmund.

Pages Nos. 613 - 622

00613

Sonderabdruck aus Nr. 35, Jahrgang 1939 der Berg- und Hüttenmännischen Zeitschrift Glückauf.

Die bisherigen Arbeiten der Vereinigung für Steinkohlenschwelung (V.f.S.)

Von Direktor Dr. H. Weittenhiller, Dortmund.

Im Jahre 1935 ist von der Mehrzahl der dem Rheinisch-Westfälischen Kohlen-Syndikat angeschlossenen [illegible] inzwischen [illegible]

Sonderabdruck aus Nr. 35, Jahrgang 1939 der Berg- und Hüttenmännischen Zeitschrift »Glückauf«

Die bisherigen Arbeiten der Vereinigung für Steinkohlenschwelung (V. f. S.)*.

Von Direktor Dr. H. Weittenhiller, Dortmund.

Im Jahre 1935 ist von der Mehrzahl der dem Rheinisch-Westfälischen Kohlen-Syndikat angeschlossenen Zechen die Vereinigung für Steinkohlenschwelung (V. f. S.) gegründet worden mit der Aufgabe, alle Möglichkeiten zur Förderung der Steinkohlenschwelung, im besondern bei Verwendung von Ruhrkohle, zu ergründen. Auf diesem Gebiet ist bekanntlich schon seit Jahrzehnten von den verschiedensten Seiten mit großen Opfern an Zeit und Geld im In- und Auslande gearbeitet worden, ohne daß ein greifbarer Erfolg erzielt werden konnte.

Da nun einerseits im Hinblick auf die Olversorgung unseres Vaterlandes alles versucht werden muß, die Schwelung der Steinkohle wirtschaftlich zu gestalten, anderseits diese Aufgabe, wie sich in den vergangenen Jahren gezeigt hat, große Mittel und Kräfte verlangt, haben sich die Ruhrzechen entschlossen, die erforderlichen Untersuchungen in Gemeinschaftsarbeit durchzuführen. Dieses Vorgehen birgt noch den in der heutigen Zeit besonders hoch zu veranschlagenden Vorteil in sich, daß eine Kräftezersplitterung vermieden wird.

Nach Bekanntwerden der Gründung der V. f. S. gingen dieser von allen Seiten so zahlreiche Vorschläge und Angebote von Verfahren zu, daß die Vereinigung zunächst voll und ganz damit beschäftigt war, diese Verfahren zu prüfen und zu sichten. Aus der Prüfung schälten sich deutlich erkennbar drei verschiedene Arten von Verfahren heraus. Bei der ersten Arbeitsweise setzt man Feinkohlen ein und erhält einen stückigen, ungeformten Koks; das sind die Heizflächenverfahren, wie sie von der Brennstofftechnik, der Holcobami und der Krupp-Lurgi-Gesellschaft entwickelt worden sind. Die zweite Art der Verfahren wendet auch Feinkohlen an, erzeugt jedoch geformten Koks. Hierher gehören das Berg- und das Hinselmann-Verfahren. Die dritte Verfahrensart ist die Spülgasschwelung, bei der stückige bzw. brikettierte Kohlen mit Spülgas geschwelt werden und der Koks in der Form der eingesetzten Kohle anfällt. Dazu gehören das Kollergas- und das Lurgi-Spülgasverfahren. Weber setzt zur Erleichterung der Brikettierung den Kohlen Ton- und Sulfitablaugen zu. Auch Delkeskamp hat vor allem hinsichtlich der Brikettierung sehr bemerkenswerte Vorschläge gemacht.

Auf eine praktische Prüfung des Krupp-Lurgi-Verfahrens konnte die V. f. S. verzichten, da einerseits schon einige Anlagen in technischem Maßstabe in Betrieb standen und da hier anderseits in erster Linie die Frage der Haltbarkeit der schmiedeeisernen Zellenöfen zu klären galt, die sich nicht in einer Versuchsanlage, sondern nur im Dauerbetrieb prüfen ließ. In Verfolg dieser Überlegungen erschien auch eine Prüfung des B. T.-Verfahrens zunächst als überflüssig, da sich der B. T.-Ofen vom Krupp-Ofen im wesentlichen nur dadurch unterscheidet, daß die Zellenwände beweglich sind. Bei etwaigen Verwerfungen der Wände ist das Entleeren des Ofens also leichter zu bewerkstelligen. Außerdem ermöglichen die beweglichen Wände die Verwendung planparalleler Kammern. Dadurch wird das Verfahren aber zweifellos verwickelter als das vom Krupp-Lurgi, ohne daß damit wesentliche Vorteile verbunden sind, solange nicht feststeht, daß die Zellen des Krupp-Lurgi-Ofens nicht eben bleiben.

* Vortrag, gehalten auf der 8. Technischen Tagung des Vereins für die bergbaulichen Interessen im Essen am 10. Juni 1939.

Inzwischen blickt nun das Krupp-Lurgi-Verfahren auf eine längere Betriebszeit in mehreren Großanlagen zurück. Die Ergebnisse sind sehr befriedigend. Das Verfahren kann nach Ansicht der V. f. S. als betriebsreif bezeichnet werden.

Das Holcobami-Verfahren ist ebenfalls seitens der V. f. S. praktisch geprüft worden. Das Ergebnis läßt sich dahin zusammenfassen, daß das Verfahren nur mit gutbackenden Kohlen, also Fettkohlen, durchgeführt werden kann. Da diese aber mit Rücksicht auf den Hüttenkoksbedarf für die Schwelung nicht zur Verfügung stehen, müßte das Verfahren ausscheiden.

Eine sehr bemerkenswerte Verfahrensgruppe sind das Delkeskamp-, das Kollergas-, das Lurgi- und das Weber-Verfahren, die Nußkohlen oder Briketts im Spülgasstrom verschwelen. Beim Weber-Verfahren wird die Brikettierung der Kohle, wie schon erwähnt, unter Zusatz von Ton- und Sulfitablaugen vorgenommen. Abgesehen von der Erhöhung des Aschengehaltes durch den Tonzusatz, ergibt sich bei der Schwelung ein Teer, der einen außerordentlich unangenehmen Geruch aufweist. Die auf diese Weise gepreßten Briketts werden nach dem Lurgi-Spülgas-Verfahren geschwelt. Da das Weber-Verfahren noch den Nachteil hat, daß ein betriebsfremder, durch Frachten außerordentlich verteuerter Stoff benötigt wird, hat die V. f. S. dieses Verfahren nicht weiter geprüft, sondern sich dafür zunächst um so eingehender mit dem Kollergas-Verfahren beschäftigt.

Die Kollergas-Gesellschaft besitzt auf dem Gelände der ehemaligen Deutschen Werke in Spandau eine Versuchsanlage. Der Kollergas-Ofen besteht aus einem eisernen, zylindrischen Schwelschacht, der feuerfest ausgemauert ist. In diesen Schwelschacht wird von oben die zu schwelende Kohle eingefüllt (Abb. 1). Unten am Ofen befindet sich eine ununterbrochen arbeitende Austragvorrichtung. Auf diese Weise rutscht das Schwelgut gleichmäßig durch den Schwelschacht hindurch. Die Aufheizung des Spülgases erfolgt mit Hilfe eines Rekuperators, der auf dem Bilde nicht wiedergegeben ist. Die zur Beheizung des Rekuperators notwendige Wärme wird durch Verbrennen von Generatorgas erzeugt. Auf dem Bilde ist der hierfür vorgesehene Generator mit a bezeichnet. Das Generatorgas wird in einem Wascher vom Staub befreit und anschließend in einer Brennkammer verbrannt. Die heißen Rauchgase dienen zur Beheizung des Rekuperators. Die entstehenden Schwelgase werden von dem Tiefenwäscher b abgesaugt. Darin ist ein Stoßabscheider enthalten, in dem sich eine geringe Menge Pechteer absetzt und gleichzeitig der größte Teil des Staubes mit

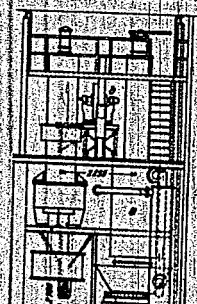


Abb. 1. Schwelofen der Kollergas-Gesellschaft.

Spülgas geschwelt werden und der Koks in der Form der eingesetzten Kohle anfällt. Dazu gehören das Kollergas- und das Lurgi-Spülgasverfahren. Weiter setzt zur Erleichterung der Brikettierung den Kohlen Ton- und Sulfitablauge zu. Auch Delkeskamp hat vor allem hinsichtlich der Brikettierung sehr bemerkenswerte Vorschläge gemacht.

Auf eine praktische Prüfung des Krupp-Lurgi-Verfahrens konnte die V. f. S. verzichten, da einerseits schon einige Anlagen in technischem Maßstabe in Betrieb standen und es hier anderseits in erster Linie die Frage der Haltbarkeit der schmiedeeisernen Zellenöfen zu klären galt, die sich nicht in einer Versuchsanlage, sondern nur im Dauerbetrieb prüfen ließ. In Verfolg dieser Überlegungen erschien auch eine Prüfung des B. T.-Verfahrens zunächst als überflüssig, da sich der B. T.-Ofen vom Krupp-Ofen im wesentlichen nur dadurch unterscheidet, daß die Zellenwände beweglich sind. Bei etwaigen Verwerfungen der Wände ist das Entleeren des Ofens also leichter zu bewerkstelligen. Außerdem ermöglichen die beweglichen Wände die Verwendung planparalleler Kammern. Dadurch wird das Verfahren aber zweifellos verteuert als das von Krupp-Lurgi, ohne daß damit wesentliche Vorteile verbunden sind, solange nicht feststeht, daß die Zellen des Krupp-Lurgi-Ofens nicht oben bleiben.

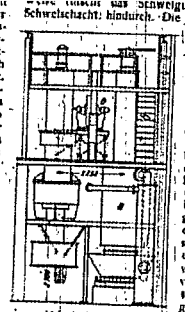


Abb. 1. Schwelofen der Kollergas-Gesellschaft.

Schwelgut gleichmäßig durch den Schwelschacht hindurch. Die Aufheizung des Spülgases erfolgt mit Hilfe eines Rekuperators, der auf dem Bilde nicht wiedergegeben ist. Die zur Beheizung des Rekuperators notwendige Wärme wird durch Verbrennen von Generatorgas erzeugt. Auf dem Bilde ist der hierfür vorgesehene Generator mit *a* bezeichnet. Das Generatorgas wird in einem Wascher vom Staub befreit und anschließend in einer Brennkammer verbrannt. Die heißen Rauchgase dienen zur Beheizung des Rekuperators. Die entstehenden Schwelgase werden von dem Thrisswascher *b* abgesaugt. Davor ist ein Stoßabscheider geschaltet, in dem sich eine geringe Menge Dichter abscheidet, sind gleichzeitig der größte Teil des Staubes mit

---

U00614 537

abgeschieden wird. Im übrigen erfolgt die Entteerung durch Berieselung des Theissenwaschers und weitere Kühlung des Gases in einem Wasserkühler. Ein Teilstrom des Schwelgases dient als Spülgas und geht zu diesem Zweck in den Rekuperator; ein anderer Teil tritt in die Koksaustrag-Vorrichtung ein, kühlt den austragenden Koks und gelangt von dort ebenfalls in den Schwelzylinder. Der Überschuß an Schwelgas steht für andere Zwecke zur Verfügung oder kann zur Beheizung des Rekuperators herangezogen werden.

Die Kollergas-Gesellschaft hatte sehr günstige Ergebnisse mit italienischen und spanischen Steinkohlenbriketts, die mit einem Pechzusatz von 3% hergestellt waren, ferner mit Briketts aus deutschen Braunkohlen und Torf erzielt. Sie wollte daher auch Ruhrfeinkohlen nach Trocknung und Mahlung mit geringem Pechzusatz zu Eierbriketts pressen und diese im Spülgasofen schwelen. Trotz verschiedener Versuche gelang es zunächst nicht, zu befriedigenden Ergebnissen zu gelangen.

Da kein Grund für die Annahme bestand, daß die anderen Spülgasverfahren besser arbeiten würden, kamen damals für den Bau einer Versuchsschwelanlage nur noch die Verfahren von Berg und Hinselmann in Frage. Für diese Ansicht waren außerdem noch folgende Gründe bestimmend. Zunächst hatten eingehende Betrachtungen über die Kohlenlage gezeigt, daß Kokskohlen für die Schwelung mit Rücksicht auf den großen Hüttenkoksbedarf nicht eingesetzt werden dürfen. Demnach mußten alle Verfahren, die auf Kokskohlen angewiesen sind, aus dem Kreis der von der V. f. S. anzustellenden Versuche ausscheiden. Außerdem mußten Verfahren entwickelt werden, die wirtschaftlicher arbeiten als die bisher bekannten, wenn man große Mengen Schwelkoks unterbringen wollte.

Das Berg- und das Hinselmann-Verfahren schienen nun Vorteile in der angedeuteten Richtung zu bieten. Sie unterscheiden sich nämlich insofern grundsätzlich von den beiden zuerst behandelten, als geformte Schwelkoks ähnlich den Eier- oder Braunkohlenbriketts hergestellt werden. Die V. f. S. versprach sich dadurch einmal eine Erleichterung des Absatzes dieser Erzeugnisse, ferner haben die Verfahren den Vorzug, daß praktisch kein Grus anfällt, während man bei der Erzeugung nicht geformten Schwelkokses wohl mit 15% Grus rechnen muß. Dieser darf als solcher unter keinen Umständen verkauft werden, da sonst der Durchschnittserlös zu sehr sinkt. Der Grus müßte also aufbereitet und der Kohle wieder zugesetzt werden. Die Aufbereitung ist aber umständlich und kostspielig. Ferner verlangt die Beimischung des Grases zur Kohle eine größere Ofenzahl. Da außerdem die Verfahren, die geformte Briketts herstellen, keine Separation und Löschstelle benötigen, stellt sich das Anlagekapital erheblich niedriger. Während man bei einer Großanlage, die 100000 t Koks jährlich erzeugt, beim Krupp-Lurgi- und B. T.-Verfahren mit mindestens 25 ℳ Anlagekapital je t Jahr rechnen muß, müßte man nach unseren Berechnungen bei Berg und Hinselmann mit etwa 15 ℳ je t/Jahr auskommen, so daß der restlosen Genuß des niedrigen Kapitalaufwandes, würde man allerdings nur beim Hinselmann-Ofen kommen, da der Berg-Ofen sehr viel Handarbeit erfordert. Es darf zwar angenommen werden, daß sich seine Beschickung und Entleerung auf die Dauer, vor allem bei Großanlagen, mechanisch durchführen lassen. Dann wird das Anlagekapital aber wohl auf die Höhe der beiden erstgenannten Verfahren hinaufschnellen, wobei immer noch der Vorteil des geformten Brennstoffes verbleibt.

Besonders reizvoll erschien das Berg-Verfahren, weil Vorversuche in Köln gezeigt hatten, daß es in der Lage ist, schlechtbackende Kohle, wie z. B. der Zeche Leopold, mit Hilfe der eisernen Formen in festen Koks überzuführen. Es wurde eingangs schon darauf hingewiesen, daß die Kohlenlage unseren Arbeiten die Schwelung von nicht backenden Kohlen als Ziel gesetzt hat. Aus diesen Gründen beschloß daher die V. f. S., sich zunächst nur mit den Verfahren von Hellmann und Berg zu befassen. Der Firma Berg & Co. in Köln-Kalk wurde der Bau eines Ofens mit 5 Retorten für eine Leistung von 5 t täglich übertragen. Gleichzeitig erhielt die Firma Hinselmann & Co. in Essen den Auftrag, einen dreieckigen Versuchsofen für rd. 15 t Tagesdurchsatz (Abb. 2) nach den Vorschlägen von Hellmann auf der Kokerei Kaiserstuhl der Hoesch Aktiengesellschaft zu errichten. Hierzu war eine vollständige Trocken- und Mahlanlage sowie die zugehörige Kondensation zu bauen. Die genannten zusätzlichen Anlagen wurden so bemessen, daß der in Auftrag gegebene Versuchsofen nach dem Berg-Verfahren gleich mit angeschlossen werden konnte.

Der Hellmann-Ofen wird aus 3 übereinanderliegenden Abteilungen gebildet. Diese bestehen aus 6 waagrecht nebeneinander angeordneten Zwillingsheizzügen, die jeweils mit eisernen Platten abgedeckt sind. Der Raum über den Heizzügen ist in der Längsrichtung in zwei parallelliegende Bahnen geteilt, auf denen je 3 Schwelrahmen eingesetzt sind; er dient als Schwelraum. Die Rahmen werden nun mit Hilfe einer Druckvorrichtung auf den von Deckplatten gebildeten Bahnen im Schwelraum karussellartig verschoben, d. h. jeder dieser Schwelrahmen durchläuft zunächst eine Bahn und hierauf nach seitlicher Verschiebung die zweite Bahn in entgegengesetzter Richtung. Nach erneuter seitlicher Verschiebung gelangen die Rahmen wieder auf die erste Bahn zurück.



Abb. 2. Schwelofen der Firma Hinselmann & Co.

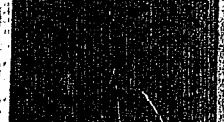
Hellmann hat versucht, die Füllung und Entleerung der Schwelrahmen in den Ofen selbst hinein zu verlegen. Zu diesem Zwecke ist in der Mitte der einen Bahn eine Entleerungs- und Füllvorrichtung eingebaut. Ober- bzw. unterhalb dieser beiden Vorrichtungen sind keine Heizzüge und Deckplatten angeordnet. Die Rahmen werden hier nur seitlich auf einer Gleitschiene geführt. Hierdurch entstehen an diesen Stellen zwei durch alle Abteilungen hindurchgehende Schächte. Der eine Schacht enthält die Entleerungsvorrichtung. Da keine Deckplatte vorhanden ist, fallen die Koksformlinge, wenn der Rahmen auf seiner Wanderung hier anlangt, über eine darunter angeordnete bewegliche Rutsche in einen Zellenradaustrag und von dort in eine Becherwerksgrube. Hier treffen sie mit der nassen Feinkohle, die sich auf dem Wege zur Schwelung befindet, zusammen. Die fühlbare Wärme des Kokses wird auf diese Art zur Vortrocknung der Kohle herangezogen.

Es gelang auch nach verschiedenen Abänderungen nicht, den Hellmann-Ofen in Betrieb zu setzen. Die Anordnung des Füll-

---

U00615 538

schachten in der Mitte des Ofens führte dazu, daß die Kohlen bereits im Füllschacht zu schwelen begannen und die Schwelrahmen infolgedessen zusammenbackten. Auf Grund der mit der Versuchsanlage auf der Zeche Kaiserstuhl gemachten Erfahrungen hat die Firma Didier-Kogag-Ofenbau und Gaswerke in Breslau einen weiteren Versuchsofen errichtet, der nach Angabe der Firma nunmehr zufriedenstellend arbeiten soll.



gemauerten Deckel verschlossen. Die Ableitung des Schwelgases erfolgt durch einen im oberen Teil angegossenen Stutzen, der mit der seitlich am Ofen angebrachten Vorlage verbunden ist. Zur Beheizung des Berg-Ofens dient eine Umwälz-Feuerung. Die Retorten kommen also nicht mit der Flamme, sondern nur mit heißen Rauchgasen in Berührung. Die Einzelheiten sind aus den Abb. 3–9 ersichtlich.

Nach Ablauf der Garungszeit wird der Retortendeckel abgehoben, das jeweils abgeschwelte Einsatzgestell durch den Demag-Zug aus der Retorte herausgehoben und auf den Kühlfeld abgestellt und ein mit frischer Kohle gefülltes Gestell eingesetzt. Nach etwa vierstündigem Abkühlzeit kann das Gestell ausgepackt werden, wobei man Formkasten für Formkasten auf ein Gummiband entleert. Der Koks gelangt von dort auf ein Kastenband und weiter zum Kokserfassdachbunker. Im gleichen Arbeitsgang wird das Gestell mit gefüllten Formkasten beschickt.

An den Retorten selbst sind irgendwelche Material-

00615 538

schachten in der Mitte des Ofens führte dazu, daß die Kohlen bereits im Füllschacht zu schwelen begannen und die Schwelrahmen infolgedessen zusammenbackten. Auf Grund der mit der Versuchsanlage auf der Zeche Kaiserstuhl gemachten Erfahrungen hat die Firma Didier-Kogag-Hinselmann auf dem Gaswerk in Breslau einen weiteren Ofen errichtet, der nach Angabe der Firma zufriedenstellend arbeiten soll.

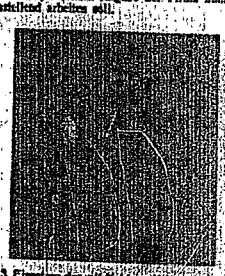


Abb. 3. Einsetzen der mit Kohle gefüllten Formkästen in das Einsatzgestell (Berg-Ofen).

Die Schwelung von der Firma Berg & Co. auf der Kokerei Kaiserstuhl der Hoesch Aktiengesellschaft errichtete Anlage nach dem Berg-Verfahren arbeitete wie folgt. Die zu schwelende Kohle wurde entweder so, wie sie von der Wäsche kam, oder angetrocknet und gemahlen in rechteckige Formkästen eingefüllt, und zwar 1. Größe II mit 18 Formen und den Abmessungen 170×80×80 mm, 2. Größe III mit 20 Formen und den Abmessungen 140×80×80 mm. Je 40 dieser Kästen wurden paarweise in einen Einsatzgestell übereinander gestapelt, das dann mit Hilfe eines Demag-Zuges in die eigentlichen Schwelretorten eingesetzt wurde. Die 5 Schwelretorten haben die Abmessungen 1000×280×2055 mm mit 20 mm Wandstärke und sind in einem Stück aus Sondergut hergestellt. Sie werden oben durch eines mit feuerfesten Steinen ausgemauertes Deckel verschlossen. Die Ableitung des Schwelgases erfolgt durch einen im oberen Teil angegossenen Stutzen, der mit der seitlich am Ofen angebrachten Vorlage verbunden ist. Zur Beheizung des Berg-Ofens dient eine Umwälz-Feuerung. Die Retorten kommen also nicht mit der Flamme, sondern nur mit heißen Rauchgasen in Berührung. Die Einzelheiten sind aus den Abb. 3–5 ersichtlich.



Abb. 4. Einsetzen der in dem Einsatzgestell übereinandergestapelten Formkästen in die Schwelretorte.

Nach Ablauf der Garungszeit wird der Retortendeckel abgehoben, das jeweils abgeschwelte Einsatzgestell durch den Demag-Zug aus der Retorte herausgehoben und auf dem Kühlfeld abgestellt und ein mit frischer Kohle gefülltes Gestell eingesetzt. Nach etwa vierstündiger Abkühlzeit kann das Gestell ausgepackt werden, wobei man Formkasten für Formkasten auf ein Gummiband entleert. Der Koks gelangt von dort auf ein Kastenband und weiter zum Kokverladebunker. Im gleichen Arbeitsgang wird das Gestell mit gefüllten Formkästen beschickt.

An den Retorten selbst sind irgendwelche Materialfehler nicht aufgetreten. Eine auffällige Erscheinung war, daß beim Entleeren der Retorten sowohl an den leeren Retorten als auch an den Einsatzgestellen erhebliche Mengen SO_2-Dämpfe auftraten. Es konnte nicht einwandfrei geklärt werden, woher diese Dämpfe kommen. Vermutlich bildet sich während der Schwelung Schwefeleisen, das dann durch die Luft oxydiert wird.

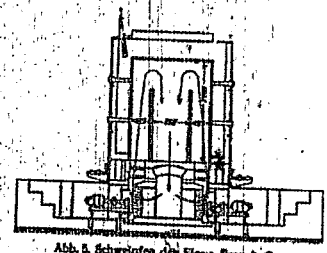


Abb. 5. Schwelofen der Firma Berg & Co.

Der verwandte Nadelrekuperator hat sich bewährt und arbeitet mit einem sehr guten Wirkungsgrad. Bei der Unterfeuerung mit ungereinigtem Koksgas zeigten sich am Eintritt des Rekuperators mit der Zeit Ablagerungen, die aber ohne weiteren entfernt werden konnten. Ähnliche Ablagerungen stellte man auch im Abgasventilator fest; sie bestehen zu einem großen Teil aus Eisenoxyd, das sich durch Einwirkung der schwefeldioxydhaltigen Gase auf die Eisenteile des Ofens bildet. Diese Erscheinung kann unter Umständen zur Zerstörung der Retorten führen. Es würde sich also beim Betrieb einer Großanlage empfehlen, die Beheizung mit gereinigtem Koksofen- bzw. Gichtgas vorzunehmen. Leider verbiegen die Schwelkästen schon nach kurzer Zeit ihre Form, was natürlich eine erhebliche Erschwerung der arbeitsparenden Mechanisierung bedeutet. Es stellte sich heraus, daß diese Verformung auf unrichtige Anordnung der Schweißstellen zurückzuführen war. Eine erhebliche Verbesserung der Formbeständigkeit konnte durch Verschweißen der Kästen an den Kreuzpunkten erreicht werden.

Folgende Kohlen gelangten zur Schwelung: 1. Kaiserstuhl-I-Kohle (Fl. Best. 29,7 %). 2. Fürst-Leopold-Kohle (Fl. Best. 37,1 %), 3. eine Mischung Kaiserstuhl-I- und Fürst-Leopold-Kohle im Verhältnis 40:60 (Fl. Best. 32,0 %). Der aus Kaiserstuhl-I-Kohle hergestellte Koks war sehr fest. Sowohl feuchte, ungemahlene als auch gemahlene und getrocknete Kohle ergaben einen einwandfreien Koks.

00616 539

Bei der Schwelung selbst traten jedoch Schwierigkeiten durch das starke Blähen auf. Der Blähdruck war am stärksten bei Einsatz von feuchter, ungemahlener Kohle. Reine Leopold-Kohle, ungemahlen und feucht eingesetzt, lieferte keinen genügend festen Koks. Immerhin war die Koksbeschaffenheit unter Berücksichtigung der schlechten Backfähigkeit der Leopold-Kohle noch überraschend gut. Dies ist einmal auf die rasche Erhitzung der Kohle infolge der guten Wärmeleitfähigkeit des Eisens zurückzuführen. Außerdem spielt natürlich der auf der Kohle lastende Druck eine erhebliche Rolle. Die Koksbeschaffenheit konnte durch vorheriges Trocknen, Mahlen und starkes Verdichten weiter erheblich verbessert werden.

Die Mischung 40:60 Kaiserstuhl-I- und Fürst-Leopold-Kohle ergab einen festen Koks.

Tafel 2. Ergebnis der Aufarbeitung des Schwelteeres bei der Teerverwertung (Einsatz 11 t).

Bei der Vakuumdestillation erhaltene Produkte:	%
Wasser	2,5
Leichtöl	8,2
Karbolöl	10,1
Dieselöl	38,7
Pech E. P. 70°	40,0
Verl.	0,5
	100,0

Leichtölfraktion	Karbolölfraktion	Dieselölfraktion



Abb. 6. Einsetzen der in dem Einsatzgestell übereinandergestapelten Formkästen in die Schweleretorte.

Die verwendete Nachtemperatur hat sich bewährt und arbeitet mit einem sehr guten Wirkungsgrad. Bei der Unterfeuerung mit ungereinigtem Kokasgas zeigten sich am Eintritt des Reinperators mit der Zeit Ablagerungen, die aber ohne weiteres entfernt werden konnten. Ähnliche Ablagerungen stellte man auch im Abgasventilator fest; sie bestehen zu einem großen Teil aus Eisensulfit, das sich durch Einwirkung der schwefeldioxydhaltigen Gase auf die Eisenteile des Ofens bildet. Diese Erscheinung kann unter Umständen zur Zerstörung der Retorten führen. Es würde sich also beim Betrieb einer Großanlage empfehlen, die Beheizung mit gereinigtem Kokasofen- bzw. Ofengas vorzunehmen. Leider verlieren die Schweißkasten schon nach kurzer Zeit ihre Form, was natürlich eine erhebliche Erschwerung der antreibenden Mechanisierung bedeutet. Es stellte sich heraus, daß diese Verformung auf unrichtige Anordnung der Schweißstellen zurückzuführen war. Eine erhebliche Verbesserung der Formbeständigkeit konnte durch Verschweißen der Kästen an den Kreuzpunkten erreicht werden.

Folgende Kohlen gelangten zur Schwelung: 1. Kaiserstuhl-I-Kohle (Fl. Best. 29,7 %). 2. Fürst-Leopold-Kohle (Fl. Best. 37,1 %). 3. eine Mischung Kaiserstuhl-I- und Fürst-Leopold-Kohle im Verhältnis 40:60 (Fl. Best. 32,0 %). Der aus Kaiserstuhl-I-Kohle hergestellte Koks war sehr fest. Sowohl feuchte, ungemahlene als auch gemahlene und getrocknete Kohle ergaben einen einwandfreien Koks.

Bei der Schwelung selbst traten jedoch Schwierigkeiten durch das starke Blähen auf. Der Blähdruck war am stärksten bei Einsatz von feuchter, ungemahlener Kohle.

Reine Leopold-Kohle, ungemahlen und feucht eingesetzt, lieferte keinen genügend festen Koks. Immerhin war die Koksbeschaffenheit unter Berücksichtigung der schlechten Backfähigkeit der Leopold-Kohle noch überraschend gut. Dies ist einmal auf die rasche Erhitzung der Kohle infolge der guten Wärmeleitfähigkeit des Eisens zurückzuführen. Außerdem spielt natürlich der auf der Kohle lastende Druck eine erhebliche Rolle. Die Koksbeschaffenheit konnte durch vorheriges Trocknen, Mahlen und starkes Verdichten weiter erheblich verbessert werden.

Die Mischung 40:60 Kaiserstühl-I- und Fürst-Leopold-Kohle ergab einen einwandfreien Koks, wie aus der Zahlentafel 1 hervorgeht.

Zahlentafel 1. Eigenschaften des Schwelkokses.

Aschengehalt	% 7,6	Stapelgewicht:	
Fl. Bestandteile	% 10,0	Größe II	0,533
Schwefel	% 1,0	Größe III	0,548
Ob. Heizwert	kcal 7454		
Zündpunkt nach Meider	°C 320	Schüttgewicht:	
Festigkeit in der Micum-Trommel:		Größe II	0,364
Größe II	70–75	Größe III	0,363
Größe III	80–83		

Zunächst ist die hohe Trommelfestigkeit von 70–75 und 80–83 bemerkenswert. Somit wäre hier die Forderung, festen Schwelkoks aus Kohlen, die zur Verkokung nicht oder nur bedingt geeignet sind, zu erzeugen, erfüllt. Unangenehm ist das niedrige Schüttgewicht von 0,364 und 0,363, was sich besonders bei der Verladung bemerkbar macht. Im 15-t-Wagen können selbst bei Anbringung von Aufsatzbrettern nur 11 t verladen werden.

Um die Verwendungsmöglichkeiten des Berg-Kokses zu prüfen, hat u. a. die Wärmetechnische Abteilung des Kohlen-Syndikats Versuche in Dampfbäckereien und im Generatorbetrieb des Stahlwerkes Harkort-Eicken, Hagen, durchgeführt. Nach Angabe der genannten Abteilung befriedigt der Koks bei Verwendung in Dampfbacköfen in jeder Richtung. Bei dem Versuch auf dem Stahlwerk Harkort-Eickep ergab sich, daß der Schwelkoks ein außerordentlich günstiger Brennstoff für den Generatorbetrieb ist. Technische Schwierigkeiten traten dabei in keiner Weise auf. Das erzeugte Gas hatte etwa den gleichen Heizwert wie das aus Braunkohlenbriketts und brannte in den verschiedenen großen Glühöfen mit langer Flamme, so daß diese gleichmäßig gut warm waren. Bei einem kleineren Muffelofen mußte das Gas sogar stark gedrosselt werden, da die lange Flamme bis in den Abhitzekanal hineinschlug. Ein weiterer Vorteil liegt aber noch darin, daß das Gas nahezu teerfrei ist. Es werden daher die lästigen Verstopfungen und Verschmierungen, wie sie bei Generatorgas aus Braunkohlen auftreten, vermieden und erhebliche Ersparnisse an Anlage- und Reinigungskosten für die Kondensationsanlage und Gasleitungen erzielt. Ferner ist der Verbrauch an Schwelkoks gegenüber Braunkohlenbriketts viel niedriger, so daß unter Berücksichtigung des Minderverbrauchs und der sich in diesem Falle ergebenden Frachtersparnis im Vergleich zu Braunkohlebriketts ein Erlös von ungefähr 25 ℳ erzielt werden könnte.

Zu Hausbrandzwecken läßt sich der Berg-Koks selbst in der Größe III schlecht verwenden. Die Herstellung von kleineren Formgrößen bereitet Schwierigkeiten beim Entleeren der Kästen und ist außerdem noch teurer.

Der in der Anlage erzeugte Teer wurde der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich zur Aufarbeitung und Bewertung zugestellt. Bei der Vakuumdestillation im Großen ergaben sich die in der Zahlentafel 2 verzeichneten Erzeugnisse und Ausbeuten.

Zahlentafel 2. Ergebnis der Aufarbeitung des Schwelteeres bei der Teerverwertung (Einsatz 11 t).

Bei der Vakuumdestillation erhaltene Produkte:

	%
Wasser	2,5
Leichtöl	4,2
Karbolöl	10,1
Dieselöl	38,7
Pech E. P. 70°	40,0
Dest. Verl.	0,5
	100,0

Leichtölfraktion $d_{20} = 0{,}920$	%	Karbolölfraktion $d_{20} = 0{,}950$	%	Dieselölfraktion $d_{20} = 1{,}000$	%
Siedep. 109–127° = 10,0		Siedep. 168–230° = 65,0		Siedep. 236–300° = 80	
–150° = 40,0		–235° = 95,0		–307° = 90	
–225° = 50,0				–308° = 99	
Saure Öle	= 34,0	Saure Öle	= 85,0	Saure Öle	= 36
Reinphenole	= 6,1	Reinphenole	= 3,6		
Kresolgehalt	= 15,1	Kresolgehalt	= 27,6		
		Metakresol im Kresol	= 31,8		

Reinphenol- und Gesamtkresolgehalt im Leicht- und Karbolöl.

	%
Reinphenol	1,11
Gesamtkresol	5,04

Der Reinphenolgehalt ist sehr bemerkenswert, da er 2–3mal so groß ist wie im Kokereiteer. Der Kresolgehalt des Schwelteeres beträgt etwa das Fünffache desjenigen beim Kokereiteer. Leider ist der Pechgehalt mit 40 % noch sehr hoch und infolgedessen der Ölgehalt mit 57 % zu gering, was naturgemäß die Bewertung beeinflußt. Die Gesellschaft für Teerverwertung glaubt auf Grund dieser Ergebnisse für den Teer nur 6,50 ℳ/100 kg frei Destillation vergüten zu können. Der Vollständigkeit halber wird in der Zahlentafel 3 die Elementarzusammensetzung des Schwelteeres wiedergegeben.

Zahlentafel 3. Elementarzusammensetzung des entwässerten Schwelteeres.

	%
Asche	0,08
C	82,90
H	9,93 %
S	0,58
O + N	6,31
	100,00

Oberer Heizwert 8980 kcal, unterer Heizwert 8462 kcal. Gehalt an freiem Kohlenstoff 0,62 %.

Bemerkenswert ist der hohe Wasserstoffgehalt, der um 30 % höher liegt als im Hochtemperaturteer. Die Entwässerung des Teeres bis auf 2,5 % Wassergehalt nach 2tägigem Stehenlassen unter Erwärmung auf 70–80° ohne Schwierigkeiten.

Über den Benzin- und Gasanfall ist nichts besonderes zu berichten. In diesem Zusammenhang sei lediglich darauf hingewiesen, daß der Gesamtanfall an NH_3 bezogen auf trockene Kohle 0,074 % = 0,29 % $(NH_4)_2SO_4$ beträgt. Der Wert erscheint verhältnismäßig hoch. Es besteht die Möglichkeit, daß der Eiseneinsatz die Ammoniakbildung begünstigt.

In den Monaten April und Mai 1937 hat man die in der Zahlentafel 4 aufgeführten Betriebsergebnisse ermittelt.

Beachtenswert ist hier der hohe Gasgehalt der Ausgangskohle. Leider ist der Unterfeuerungsbedarf sehr hoch. Das erklärt sich aber ohne weiteres aus den großen Eisenmengen, die immer wieder erwärmt werden müssen.

Aus den bisherigen Ergebnissen der Versuchsanlage errechnen sich für eine Berg-Anlage mit Handbetrieb ohne Kapitaldienst überschläglich die in der Zahlentafel 5 angegebenen Koksgestehungskosten.

Zahlentafel 4. Betriebsergebnisse.

A. Eingesetzte Kohle: Mischung Kaiserstuhl I und Fürst Leopold 1:1		
Wassergehalt	%	4,55
Aschengehalt	%	6,37
Flüchtige Bestandteile	%	32,20
B. Ausbringen, bezogen auf trockene Kohle:		
Koks	%	79,40
Teer	%	7,40
Benzin (90 % Auswaschung gerechnet)	%	0,80
Gasmenge	cbm	0,21
Gasheizwert	kcal	4500
Gasgehalt	%	9,45
Unterfeuerungsbedarf	%	3,15
Gasüberschuß	%	6,30
Gasüberschuß	cbm	0,132
Gasüberschuß	kcal	594
Gasüberschuß	%	12,6
Gesamtausbeute	%	87,20

Luft vorgewärmt wird. Bei dieser Anordnung der Beheizung erfolgt somit eine unmittelbare Übertragung der fühlbaren Wärme der Rauchgase auf die eisernen Schweleinsätze. Die Garungszeit beträgt rd. 7–8 Stunden. In den Heizkammern beläuft sich die Temperatur am Ende der Garungszeit auf etwa 520°.

Zahlentafel 4. Betriebsergebnisse.

A. Eingesetzte Kohle: Mischung Kaiserstuhl I und Prinz Leopold 1:1		
Wassergehalt	%	4,55
Aschengehalt	%	0,37
Flüchtige Bestandteile	%	32,20
B. Ausbringen, bezogen auf trockene Kohle:		
Koks	%	70,40
Teer	%	7,40
Benzin (30 % Auswaschung gerechnet)	%	0,501
Gasöl	%	0,243
Gasentnahme	Nm³/t	69,90
Oberer Heizwert des Schwelgases	kcal	8105
C. Unterfeuerungsbedarf:		
je kg trockene Kohle	kcal	772

Zahlentafel 5. Schwelkoks-Gestehungskosten bei einer Berg-Anlage mit Handbetrieb, ohne Kapitaldienst.

	Preisgrundlage	Koks ℳ/t
Ausgaben:		
Kohle 1,41 t	14,35 ℳ/t	20,09
Strom verbrauch 112,5 kWh	0,021 ℳ/kWh	2,36
Dampfverbrauch 0,1 t	3,00 ℳ/t	0,30
Wasser 10 m³/t	0,07 ℳ/m³	0,70
Kühlanlage 270 m³/4300	1,17 Pf/Nm³	3,16
Waschöl 1,5 kg/t	70,00 ℳ/t	0,11
Instandhaltung u. Material	3 % vom Kapital	0,44
Löhne (0,71 Schicht)	8,50 ℳ/Schicht	6,21
Gehälter		0,25
	zus.	33,62
Einnahmen:		
Schwelteer 0,093 t	65,00 ℳ/t	6,05
Schwelgas 165 Nm³/4300	1,17 Pf/Nm³	1,93
Leichtöl 95 %ig 0,3 kg	200,00 ℳ/t	1,26
	zus.	9,24
Koksgestehungskosten ohne Kapitaldienst		24,38

Die Kokosgestehungskosten sind bei dieser Betriebsweise so außerordentlich hoch, daß nicht damit zu rechnen ist, daß das Verfahren in dieser Form wirtschaftlich gestaltet werden kann. Vor allen Dingen ist der Aufwand an Löhnen mit 6,21 ℳ/t Koks für einen Großbetrieb nicht tragbar.

Nach Beendigung der Versuche in dem auf der Zeche Kaiserstuhl aufgestellten Versuchsofen hat sich die Firma Berg & Co. dahin mit der Mechanisierung des Füll- und Entleerungsvorganges befaßt. Die auf diese Weise entstandenen Kompaktkoksen sind jedoch derartig verwachsen, daß man von einer Lösung des Problems in dieser Richtung noch nicht sprechen kann.

Später ist die Firma Berg & Co. dazu übergegangen, die Schwelung von Steinkohlen und Briketts durchzuführen, und hat zu diesem Zweck ihren Ofen grundsätzlich umgestaltet (Abb. 5). Er besteht nunmehr aus nebeneinanderliegenden, aus feuerfestem Material gefertigten Kammern, die oben offen sind. In jede dieser Heizkammern, die sich nach unten erweitern, werden mit Hilfe eines Traggestells 10 schwach konische Kohre, die mit insgesamt rund 4½ kg Feuerkeils beschickt sind, eingehängt. Durch einen Winkelring, der um das Traggestell herumläuft, erfolgt die Abteilung des Heizraumes nach oben hin. Nach Entfernung der Einsatzgestelle mit den Rohren wird die Retorte jeweils von oben mit einem ausgemauerten Deckstein verschlossen, den wiederum ein Winkelring und eine Sandschicht abdichten. In den Abschlußdeckeln befindet sich eine rohrartige Ausströmung, durch welche die entstehenden Schwelgase abgezogen werden. In die Heizkammern treten die heißen Verbrennungsgase aus darunter angeordneten Feuerungen ein und fallen durch einen rechts und links von den Kammern angeordneten Rauchgaskanal nach einem Schornstein ab, in dem die zur Verbrennung notwendige Luft vorgewärmt wird. Bei dieser Anordnung der Beheizung erfolgt somit eine unmittelbare Übertragung der fühlbaren Wärme der Rauchgase auf die eisernen Schweleinsätze. Die Garungszeit beträgt rd. 7–8 Stunden. In den Heizkammern beläuft sich die Temperatur am Ende der Garungszeit auf etwa 520°.

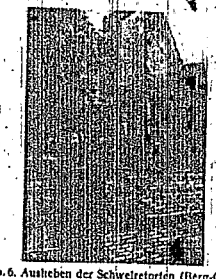


Abb. 6. Ausheben der Schwelretorten (Berg-Ofen).

Nach diesem Verfahren sind Magerkohlenbriketts, die mit 5% Pech gepreßt werden sind, mit gutem Erfolge geschwelt worden. Die Schwelung sollte nichtrußende Briketts liefern.

Da die Einfüllung und Entleerung der Einsatzgestelle sich verhältnismäßig einfach gestalten lassen, ergibt sich für eine Anlage von rd. 100 t täglicher Durchsatzleistung die aus der Zahlentafel 6 ersichtliche Wirtschaftlichkeitsberechnung. Die Anlagekosten betragen nach Angabe der Firma Berg & Co. rd. 12 ℳ je t jährlich durchgesetzter Kohle bzw. 16,80 ℳ/t Koks. Die Anlage benötigt demnach etwa 450000 ℳ Anlagekapital.

Zahlentafel 6. Betriebskosten.

	Preisgrundlage	Koks ℳ/t
Ausgaben:		
Kohle 1,33 t feucht	14,35 ℳ/t	19,09
Brikettpech 0,06 t	40,00	2,40
Brikettierkosten	1,50 ℳ/t Kohle	2,10
Koksofengas 270 Nm³	1,17 Pf/Nm³	3,16
Arbeitslöhne 6 Mann/Schicht	8,50 ℳ/Schicht	2,38
Stromverbrauch 14 kWh	0,021 ℳ/kWh	0,30
Dampfverbrauch 0,1 t	3,00 ℳ/t	0,30
Waschöl 1,5 kg/t	70,00 ℳ/t	0,11
Gehälter		0,25
Kapitaldienst	15 % v. Anlagekapital	2,60
Instandhaltung und Material	3 % v. Anlagekapital	0,52
	zus.	33,21
Einnahmen:		
Schwelteer 0,110 t	65,00 ℳ/t	7,74
Schwelgas 165 Nm³/4300	1,17 Pf/Nm³	1,93
Leichtöl 95 %ig 0,3 kg	200,00 ℳ/t	1,26
	zus.	10,93
Kokosgestehungskosten einschl. Kapitaldienst		22,28

Aus der Zusammenstellung ist zu ersehen, daß die Kokskosten tragbar sein würden, denn es ist damit zu rechnen, daß für rauchlose Einheitskohle ein höherer Preis als 22 ℳ zu erzielen sein wird. Die Verhältnisse liegen somit gegenüber dem früheren Verfahren erheblich günstiger.

werden, was auch von einer Lösung des Problems in dieser Richtung noch nicht gesprochen kann.

Später ist die Firma Berg & Co. dazu übergegangen, die Schwelung von Nußkohlen und Briketts durchzuführen, und hat zu diesem Zweck ihren Ofen grundsätzlich umgestaltet (Abb. 6). Er besteht nunmehr aus nebeneinanderliegenden, aus feuerfestem Material gefertigten Kammern, die oben offen sind. In jede dieser Heizkammern, die sich nach unten erweitern, werden mit Hilfe eines Traggestells 10 schwach konische Rohre, die mit insgesamt 400 bis 450 kg Eierbriketts beschickt sind, eingehängt. Durch einen Windantrieb, der um das Traggestell herumläuft, erfolgt die Abdichtung des Heizraumes nach oben hin. Nach Einsetzung der Einsatzgestelle mit den Rohren wird die Kammer jeweils von oben mit einem ausgemauerten Deckel geschlossen, den wiederum ein Winkelring und eine Sandschicht abdichten. In den Abschlußdeckeln befindet sich eine schlitzartige Aussparung, durch welche die entstehenden Schwelgase abgesaugt werden. In die Heizkammern treten die heißen Verbrennungsgase aus darunter angeordneten Gaserzeugern ein und fallen durch einen rechts und links von den Kammern angeordneten Rauchgaskanal nach einem Sammelkanal ab, in dem die zur Verbrennung notwendige

Arbeitslohne 6 Mann/Schicht	18,50 ℳ/Schicht	2,38
Stromverbrauch 14 kWh	0,021 ℳ/kWh	0,30
Dampfverbrauch 0,1 t	3,00 ℳ/t	0,30
Waschöl 1,5 kg/t	70,00 ℳ/t	0,11
Gehälter		0,25
Kapitaldienst	15 % v. Anlagekapital	2,60
Instandhaltung und Material	3 % v. Anlagekapital	0,52
	zus.	33,21
Einnahmen:		
Schwelteer 0,110 t	65,00 ℳ/t	7,74
Schwelgas 165 Nm³/4300	1,17 Pf/Nm³	1,93
Leichtöl 95 % ig 6,5 kg	200,00 ℳ/t	1,26
	zus.	10,93
Koksgestehungskosten einschl. Kapitaldienst		22,28

Aus der Zusammenstellung ist zu ersehen, daß die Kokskosten tragbar sein würden, denn es ist damit zu rechnen, daß für rauchlose Eierbriketts ein höherer Preis als 22 ℳ zu erzielen sein wird. Die Verhältnisse liegen somit gegenüber dem früheren Verfahren erheblich günstiger.

Veranlaßt durch die immer stärker werdende Beanspruchung der Kokskohlenvorräte hat sich die V. f. S. trotz der wenig ermutigenden Ergebnisse der ersten Versuche mit dem Kollergas-Ofen nochmals dieser Verfahrensgruppe zugewandt. Die Spülgasverfahren setzen nämlich nicht backende Kohlen voraus. Außerdem verlangen sie Briketts oder Nüsse. Da nun aber gerade die Nüsse vorzüglich als heißen Verwendung findet, wo feuerungstechnisch und kostenmäßig gesehen, Schwelkoks ohne Wärmeabgaben eingesetzt werden könnte, war es doppelt reizvoll, das Spülgasverfahren zur Betriebsreife zu entwickeln. Es wurden daher in dem Kollergas-Versuchsofen in Hochdahl sowie später in dem Lurgi-Versuchs-Ofen in Heidenheim mit Nußkohlen weitere Schwelversuche durchgeführt, die bessere Ergebnisse hatten. Die Nüsse konnten auf einen Abteil von etwa 5 % aus dem Ofen und waren so fest, daß sie ohne weiteres eine längere Beanspruchung vertrugen, besonders gut fiel bei dem Kollergas-Verfahren der Versuch mit der Leopold-Nußkohle aus, während die verhältnismäßig stark backende und blähende Kaiserstuhl-Kohle schon wieder größere Schwierigkeiten bereitete, so daß eine restlose Schwelung nicht erzielt werden konnte.

Ähnliche Ergebnisse zeitigte die Schwelung von Leopold- und Hugo-Kohle in dem Lurgi-Versuchs-Ofen. Man stellte fest, daß sich nur die Leopold-Kohle mit einer einigermaßen befriedigenden Durchsatzleistung schwelen ließ, wogegen sich bei der Hugo-Kohle die stärkere Back- und Blähneigung ungünstig geltend machte. Oberdies erwies beide Kohlensorten höchstens zur Hälfte geschwelt, da bei den höchsten Temperaturen die Kohlen blähten und so stark zusammenschlichten, daß die Beschickung nicht mehr nachsackte. Preßkoks war also nicht geschwelt, sondern nur gesprengt worden. Demgegenüber niedrig waren die Teerausbeuten. Außerdem ließ die Beschaffenheit des Teers sehr zu wünschen übrig; er war von einer salbenartigen Konsistenz und stellte an sich noch kein Heizöl dar. Seine Aufarbeitung auf gewöhnlichem Wege bereitete große Schwierigkeiten. Wie aus den Untersuchungen der Lieselacht bei Teerverwertung hervorgeht, kann der Spülgasteer nicht in der üblichen Weise aufgearbeitet werden, da bei der Destillation starke Zersetzungserscheinungen auftreten und dadurch so erhebliche Mengen Pech entstehen, daß die Ölausbeute nur noch etwa 20 % beträgt. Der Teer enthält eben noch zu viele nicht aufgeschlossene Bestandteile.

Zur Beseitigung dieser Nachteile plant die Kollergas-Gesellschaft neuerdings einen Spaltofen, um die Teerdämpfe vor der Kondensation bei höheren Temperaturen aufzuspalten. Die Lurgi trägt sich mit ähnlichen Gedanken. Es besteht außerdem die Möglichkeit, das Problem noch auf andere Weise zu lösen. Da die Schwelung zur Ölgewinnung betrieben werden soll, muß diese Aufgabe unter allen Umständen gelöst werden. Andernfalls kommen die Spülgasverfahren trotz der vielen anderweitigen Vorteile nicht in Frage. Abgesehen von den kohlenwirtschaftlichen, sprechen schließlich die Spülgasverfahren auch hinsichtlich der Anlage- und Betriebskosten berufen zu sein, die Steinkohlenschwelerei weiter zu bringen. Die Gestehungskosten scheinen sich nach den Angaben von Kollergas und der Lurgi bei der Verarbeitung von Nußkohlen etwa wie in der Tafel 7 angegeben stellen.

Demnach ist mit Koksselbstkosten von etwa 18,30 ℳ zu rechnen. Für Teer + Leichtöl sind 8 ℳ/100 kg, d. h. für 1 t rohes Leichtöl etwa 7 ℳ/100 kg, eingesetzt. Wie schon gesagt, setzt das voraus, daß es gelingt, die bisherigen Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung des Spülgasteeres zu überwinden, d. h. durch geeignete Maßnahmen zu erreichen, daß ein besserer Teer anfällt.

Zusammenfassend ist über diese Versuche zu sagen, daß mit den verbesserten Ofenbauarten von den genannten Firmen Betriebsanlagen geschaffen werden können. Dies erscheint um so wahrscheinlicher, als beide Firmen in Oberschlesien größere Anlagen in Betrieb haben, die bis zu 200 t

Zahlentafel 7. Gestehungskosten beim Spülgasverfahren.

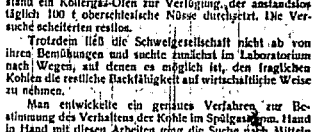
Kostenart	Preisgrundlage	Kosten je t Koks ℳ
Kohlekosten (bei Einsatz von Kaiserstuhl-Kohle):		
1,3 t feuchte Kohle	15,08 ℳ/t	20,77
Stromkosten	0,021 ℳ/kWh	0,52
Gaskosten	1,17 Pf/Nm³	1,56
Wasserkosten	0,05 ℳ/Nm³	0,05
Lohnkosten	2,23 ℳ/t	2,23
Gehälter	0,25 ℳ/t	0,25
Kapitaldienst und Instandhaltung	12 + 3 % vom Anlagekapital	1,95
	zus.	27,37
Erlöse aus Teer und Gas:		
Teer und Leichtöl 100 kg/t	8,00 ℳ/100 kg	8,00
Gas 78 Nm³ mit 4300 kcal	1,17 ℳ/t	0,91
Gesamterlös aus Teer und Gas		8,91
Vom Koks zu erlösen		18,46

täglich mit einer Ofengruppe durchsetzen. Die Erklärung dafür ist recht einfach, wenn man bedenkt, daß die am schlechtesten backenden Ruhrkohlen die Bindezahl 8 haben, während die oberschlesischen Kohlen nicht über 5 kommen. Trotz dieser Erkenntnis haben wir, um ganz sicher zu gehen, nochmals einen Großversuch mit Briketts aus sogenannten nichtbackenden Kohlen durchgeführt. Hierbei stand ein Kollergas-Ofen zur Verfügung, der anstandslos täglich 100 t oberschlesische Nüsse durchsetzt. Die Versuche scheiterten restlos.

Trotzdem ließ die Schwelgesellschaft nicht ab von ihren Bemühungen und suchte zunächst im Laboratorium nach Wegen, auf denen es möglich ist, den fraglichen Kohlen die restliche Backfähigkeit auf wirtschaftliche Weise zu nehmen.

Man entwickelte ein genaues Verfahren zur Bestimmung des Verhaltens der Kohle im Spülgasstrom. Hand in Hand mit diesen Arbeiten ging die Suche nach Mitteln zur Vorbehandlung der Kohlen, die zum Backen und Blähen neigen.

Die planmäßige Prüfung des Schmelzverhaltens erfolgte mit Hilfe der im Laboratorium abgeänderten Foxwellmethode zur Bestimmung des Erweichungspunktes (Abb. 7).



a Stickstoffbombe, b Druckregler, c Strömungsmesser, d Feindruckmesser, e Druckmesser, f Quarzrohr, g Eisenrohr, h Kohleschicht, i elektrischer Ofen, k Thermoelement, l Galvanometer, m Widerstand.

Abb. 7. Vorrichtung zur Ermittlung des Erweichungspunktes von Steinkohlen.

Hierbei wird in ein Quarzrohr eine rd. 3 cm hohe Schicht Kohlen der Korngröße 0,5—1 mm eingefüllt und mit einem Asbestpfropfen, der in der Mitte ein Loch von etwa 3 mm hat, nach oben hin abgeschlossen. Den Asbestpfropfen beschwert man mit einem in das Quarzrohr lose passenden Stück Eisenrohr. Hierauf wird ein gleichmäßig gehaltener N_2-Strom durch die Kohle geleitet und diese mit Hilfe eines elektrischen Ofens auf höhere Temperaturen gebracht. Der Eintrittsdruck des N_2-Stromes läßt

sich während der Temperatursteigerung — 5½ min — ablesen. Sobald das Schmelzen der Kohle eintritt, steigt der Druck an, der bei den einzelnen Kohlen einen mehr oder weniger hohen Wert erreicht und nach Verflüssigung der ausgetretenen Kohle praktisch auf seinen ursprünglichen Wert wieder herabsinkt. Die Werte des Eintrittsdruckes des N_2-Stromes ergeben die Erweichungspunktkurve.

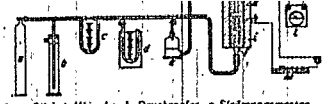
Bei einer ganzen Reihe von Laboratoriumsversuchen haben wir nach diesem Verfahren die Feststellung gemacht, daß Kohlen, bei denen die Erweichung nur zu einem geringen Druckanstieg führt, die Kurven also in flacher Linie verlaufen, wenig Back- und Blähneigung besitzen, während sich aus einem höheren Druckanstieg auf eine aufgetretene größere Back- und Blähneigung schließen läßt. Man kann somit aus diesen

Weiterhin haben wir festgestellt, daß die Back- und Blähneigenschaften der Kohlen, die für die Schwierigkeiten beim Schwelen verantwortlich sind, durch geeignete Vorbehandlung der Kohlen vor der eigentlichen Schwelung beseitigt werden können. Hierzu bieten sich zwei Wege: 1. Eine oxydative Vorbehandlung der Kohle bei 250—260°. Eine höhere Temperatur muß vermieden werden, weil sonst leicht eine Entzündung des Schwelgutes eintritt. 2. Eine thermische Vorbehandlung der Kohlen. Unter thermischer Vorbehandlung wird die Behandlung der Kohle bei dicht unter dem Erweichungspunkt liegenden Temperaturen verstanden. Während bei der oxydativen Behandlung zwischen 250 und 260° eine Teerentzündung noch nicht auftritt, werden bei der thermischen Vorbehandlung, also bei Tem-

Es besteht außerdem die Möglichkeit, das Problem noch auf andere Weise zu lösen. Da die Schwelung zur Ölgewinnung betrieben werden soll, muß diese Aufgabe unter allen Umständen gelöst werden. Andernfalls kommen die Spülgasverfahren trotz der vielen anderweitigen Vorteile nicht in Frage. Abgesehen von den kohlenwirtschaftlichen Vorzügen scheinen die Spülgasverfahren auch hinsichtlich der Anlage- und Betriebskosten berufen zu sein, die Steinkohlenschwelung weiter zu bringen. Die Gestehungskosten wurden sich nach den Angaben von Kollergas und der Lurgi bei der Verarbeitung von Nußkohlen etwa wie in der Zahlentafel 7 angegeben stellen.

Demnach ist mit Koksselbstkosten von etwa 18,50 ℳ zu rechnen. Für Teer + Leichtöl sind 8 ℳ/100 kg, d. h. für Teer ohne Leichtöl etwa 7 ℳ/100 kg, eingesetzt. Wie schon erwähnt, setzt das voraus, daß es gelingt, die bisherigen Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung des Spülgasteeres zu überwinden, d. h. durch geeignete Maßnahmen zu erreichen, daß ein besserer Teer anfällt.

Zusammenfassend ist über diese Versuche zu sagen, daß mit den vorhandenen Ofenbauarten von den genannten Firmen Ruhrkohlen nicht geschwelt werden können. Dies erscheint um so erstaunlicher, als beide Firmen in Oberschlesien große Anlagen in Betrieb haben, die bis zu 200 t



a Stickstoffbombe, b Druckregler, c Strömungsmesser, d Feindruckmesser, e Druckmesser, f Quarzrohr, g Eisenrohr, h Kohleschicht, i elektrischer Ofen, k Thermoelement, l Galvanometer, m Widerstand.

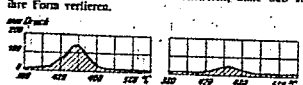
Abb. 7. Vorrichtung zur Ermittlung des Erweichungspunktes von Steinkohlen.

Hierbei wird in ein Quarzrohr eine rd. 3 cm hohe Schicht Kohlen der Korngröße 0,5–1 mm eingefüllt und mit einem Asbeststopfen, der in der Mitte ein Loch von etwa 3 mm hat, nach oben hin abgeschlossen. Den Asbeststopfen beschwert man mit einem in das Quarzrohr lose passenden Stück Eisenrohr. Hierauf wird ein gleichmäßig gehaltener N_2-Strom durch die Kohle geleitet und diese mit Hilfe eines elektrischen Ofens auf höhere Temperaturen gebracht. Der Eintrittsdruck des N_2-Stromes läßt

sich während der Temperatursteigerung — 5°/2 min — ablesen. Sobald das Schmelzen der Kohle eintritt, steigt der Druck an, der bei den einzelnen Kohlen einen mehr oder weniger hohen Wert erreicht und nach Verfestigung der entgasten Kohle praktisch auf seinen ursprünglichen Wert wieder herabsinkt. Die Werte des Eintrittsdruckes des N_2-Stromes ergeben die Erweichungspunktkurve.

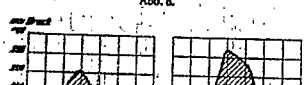
Bei einer ganzen Reihe von Laboratoriumsversuchen haben wir nach diesem Verfahren die Feststellung gemacht, daß Kohlen, bei denen die Erweichung nur zu einem geringen Druckanstieg führt, die Kurven also in flacher Linie verlaufen, wenig Back- und Blähneigung besitzen, während sich aus einem höheren Druckanstieg auf eine entsprechend größere Back- und Blähneigung schließen läßt. Man kann somit aus diesen Erweichungspunktkurven eindeutig den Grad der Back- und Blähneigung der Kohlen erkennen.

In den folgenden Abbildungen sind verschiedene Erweichungspunktkurven festgehalten. Aus Abb. 8 ist ersichtlich, daß die Erweichungspunktkurven von Leopold- und Brassert-Kohlen ziemlich flach verlaufen. Diese Kohlen bereiten beim Schwelen auch die wenigsten Schwierigkeiten. Abb. 9 läßt erkennen, daß die Kurven von Bismarck sowie Schlägel und Eisen einen höheren Druckanstieg zeigen, ihre Schwelung also schwieriger ist. In den Abb. 10 und 11 sind die Erweichungspunktkurven von Geisenberg, Gruppe Hamborn, und Kaiserstuhl I sowie Hugo und Kaiserstuhl II wiedergegeben, aus denen hervorgeht, daß diese Kohlen stark zum Blähen und Backen neigen. Es zeigt sich, daß die am besten backende Kaiserstuhl-II-Kohle auch die höchste Druckanstiegkurve ergibt. Kohlen mit einer derartig hohen Erweichungspunktkurve lassen sich aber im üblichen Spülgasverfahren nicht schwelen, ohne daß sie ihre Form verlieren.



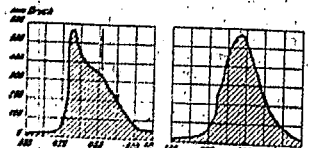
Fürst Leopold Nuß III — *Brassert Nuß II*

Abb. 8.



Bismarck und Kohlgrube Nuß II — *Schlägel und Eisen Nuß III*

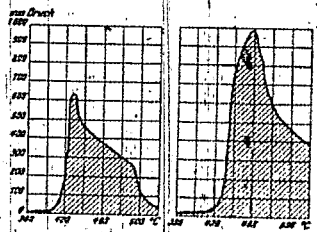
Abb. 9.



Geisenberg (Gruppe Hamborn) Nuß III — *Kaiserstuhl I Nuß III*

Abb. 10.

Weiterhin haben wir festgestellt, daß die Back- und Bläheigenschaften der Kohlen, die für die Schwierigkeiten beim Schwelen verantwortlich sind, durch geeignete Vorbehandlung der Kohlen vor der eigentlichen Schwelung beseitigt werden können. Hierzu bieten sich zwei Wege: 1. Eine oxydative Vorbehandlung der Kohle bei 250–260°. Eine höhere Temperatur muß vermieden werden, weil sonst leicht eine Entzündung des Schwelgutes eintritt. 2. Eine thermische Vorbehandlung der Kohlen. Unter thermischer Vorbehandlung wird die Behandlung der Kohle bei dicht unter dem Erweichungspunkt liegenden Temperaturen verstanden. Während bei der oxydativen Behandlung zwischen 250 und 260° eine Teerentbindung noch nicht auftritt, werden bei der thermischen Vorbehandlung, also bei Temperaturen von 360 bis 380°, vor allem diejenigen Bitumenbestandteile ausgetrieben, die das Blähen der Kohle verursachen.

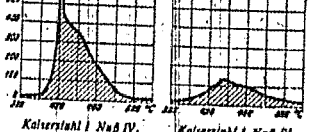


Hugo Nuß III — *Kaiserstuhl II Nuß II*

Abb. 11.

Abb. 8–11. Erweichungspunktkurven von Steinkohlen-Nüssen (ohne Vorbehandlung).

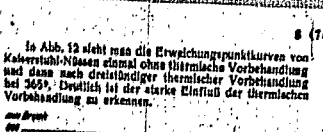
Die Versuche zeigten aber auch, daß weder die oxydative noch die thermische Vorbehandlung allein ausreicht, um die Bläh- und Backneigung der Kohlen in tragbarer Zeit genügend zu vermindern. Dagegen setzt eine vorausgegangene kurze oxydative Behandlung die für die thermische Vorbehandlung erforderliche Zeit erheblich herab, so daß bei Verbindung beider Verfahren eine genügend hohe Durchsatzleistung erreicht wird. Die Länge der oxydativen und thermischen Vorbehandlungszeit hängt von der Eigenart der betreffenden Kohle ab. Je flacher der Verlauf der Erweichungspunktkurven, desto kürzer ist die Behandlungszeit, wie die folgenden Darstellungen veranschaulichen.



Kaiserstuhl I Nuß IV, ohne thermische Vorbehandlung. Koks sehr gut gebacken, hart. — *Kaiserstuhl I Nuß IV, thermische Vorbehandlung 3 h bei 365°. Koks gebacken, leicht gesintert.*

Abb. 12.

In Abb. 12 sieht man die Erweichungspunktkurven von Kaiserstuhl-Nüssen einmal ohne thermische Vorbehandlung und dann nach dreistündiger thermischer Vorbehandlung bei 365°. Deutlich ist der starke Einfluß der thermischen Vorbehandlung zu erkennen.



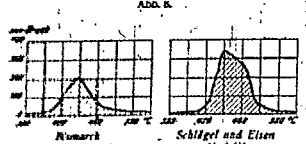
Consolidation Nuß IV ohne thermische — *Consolidation Nuß IV,*

man die Consolidation-Nüsse, um sie ohne Schwierigkeiten schwelen zu können, mindestens 3 Stunden vorbehandeln.

In Abb. 15 sind die Kurven der Nußkohlen der Zeche Hugo nach ein- bzw. zweistündiger oxydativer Vorbehandlung bei 260° wiedergegeben. Deutlich ist auch hier der Einfluß der oxydativen Vorbehandlung zu beobachten. Abb. 16 zeigt, daß die verteilgie oxydative und thermische Vorbehandlung am stärksten die Bläheigenschaften der Kohle beeinflußt.

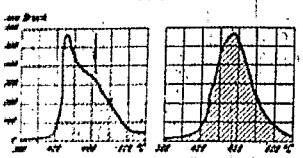
Eine oxydative Vorbehandlung bei 260° (Versuch 3) ist viel wirksamer als eine thermische Vorbehandlung bei 200° im laufen Gasstrom (Versuch 6). Bei beiden Versuchen hat man gleich lange Vorbehandlungszeiten eingehalten, jedoch ist bei Versuch 3 durch den Einfluß des Sauerstoffs die Bläheigenschaft der Kohle erheblich stärker herabgesetzt worden.

Abb. 8.



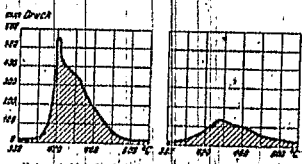
Minarch und Königsgrube Nuß II — *Schlägel und Eisen Nuß III*

Abb. 9.



Gelsenberg (Hamborn) Nuß III — *Kaiserstuhl I Nuß III*

Abb. 10.



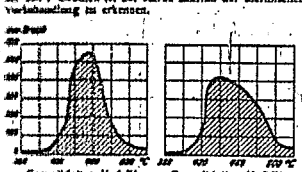
Kaiserstuhl I Nuß IV, ohne thermische Vorbehandlung, Koks sehr gut gebacken, hart.

Kaiserstuhl I Nuß IV, thermische Vorbehandlung 3 h bei 365°, Koks gebacken, leicht gesintert.

Abb. 12.

daß nicht die thermische Vorbehandlung allein ausreicht, um die Bläh- und Backneigung der Kohlen in tragbarer Zeit genügend zu vermindern. Dagegen setzt eine vorangegangene kurze oxydative Behandlung die für die thermische Vorbehandlung erforderliche Zeit erheblich herab, so daß bei Verbindung beider Verfahren eine genügend hohe Durchsatzleistung erreicht wird. Die Länge der oxydativen und thermischen Vorbehandlungszeit hängt von der Eigenart der betreffenden Kohle ab. Je flacher der Verlauf der Erweichungspunktkurven, desto kürzer ist die Behandlungszeit, wie die folgenden Darstellungen veranschaulichen.

In Abb. 13 sieht man die Erweichungspunktkurven von Consolidation-Nüssen einmal ohne thermische Vorbehandlung und dann nach dreistündiger thermischer Vorbehandlung bei 365°. Deutlich ist der starke Einfluß der thermischen Vorbehandlung zu erkennen.



Consolidation Nuß IV, ohne thermische Vorbehandlung, Koks sehr gut gebacken, hart.

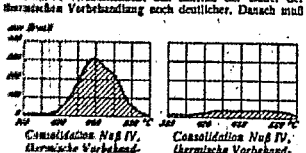
Consolidation Nuß IV, thermische Vorbehandlung 2 h bei 365°, Koks gebacken, fest.

Abb. 13.

Abb. 12 und 13. Erweichungspunktkurven von Steinkohlen-Nüssen, ohne Vorbehandlung (links) und nach Vorbehandlung (rechts).

Abb. 13 zeigt die Erweichungspunktkurven von Kohle der Zeche Consolidation ohne thermische Vorbehandlung und nach zweistündiger thermischer Vorbehandlung bei 365°. Es ist wohl ein deutlicher Einfluß festzustellen, der jedoch bei weitem nicht so stark ist, wie es bei den Kaiserstuhl-Nüssen nach dreistündiger Vorbehandlung der Fall war.

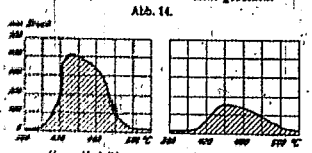
Abb. 14 veranschaulicht den Einfluß der Dauer der thermischen Vorbehandlung noch deutlicher. Danach muß



Consolidation Nuß IV, thermische Vorbehandlung 2 h bei 380°, Koks gebacken, aber weich.

Consolidation Nuß IV, thermische Vorbehandlung 3 h bei 380°, Koks gesintert, nicht gebacken.

Abb. 14.



Hugo Nuß IV, thermische Vorbehandlung im Luftstrom von ungefähr 8 l/h, 2 h bei 295°, Koks gebacken, aber weich.

Hugo Nuß IV, thermische Vorbehandlung im Luftstrom von ungefähr 8 l/h, 2 h bei 260°, Koks gesintert, leicht gebacken.

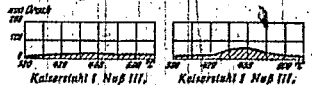
Abb. 15.

Abb. 14 und 15. Erweichungspunktkurven von Steinkohlen-Nüssen (nach verschiedener Vorbehandlung).

man die Consolidation-Nüsse, um sie ohne Schwierigkeiten schweißen zu können, mindestens 3 Stunden vorbehandeln.

In Abb. 15 sind die Kurven der Nußkohlen der Zeche Hugo nach ein- bzw. zweistündiger oxydativer Vorbehandlung bei 260° wiedergegeben. Deutlich ist auch hier der Einfluß der oxydativen Vorbehandlung zu beobachten. Abb. 16 zeigt, daß die vereinigte oxydative und thermische Vorbehandlung am stärksten die Bläheigenschaften der Kohle beeinflußt.

Eine oxydative Vorbehandlung bei 260° (Versuch 5) ist viel wirksamer als eine thermische Vorbehandlung bei 290° im inerten Gasstrom (Versuch 6). Bei beiden Versuchen hat man gleich lange Vorbehandlungszeiten eingehalten, jedoch ist bei Versuch 5 durch den Einfluß des Sauerstoffs die Blähneigenschaft der Kohle erheblich stärker herabgesetzt worden.

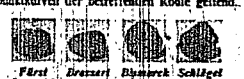


Kaiserstuhl I Nuß III, 2 h bei 260° im O_2-Strom, anschließend 2 h bei 365° im N_2-Strom thermisch vorbehandelt, Koks gesintert, nicht mehr gebacken.

Kaiserstuhl I Nuß III, 2 h bei 290° unter Ausschluß von O_2 2 h bei 365° im N_2-Strom thermisch vorbehandelt, Koks ganz leicht gebacken, gesintert.

Abb. 16. Erweichungspunktkurven von Nußkohlen (nach Vorbehandlung).

Zum Vergleich zeigen die Abb. 17 und 18 die Ergebnisse von Tiegelverkokungen, die mit 5 g Kohle im Platintiegel durchgeführt worden sind. Aus der Höhe und dem Aussehen der Tiegelkokse kann man ebenfalls deutlich den Unterschied im Verhalten der Ernestine- und Leopold-Kohle im Gegensatz zu den übrigen Ruhrkohlen erkennen. Auch hier macht sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Erweichungspunktkurven der betreffenden Kohle geltend.



	Fürst Leopold Nuß III	*Brassert* Nuß II	*Bismarck* Nuß II	*Schlägel und Eisen* Nuß III
Flüchtige Bestandteile:	42,74 %	42,00 %	40,40 %	39,54 %

Abb. 17.



	Gelsenberg-Hamborn Nuß III	*Kaiserstuhl I* Nuß III	*Hugo* Nuß III	*Kaiserstuhl II* Nuß II
Flüchtige Bestandteile:	39,18 %	34,03 %	34,03 %	27,85 %

Abb. 18.

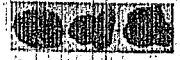
Abb. 17 und 18. Tiegelkokse aus 5 g Kohle (nicht vorbehandelt).

Welchen Einfluß man auf die Kohle mit Hilfe der thermischen und oxydativen Vorbehandlung auszuüben vermag, sieht man auch sehr gut an den Aufnahmen der Tiegelkokse von behandelten und unbehandelten Nüssen der Bergbaugruppe Hamborn (Abb. 19).

Bei den Laboratoriumsversuchen hat sich ferner gezeigt, daß nach der oxydativen und thermischen Vorbehandlung nicht sofort auf die Endtemperatur von 520 bis 550°

Versuche haben [illegible] daß nach einer kurzen [illegible] bei Temperaturen von etwa 430° notwendig ist. Diese Beobachtung ist [illegible] folgt zu [illegible] Durch entsprechend lange Vorbehandlung bei [illegible] unter dem Erweichungspunkt muß es viel [illegible] aus der Kohle herausgetrieben werden, daß sich [illegible] verringern und oben verschiebt. Man kann [illegible] Temperaturpunkte bis dicht an diese [illegible] heranführen, ohne daß die Zusammenbackten [illegible] stören. Da die Temperatur jetzt erheblich

mischen Vorbehandlung von je 3 Stunden und einer Schweißdauer von 2 Stunden wurde ein einwandfreier, nicht zusammengebackener, fester Koks erhalten.



Gelsenberg-Hamborn

00621 561

Kokes gebacken, aber weich.

Hugo Nuß IV, thermische Vorbehandlung im Luftstrom von ungefähr 8 l/h, 2 h bei 260°, Koks gebacken, aber weich.

Abb. 14.

Hugo Nuß IV, thermische Vorbehandlung im Luftstrom von ungefähr 8 l/h, 2 h bei 260°, Koks gesintert, leicht gebacken.

Abb. 15.

Abb. 14 und 15. Erweichungspunktkurven von Steinkohlen-Nüssen (nach verschiedener Vorbehandlung).



Gelsenberg-Hamborn Nuß III | Kaiserstuhl I Nuß III | Hugo Nuß III | Kaiserstuhl II Nuß II

Flüchtige Bestandteile: 39,18 % | 34,85 % | 34,05 % | 27,05 %

Abb. 18.

Abb. 17 und 18. Tiegelkoks aus 5 g Kohle (nicht vorbehandelt).

Welchen Einfluß man auf die Kohle mit Hilfe der thermischen und oxydativen Vorbehandlung ausüben vermag, sieht man auch sehr gut an der Aufnahme der Tiegelkokse von behandelten und unbehandelten Nüssen der Bergbaugruppe Hamborn (Abb. 19).

Bei den Laboratoriumsversuchen hat sich ferner gezeigt, daß nach der oxydativen und thermischen Vorbehandlung nicht sofort auf die Endtemperatur von 520 bis 550°

00622 561

Die Schwelung von Briketts verteuert an und für sich das Verfahren, da die Brikettierung zusätzliche Betriebskosten und erhebliches Anlagekapital erfordert. Trotzdem dürfte sich das Schwelen von Briketts nicht teurer stellen als der Durchsatz von Nüssen, weil diese ungefähr um den Betrag der Brikettierungskosten teurer sind als die Feinkohlen. Da man aber zweifellos für ein festes Schwelbrikett einen besseren Preis als für Schwelnüsse erzielen wird, ist es ratsam, auch diese Aufgabe in Angriff zu nehmen. Das ist nun so sicher zu empfehlen, als sich die Briketts für den Generatorbetrieb besser eignen werden als nicht gebrannter Schwelkoks. Das wäre vor allem für die Erzeugung von Wassergas von Bedeutung.

Hier sind es nun wiederum die Schwelbriketts, welche die besten Aussichten haben, da sie größere mechanische Beanspruchungen aushalten und ein höheres spezifisches Gewicht aufweisen. Das ist von ganz besonderer Bedeutung, da man einen Schwelkoks auf den Markt bringen muß, der in Wassergas-Generatoren Verwendung finden kann, um ein möglichst großes Absatzgebiet zu schaffen, ohne andere Brennstoffe zu verdrängen. Aber auch der Umstand, daß für die Unterbringung des Schwelkokses Haushaltungsfeuerungen herangezogen werden müssen, erfordert eine möglichst hohe Festigkeit und ein großes Schüttgewicht.

Wenn somit das Spülgasverfahren als sehr aussichtsvoll erscheint, so muß doch darauf aufmerksam gemacht werden, daß es zunächst noch die Aufgabe der Herstellung



Gelsenberg-Hamborn

	Nuß III	Nuß III	Nuß III
Voroxydation bei 250° . h	1	2	3
Thermische Vorbehandlung bei 365° . h	1	2	3
Schwelung bei 430° . h	1	2	3
Nachschwelung bei 530° . h	½	½	½

Abb. 21.

Abb. 20 und 21. Abgeschwelte Steinkohlen-Nüsse (nach entsprechender Oxydation und thermischer Vorbehandlung).

Auf Grund der geschilderten Erkenntnisse, die durch die Laboratoriumsarbeiten gewonnen wurden, hat nun die V. f. S. mit der Lurgi-Gesellschaft für Wärmetechnik in Frankfurt gemeinsam einen Ofen für die Spülgasschwelung von Ruhrkohlen entworfen, der Ende Mai 1930 in Betrieb genommen worden ist. Selbstverständlich kann nach einer so kurzen Betriebszeit mit einem völlig neuen Ofen noch nichts Abschließendes gesagt werden. Es seien daher zunächst lediglich einige Bilder der Anlage gebracht (Abb. 22–24). Die Einteilung in die verschiedenen Schwelzonen ist ohne weiteres zu erkennen. Außerdem sei noch erwähnt, daß die vorgesehene Leistung von 20 t Leopold-Kohlen schon erreicht ist. Wie sich aus der hohen Durchsatzleistung ergibt, gelingt es durch die thermisch-oxydative Vorbehandlung, das Backen der Kohlen zu verhindern.



Abb. 22. V. f. S.-Lurgi-Ofen mit Koks-Siebrost (Südseite).

Die im Laboratorium der Hoesch Aktiengesellschaft durchgeführten Untersuchungen haben sich zunächst auf Nußkohlen erstreckt. Bei der Brikettierung liegen die Verhältnisse nun anders. Während die Nüsse meist aus Streifenkohle bestehen, wobei Streifen von Glanz- und Mattkohlen nebeneinanderliegen, setzen sich die Briketts aus einer homogeneren Kohlenmischung zusammen. Die zum Backen und Blähen neigenden Anteile verteilen sich hier also gleichmäßig in der Kohle. Diese gleichmäßige Verteilung bewirkt gemeinsam mit der größeren Kornfeinheit eine Verminderung der Bläh- und Backneigung. Daraus ergeben sich unter Umständen kürzere Zeiten für die notwendige thermische und oxydative Vorbehandlung. Es muß daher möglich sein, bei richtiger Temperaturführung auch Briketts aus Ruhrkohlen im Spülgasverfahren durchzusetzen.



Fürst Leopold Nuß III | Brassert Nuß II | Bismarck Nuß II | Schlägel und Eisen Nuß III

Voroxydation bei 250° . h	1	1	1½	1½
Thermische Vorbehandlung bei 365° h	1	1	1½	1½
Schwelung bei 430° . h	1	1	1½	1½
Nachschwelung bei 530° . h	½	½	½	½

Abb. 20.

Man sieht, daß es auf diese Weise gelingt, die Kohlen, ohne daß sie zusammenbacken, zu schwelen. Fürst-Leopold-Kohlen brauchen eine Voroxydation und eine thermische Vorbehandlung von einer Stunde, eine Schwelzeit von einer Stunde bei 430° und eine Nachschwelzeit von ½ Stunde bei 530°.

Bei den Kohlen der Zeche Brassert liegen die Verhältnisse ähnlich. Eine etwas längere Vorbehandlung von etwa 1½ Stunde benötigen Kohlen der Zechen Bismarck und Schlägel und Eisen. Diese Zahlen bieten natürlich für den Betrieb einen gewissen Anhalt. Wie notwendig aber der jeweiligen Kohle angepaßte Vorbehandlung ist, lehrte der Versuch, Gelsenberg-Kohlen zunächst einmal wie Leopold-Kohlen zu behandeln (Abb. 21). Dabei ergab sich ein homogener, zusammengebackener Koks. Nach zweistündiger Voroxydation und thermischer Vorbehandlung war der Koks immer noch gebacken, aber die Nußform war erhalten geblieben. Erst nach einer oxydativen und thermischen Vorbehandlung von je 3 Stunden und einer Schweldauer von 3 Stunden wurde ein einwandfreier, nicht zusammengebackener, fester Koks erhalten.

Die Schwelung von Briketts verteuert an und für sich das Verfahren, da die Brikettierung zusätzliche Betriebskosten und erhöhtes Anlagekapital erfordert. Trotzdem dürfte sich das Schwelen von Briketts nicht teurer stellen als der Durchsatz von Nüssen, weil diese ungefähr um den Betrag der Brikettierungskosten teurer sind als die Feinkohlen. Da man aber zweifellos für ein festes Schwelbrikett einen besseren Preis als für Schwelnüsse erzielen wird, ist es ratsam, auch diese Aufgabe in Angriff zu nehmen. Das ist um so mehr zu empfehlen, als sich die Briketts für den Generatorbetrieb besser eignen werden als nicht geformter Schwelkoks. Das wäre vor allem für die Erzeugung von Wassergas von Bedeutung.



Abb. 23. V. f. S.-Lurgi-Ofen (Nordseite).

Betrachtet man zusammenfassend die Ergebnisse der Arbeit der V. f. S. so darf man sagen, daß die Lösung der gestellten Aufgabe in greifbare Nähe gerückt ist. Die V. f. S. hat hierzu nicht nur unmittelbar, sondern auch mittelbar beigetragen, indem sie den Ofenbaufirmen manchen Anstoß und Fingerzeig zur weiteren Entwicklung ihrer Verfahren gegeben hat.

Wie wir gesehen haben, ist die V. f. S. im Laufe ihrer Arbeiten von der Feinkohle über die Nußkohle zum Steinkohlenbrikett gekommen. Dies hat folgende Gründe. Bei der Durchführung der Untersuchungen stellte sich immer mehr heraus, daß mit backenden Kohlen für die Schwelung im Hinblick auf den großen Hüttenkoksbedarf nicht gerechnet werden kann. Es müßte also ein Verfahren ausgebildet werden, das nichtbackende Kohlen zu schwelen gestattet. Diese Umstände führten zwangläufig zu den Spülgasverfahren, die nichtbackende Kohlen geradezu voraussetzen. Sie werden überdies zweifellos billiger arbeiten als die Heizflächenverfahren, was, abgesehen von den niedrigeren Anlagekosten, darin begründet ist, daß bei den Spülgasverfahren praktisch kein Grus anfällt. Außerdem werden die geformten Schwelkokse, die bei der Spülgasschwelung anfallen, bessere Preise erzielen als ungeformte Schwelkokse.

Hier sind es nun wiederum die Schwelbriketts, welche die besten Aussichten haben, da sie größere mechanische Beanspruchungen aushalten und ein höheres spezifisches Gewicht aufweisen. Das ist von ganz besonderer Bedeutung, da man einen Schwelkoks auf den Markt bringen muß, der in Wassergas-Generatoren Verwendung finden kann, um ein möglichst großes Absatzgebiet zu schaffen, ohne andere Brennstoffe zu verdrängen. Aber auch der Umstand, daß für die Unterbringung des Schwelkokses Haushaltungsfeuerungen herangezogen werden müssen, erfordert eine möglichst hohe Festigkeit und ein großes Schüttgewicht.

Wenn somit das Spülgasverfahren als sehr aussichtsvoll erscheint, so muß doch darauf aufmerksam gemacht werden, daß es zunächst noch die Aufgabe der Herstellung von Spülgasteeren, die als Heizöl Verwendung finden können, zu lösen gilt. Die Aussichten hierfür dürfen als recht gut bezeichnet werden.

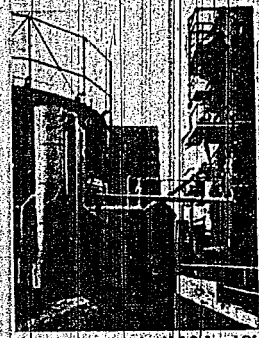


Abb. 24. Kondensation des V. f. S.-Lurgi-Ofens.

Der inzwischen auf Grund der von der V. f. S. gesammelten Erkenntnisse gebaute Schwelofen ist seit einigen Wochen in Betrieb. Die bisherigen Ergebnisse berechtigen zu der Hoffnung, daß dieser Ofen seinen Beitrag zur Klärung der Ruhrkohlen-Schwelfrage liefern wird.

Zusammenfassung.

In den vorstehenden Ausführungen wird gezeigt, in welcher Weise sich die Vereinigung für Steinkohlenschwelung seit ihrer Gründung bemüht hat, das Problem der Ruhrkohlenschwelung zu lösen. In großen Zügen werden die einzelnen geprüften Schwelverfahren beschrieben und an Hand von Zahlenmaterial und Abbildungen die bei Groß-Schwelversuchen und Laboratoriumsversuchen ermittelten Ergebnisse mitgeteilt, die erkennen lassen, daß die Vereinigung für Steinkohlenschwelung durch ihre bisherigen Arbeiten die Lösung des Problems der Ruhrkohlenschwelung erfolgreich vorangetrieben hat.

im Hinblick auf den großen Anfallort ... gerechnet werden kann. Es müßte also ein Verfahren ausgebildet werden, das nichtbackende Kohlen zu schwelen gestattet. Diese Umstände führen zwangsläufig zu den Spülgasverfahren, die nichtbackende Kohlen geradezu voraussetzen. Sie werden überdies zweifellos billiger arbeiten als die Heizflächenverfahren, was, abgesehen von den niedrigeren Anlagekosten, darin begründet ist, daß bei den Spülgasverfahren praktisch kein Grus anfällt. Außerdem werden die geformten Schwelkokse, die bei der Spülgas-Schwelung anfallen, bessere Preise erzielen als ungeformte Schwelkokse.

welcher Weise sich die Vereinigung für Steinkohlenschwelung seit ihrer Gründung bemüht hat, das Problem der Ruhrkohlenschwelung zu lösen. In großen Zügen werden die einzelnen geprüften Schwelverfahren beschrieben und an Hand von Zahlenmaterial und Abbildungen die bei Groß-Schwelversuchen und Laboratoriumsversuchen ermittelten Ergebnisse mitgeteilt, die erkennen lassen, daß die Vereinigung für Steinkohlenschwelung durch ihre bisherigen Arbeiten die Lösung des Problems der Ruhrkohlenschwelung erfolgreich vorangetrieben hat.

Druck von G.W. Haarfeld, Essen-Ost, Essen

TITLE PAGE

1. Ueber die Schwelung der Steinkohle in Verbindung mit der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese von F. Müller.
   Concerning the low temperature carbonization of bituminous coal in connection with the Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-synthesis by F. Müller.

   Frame Nos. 823 - 825

623 586

TECHNISCHE MITTEILUNGEN KRUPP

Technische Berichte

Steinkohle 6.

Inhalt: Über die Schwelung der Steinkohle in Verbindung mit der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese. Über Betriebserfahrungen mit der Steinkohlenschwelanlage Bauart „Krupp-Lurgi" auf Schachtanlage Amalie der Fried. Krupp Aktiengesellschaft, Bergwerke Essen. Versuche über die Synthese von Toluol aus Benzol und Kohlenoxyd. Über die weitgehende Auswaschung des Naphthalins aus dem Gase in der Benzolwäsche gewinnung aus den Sättigerschwaden auf der Kokerei Hannover I H nach dem Lurgi-Verfahren.

Seite 76 bringt eine Übersicht der Arbeiten in Heft 1 bis 6 der „Forschungsberichte".

Untersuchungen über das Mehrausbringen an Benzolen von Deckenkanalöfen

Die in Heft 6 (Steinkohlenheft 5, September 1937) des 5. Jahrganges veröffentlichte Arbeit von W. Demann und W. Brüsse über Untersuchungen über das Mehrausbringen an Benzolen von Deckenkanalöfen wurde der Internationalen Benzol-Konferenz am 17. 6. 1938 in Scheveningen vorgelegt. Anregung hierzu gab ein Hinweis der englischen Benzolerzeuger auf der Internationalen Benzol-Konferenz 1937 in Prag, wonach ein maßgebender Bericht über diese Frage erwünscht und nötig sei.

Fritz Müller.

Über die Schwelung der Steinkohle in Verbindung mit der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese

Von F. Müller.

Einem Staaten aber kohlenreichen Land, das einen noch unbekannten Treibstoffbedarf aufweist, ist ganz von selbst die Aufgabe gestellt, bei der Lösung der Frage der Herstellung von Treibstoffen auf Basis einheimischer Rohstoffe alle zur Verfügung stehenden Wege zu prüfen und, sofern und soweit sie sich als brauchbar erweisen sollten, auszuwerten. Es sollte also nicht heißen, daß man die nationale Treibstofffrage nur durch ein Verfahren A oder B oder C lösen kann. Man wird dieses gewaltige Problem vielmehr am sichersten dadurch meistern, daß man die Verfahren A und B und C, richtig angesetzt, nebeneinander in Frage kommenden Verfahren von den verschiedenen Stellen in kürzester Zeit nebeneinander zu höchster Vollkommenheit entwickelt werden können. Ebenso wird aber auch das Sortenproblem beim Öl, auf das der Verfasser bereits im Jahre 1933 hinweisen konnte[1], nach der günstigen Seite hin beeinflußt. Durch eine planvoll vorgenommene Ansetzung und Steuerung aller in Frage kommenden Kohleverflüssigungsverfahren sei es auf Basis Steinkohle oder auf Basis Braunkohle [illegible] sich gleichzeitig eine Gleichgewichtsstörung auf dem Markt der festen Brennstoffe möglichst vermeiden.

Über die Steinkohlenschwelung ist gerade in diesem Zusammenhang in den letzten Jahren wieder viel diskutiert worden. Die Gründe zu untersuchen, weswegen sie nur in verhältnismäßig geringem Umfang bislang festen Fuß fassen konnte, ist nicht Zweck dieser Ausführungen. Auch wird bewußt auf Einzelheiten und Zahlenangaben über die Steinkohlenschwelung verzichtet. Es sollen lediglich in großen Zügen etliche Gedankengänge wiedergegeben und herausgeschält werden, wie die Steinkohlenschwelung auf besonders wirkungsvolle Art und Weise berufen sein kann, einen gewissen Beitrag zur Lösung der nationalen Treibstofffrage beizutragen, und zwar in der

Frage der Herstellung von Heizöl zu wohlfeilen Preisen mittelbar in Kürze erstmalig in großem anzuwendenden Kombination der Steinkohlenschwelung mit der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese.

In mehr als erfolgreicher Arbeit sind bei der Fried. Krupp Aktiengesellschaft systematisch die wichtigsten mit der Steinkohlenschwelung zusammenhängenden Fragen — angefangen mit der Durchführung der Steinkohlenschwelung bis zur mannigfachsten Verwendung der Schwelerzeugnisse — gründlich studiert worden. Grundsätzliche Bemerkungen zur Frage der Steinkohlenschwelung wurden gelegentlich des Chemie-Ingenieur-Kongresses in London[2]) vorgetragen. Eine Reihe von Angaben über die bei der Fried. Krupp Aktiengesellschaft gewonnenen Erkenntnisse über die Durchführung der Steinkohlenschwelung [illegible] verwenden. Darüber hinaus kann man aber sowohl Heizöl[illegible] als auch Spülgaster nach neuen Methoden zu asphaltarmem oder asphaltfreiem, destillierbarem Öl — einer Art Universal-Heiz- und Treiböl — aufarbeiten. Lediglich die Ausbeuten an Öl fallen bei beiden Terren verschieden, wobei der [illegible] günstiger liegt.

Die Anwendung der Steinkohlenschwelung an Stelle der Hochtemperaturverkokung zur Herstellung des Ausgangsbrennstoffes für die Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese ist dort, unter allen Umständen interessant, wo keine freien Kokereikapazitäten mehr verfügbar sind und noch keine sonstigen Interessen, beispielsweise Gasinteressen, eine Rolle spielen. Sollte man sich in einem oder anderen Fall für den Bau einer Steinkohlenschwelanlage [illegible]

Über die Schwelung der Steinkohle in Verbindung mit der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese

Von F. Müller.

Einem Riesen aber kohlenreichen Land, das einen rasch wachsenden Treibstoffbedarf aufweist, ist ganz von selbst die Aufgabe gestellt, bei der Lösung der Frage der Herstellung von Treibstoffen auf Basis einheimischer Rohstoffe alle zur Verfügung stehenden Wege zu prüfen und, sofern und soweit sie sich als brauchbar erweisen haben, anzuwenden. Es sollte also nicht heißen, daß man die nationale Treibstoffrage nur durch ein Verfahren A oder B oder C lösen kann. Man wird diesen gewaltige Problem vielmehr am sichersten dadurch meistern, daß man die Verfahren A und B und C richtig angepaßt, nebeneinander anwendet. Es wird dadurch gleichzeitig erreicht, daß alle in Frage kommenden Verfahren von den verschiedenen Stellen in kürzester Zeit nebeneinander zu höchster Vollkommenheit entwickelt werden können. Ebenso wird aber auch das Sortenproblem beim Öl, auf das der Verfasser bereits im Jahre 1933 hinweisen konnte[1]), nach der günstigen Seite hin beeinflußt. Durch eine planvoll vorgenommene Ansetzung und Steuerung aller in Frage kommenden Kohleverflüssigungsverfahren — sei es auf Basis Steinkohle oder auf Basis Braunkohle — läßt sich gleichzeitig eine Gleichgewichtsstörung auf dem Markt der festen Brennstoffe möglichst vermeiden.

Über die Steinkohlenschwelung ist gerade in diesem Zusammenhang in den letzten Jahren wieder viel diskutiert worden. Die Gründe zu untersuchen, weswegen sie nur in verhältnismäßig geringem Umfang bislang festen Fuß fassen konnte, ist nicht Zweck dieser Ausführungen. Auch wird bewußt auf Einzelheiten und Zahlenangaben über die Steinkohlenschwelung verzichtet. Es sollen lediglich in großen Zügen etliche Gedankengänge wiedergegeben und herausgeschält werden, wie die Steinkohlenschwelung auf besonders wirkungsvolle Art und Weise berufen sein kann, einen gewissen Beitrag zur Lösung der nationalen Treibstoffrage beizutragen, und zwar in der Frage der Herstellung von Heizöl zu wohlfeilen Preisen mittels der in Kürze erstmalig in großen anzuwendenden Kombination der Steinkohlenschwelung mit der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese.

In mehr als sechsjähriger Arbeit sind bei der Fried. Krupp Aktiengesellschaft systematisch die wichtigsten mit der Steinkohlenschwelung zusammenhängenden Fragen — angefangen mit der Durchführung der Steinkohlenschwelung bis zur mannigfachsten Verwendung der Schwelerzeugnisse — gründlich studiert worden. Grundsätzliche Bemerkungen zur Frage der Steinkohlenschwelung wurden gelegentlich des Chemie-Ingenieur-Kongresses in London[2]) vorgetragen. Eine Reihe von Angaben über die bei der Fried. Krupp Aktiengesellschaft gewonnenen Erkenntnisse über die Durchführung der Steinkohlenschwelung wurden schon früher veröffentlicht[3]). Weitere Mitteilungen bringt der nachfolgende Aufsatz von K. Brüggemann. Über neuartige Verwendungszwecke von Steinkohlenschwelkoks hat W. Demann[4]) vor kurzem berichtet. Die vor einiger Zeit an einer Stelle laut gewordene Ansicht, wonach sowohl der Steinkohlen- als auch der Braunkohlenschwelkoks mehr oder weniger zu den Abfallbrennstoffen gehört[5]), ist abzulehnen.

Über unsere Arbeiten auf dem Gebiet der Verwendung von Steinkohlenschwelteer und seine Aufarbeitung auf mannigfache Art soll erst später ausführlicher berichtet werden.

Auf Grund der Arbeiten bei den Stinneszechen in den Jahren 1922 bis 1926 konnte der Verfasser bereits vor 12 Jahren darauf hinweisen, daß der Steinkohlenschwelkoks für die Wassergaserzeugung der damals erst im Laboratorium entwickelten Fischer-Tropsch-Synthese eine besonders große Rolle spielen kann[6]). Als besonderer Vorzug der Kombination der Steinkohlenschwelung mit der Fischer-Tropsch-Synthese — bezogen auf die Ausgangskohle — wurde in der genannten Veröffentlichung einerseits eine maximale Überzeugung gegenüber der Kombination der Fischer-Tropsch-Synthese mit der Hochtemperaturverkokung und zum anderen eine wirtschaftlichere Wassergaserzeugung hervorgehoben. Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, daß durch eine solche Anwendung der Steinkohlenschwelung eine Beunruhigung des Brennstoffmarktes ausgeschlossen würde.

Was die Verwendung von Steinkohlenschwelteer als Heizöl anbelangt, so hat die so oft zu hörende Frage wegen der Mischbarkeit des Steinkohlenschwelteers mit anderen Ölen nicht immer die Bedeutung, die man ihr häufig beimißt, da bekanntlich auch die Heizöle aus Erdölen unter sich der Forderung einer unbedingten Mischbarkeit nicht entsprechen. Bei Erwähnung von „Schwelteer als Heizöl" ist hier nur an die Steinkohlenschwelung in indirekt beheizten Öfen (sogenannte Heizflächenverfahren) gedacht. Der nach diesen Verfahren erzeugte Schwelteer läßt sich in den allermeisten Fällen ohne Aufbereitung direkt als Heizöl verwenden. Darüber hinaus kann man aber — soweit Heizflächen- als auch Spülgasverfahren — nach neuen Methoden zu asphaltarmen oder asphaltfreien, mischbaren Ölen einer Art Universal-Heiz- und Treiböl aufarbeiten. Lediglich die Ausbeuten an Öl sind bei beiden Teeren verschieden, wobei der Heizflächenteer günstiger liegt.

Die Anwendung der Steinkohlenschwelung an Stelle der Hochtemperaturverkokung zur Herstellung der Ausgangsbrennstoffe für die Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese ist dort unter allen Umständen interessant, wo keine freien Kokereikapazitäten mehr verfügbar sind und auch keine sonstigen Interessen, beispielsweise Gasinteressen, eine Rolle spielen. Sollte man sich in einem oder anderen Fall für den Bau einer Steinkohlenschwelanlage entscheiden, obwohl bereits Hochtemperaturkoks für Fischer-Tropsch-Anlagen zur Verfügung steht, so kann die neu erzeugte Schwelkoks der bereits koksverbrauchenden Fischer-Tropsch-Anlage zugeführt werden, während der dadurch frei gemachte Hochtemperaturkoks den Zwecken zuzuführen ist, für die sonst gegebenenfalls neue Kokereien errichtet werden müßten. Man wird in Zukunft zweckmäßig von Fall zu Fall prüfen müssen, ob und wann die Entgasung der Steinkohle über die Hochtemperaturverkokung oder über die Schwelung erfolgen soll. In Fälle der Kombination der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese mit der Steinkohlenschwelung, in der der Schwelkoks den Hochtemperaturkoks zu ersetzen hat, spielt die Frage der Ausgangskohle nur eine untergeordnete Rolle, da sie ja in jedem Falle entgast werden muß. Es steht fest, daß bei der Kombination der Steinkohlenschwelung mit der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese die Gesamtausbeute an satzfreien Ölen etwa 20 bis 30% größer als bei der Verbindung der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese mit der Hochtemperaturverkokung ist und daß im Hinblick auf die spezifisch bessere Brauchbarkeit des Schwelkokses für die Wassergaserzeugung eine Kohlenersparnis bei Anwendung der Steinkohlenschwelung in Verbindung mit der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese eintritt. Mit der rationellen Bewirtschaftung der Steinkohle im Hinblick auf die Ölgewinnung bei Anwendung der Kombination Steinkohlenschwelung mit Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese geht also eine größtmögliche Schonung der Kohlenvorräte Hand in Hand. Auf die Kombination der Schwelung mit der Hydrierung (I. G.- oder Pott-Broche-Stinnes-Verfahren) ist absichtlich hier nicht näher eingegangen; auch hier stellt im Vergleich zum Hochtemperaturkoks Schwelkoks einen wertvolleren Rohstoff für die Wassergasgewinnung zur Wasserstoffbereitung dar, abgesehen davon, daß man auch auf der Ölseite manche interessante Kombination vornehmen könnte[7]).

Bei unseren Arbeiten über die Kombination der Steinkohlenschwelung mit der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese ist bewußt offengelassen worden, ob wir uns lediglich auf die Schwelung von Gaskohle oder Gasflammkohle beschränken sollten. Die Durchführung der Schwelung mit den genannten Kohlen im indirekt beheizten Ofen ist, wie der nachfolgende Aufsatz von K. Brüggemann zeigt, ohne weiteres möglich. Im Hinblick aber auf die bereits gestreifte Tatsache, daß bei der Kombination der Verkokung mit der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese sowieso Fett- und oder Gaskohlen verbraucht werden, könnte u. U. für die unmittelbare Schwelung in Spülgas-öfen) auch Eisenverbrauchsöfen anderen, die nicht allenfalls von denjenigen der Heizflächenverfahren entfernt sind. Dabei ist darauf hinzuweisen, daß auch die Heiz-

[1]) Müller, Öl u. Kohle 12 (1936) S. 513/19.
[2]) Meyer, Frankfurt a. M., Sonderdruck aus Gas- u. Wasserfach 80 (1937) S. 50/51.
[3]) Glückauf 73 (1937) S. 1101/06.
[4]) Technische Mitteilungen, Organ des „Haus der Technik", Heft 12, 1. 8. 1937, S. 387.
[5]) Z. VDI 70 (1926) S. 1695/10.
[6]) A. Hagemann, „Katalytische Druckhydrierung nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren", Technik und Betrieb, Blätter der Frankfurter Zeitung v. 10. 6. 1939, S. 18.
[7]) A. Hagemann, „Katalytische Druckhydrierung nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren", Technik und Betrieb, Blätter der Frankfurter Zeitung v. 10. 6. 1939, S. 18.

in der genannten Veröffentlichung einerseits eine maximale Öltreuerzeugung gegenüber der Kombination der Fischer-Tropsch-Synthe mit der Hochtemperaturverkokung und zum anderen eine wirtschaftlichere Wassergaserzeugung hervorgehoben. Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, daß durch eine solche Anwendung der Steinkohlenschwelung eine Beunruhigung des Brennstoffmarktes ausgeschlossen würde.

Was die Verwendung von Steinkohlenschwelteer als Heizöl anbelangt, so hat die so oft zu hörende Frage wegen der Mischbarkeit des Steinkohlenschwelteers mit anderen Ölen nicht immer die Bedeutung, die man ihr häufig beimißt, da bekanntlich auch die Heizöle aus Erdölen unter sich der Forderung einer uneingeschränkten Mischbarkeit nicht entsprechen. Bei Erwähnung von „Schwelteer als Heizöl" sei hier nur an die Steinkohlenschwelung in indirekt beheizten Öfen (sogenannte Heizflächenverfahren) gedacht. Der nach diesen Verfahren erzeugte Schwelteer läßt sich in den allermeisten Fällen, ohne Aufbereitung direkt als Heizöl

[1]) Muller, Öl u. Kohle 12 (1936) S. 513 ff.

[2]) Meyer, Frankfurt a. M., Sonderdruck aus Gas- u. Wasserfach 80 (1937) S. 50/53.

[3]) Glückauf 73 (1937) S. 1161/66.

[4]) Technische Mitteilungen, Organ des „Haus der Technik", Heft 15, 1. 8. 1937, S. 367.

[5]) Z. VDI 70 (1926) S. 1605 ff.

Aufsatz von K. Bröggermann zeigt, ohne weiteres möglich. Im Hinblick aber auf die bereits gestreifte Tatsache, daß bei der Kombination der Verkokung mit der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese sowieso Fett- und oder Gaskohlen verbraucht werden, konnte auf Erörterung dieser Frage im vorliegenden Fall verzichtet werden. Darüber hinaus stehen wir auf dem Standpunkt, daß wir unter allen Umständen unsere Fett-, Gas- und Gasflammkohlen überhaupt verbrennen, wie nur möglich verwerten müssen und daß unsere Aufgabe im hiesigen Revier nicht zuletzt die ist, sie sich überhaupt nicht mehr oder nur schlecht verkokungsfähige gasarme Kohlen in mannigfachster Art zur Streckung der Kokskohlenvorräte heranzuziehen.

Auf den häufig gehörten Hinweis, daß die Steinkohlenschwelung noch zu sehr am Anfang ihrer technischen Durchbildung steht, ist zu erwidern, daß die Betriebsanlage Amalie ebenso wie die Anlage der Saargruben Aktiengesellschaft nunmehr seit über 2 Jahren in Betrieb sind und sich in ihren Grundsätzen bewährt haben. Wir wissen, daß sich Schwelanlagen mit solchen Öfen etwa gleich teuer wie Koksofenanlagen mit gleicher Durchsatzleistung errichten lassen und daß die Herstellung-kosten für Steinkohlen-schwelkoks etwa in der gleichen Größenordnung wie diejenigen des Hochtemperaturkokses liegen. Wir wissen ferner, daß bei den derzeitig zu erzielenden Erlösen für die Schwelerzeugnisse bei der Heizflächenschwelung die Wertsteigerung der Kohle durch die Schwelung eine größere als die durch die Verkokung ist. Dann kommt noch, daß der energetische Wirkungs-grad der Ölgewinnung mittels der Steinkohlenschwelung — selbst unter Berücksichtigung der geringen Verschlechterung des Energieinhaltes des Schwelkokses gegenüber der Ausgangskohle durch Aschegehalterhöhung — ein weitaus besserer ist als bei den anderen synthetischen Kohleverflüssigungsverfahren.

Da man bei den indirekt beheizten Schwelöfen in der Lage ist, jedwede Steinkohle, sofern sie überhaupt über Backvermögen verfügt, in stückigen Schwelkoks überzuführen, sind diese Bauarten u. E. bei dem derzeitigen Stand der Technik besonders interessant. Wenn man die Steinkohlenschwelung als Vorschaltstufe vor die Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese wirkungsvoll in das nationale Treibstoffprogramm sofort einschalten will, so wird man in vielen Fällen zunächst auf die Heizflächenverfahren zurückkommen, weil die Technik dieser Verfahren für die Mehrzahl der Kohlen schon sehr weit fortgeschritten ist, und weil ferner der bei den Heizflächenverfahren gewonnene Schwelteer in den allermeisten Fällen ohne Aufarbeitung als Heizöl verwandt werden kann. Die Schwelung in indirekt beheizten Öfen ist somit in diesem Fall in der Lage, das Nebenerzeugnis Schwelteer unmittelbar als Heizöl zur Verfügung zu stellen. Bei den Heizflächenverfahren gelegentlich nachgesagte höhere Eisenbedarf ist nach Ansicht des Verfassers nur eine Frage zweiter Ordnung. Andere Schwelverfahren, die sich nicht lediglich auf die Schwelung von nachbackenden Kohlen beschränken wollen, werden durch die Vorbereitung der Schwelkohle (z. B. für die unmittelbare Schwelung in Spülgasöfen) auch Eisenverbrauchsziffern aufweisen, die nicht allzuweit von denjenigen der Heizflächenverfahren entfernt sind. Dabei ist darauf hinzuweisen, daß auch die Heizflächenverfahren noch weiter verbesserungs-fähig sind.

Die eben skizzierten Gedankengänge sollen die Überlegungen, die zu der von der Fried. Krupp Aktiengesellschaft im großen angewandten Kombination der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese mit der Steinkohlen-schwelung geführt haben, kurz wiedergeben. Es werden sicherlich auch bei der Steinkohlenschwelung noch eine Reihe von Fragen zu lösen sein, sowohl was die Technik des Verfahrens als auch was die Aufarbeitung der Schwelerzeugnisse anbelangt. Wir halten es aber für richtig, trotz dieser Tatsache auf Grund der von uns gemachten Erfahrungen den einmal als richtig erkannten Weg der besten Auswertung der für die Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese benötigten Ausgang-kohle konsequent nunmehr auch betrieblich weiterzugehen, um nicht nur unseren Beitrag zur Deckung des Benzinbedarfs, sondern auch zur Deckung des Heizölbedarfs beizusteuern.

Zum Schluß darf noch darauf hingewiesen werden, daß die Voraussetzungen für die Steinkohlenschwelung in Deutschland andere sind als im Ausland. Im Hinblick auf die Erschließung neuer Absatzquellen für Schwelkoks und den Erhalt des Gleichgewichts auf dem Markt der festen Brenn-stoffe liegen die Verhältnisse bei uns durch Neuerrichtung der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Anlagen besonders günstig. Andererseits ist das Ausland, sofern es die Schwelung als Kohleveredelungsverfahren heranzieht, besser gestellt, weil dort der Schwelkoks vornehmlich in den Hausbrand, und zwar zu guten Preisen, geht, während bei uns gerade der Schwelkoks als Industriekoks mit dem Hochtemperaturkoks verglichen werden muß. Durch diese Aufgabestellung ist aber gerade in Deutschland zum Unterschied vom Ausland von vornherein die Gewähr gegeben, daß die Wirtschaftlichkeit der Steinkohlenschwelung in dem engen oben skizzierten Rahmen auf sichere Füße gestellt wird. Daß das Ausland selbst die Bedeutung der Steinkohlenschwelung für die Heizöl- und Schwerölbreite klar erkennt, zeigt u. a. auch der Siebenjahresplan Japans[6]), in dem auch der Schwelung ein wesentlicher Anteil an der Herstellung von Schweröl zufällt. Auch im Ausland kommt der Kombination der Steinkohlenschwelung mit der Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Synthese oder mit der Wasserstofferzeugung eine erhebliche Bedeutung zu, sofern backende Kohlen vorliegen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß der Steinkohlen-schwelkoks besondere Eigenschaften hat, die ihn für eine Reihe von Vergasungs-zwecken zu einem um seiner selbst willen begehrten Brenn-stoff machen. Er wird sich daher ganz von selbst weitere Absatzquellen erschließen, die ihm seine Eigenschaften wegen zustehen und damit der Steinkohlenschwelung in der Reihe der Kohleveredlungsverfahren ihren Platz sichern.

[6]) Hesse, Bergwerksztg. v. 21. 9. 1937.

(5) A. Hagemann, „Katalytische Druckhydrierung nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren", Technik und Betrieb, Blätter der Frankfurter Zeitung v. 10. 6. 1938, S. 18.

TITLE PAGE

J. Viskosimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Mischbarkeit von Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere von Heizölen von Dr. Demann und H. E. Asbach.

Viscosimetric methods for determination of the miscibility of mixtures of hydrocarbons, especially of heating oils.

Frame Nos. 626 - 635

Frame Nos. 826 - 835

In der Zahlentafel 3 und in der Abbildung 6 (Seite 41) sind die Trommelfestigkeiten und Ilseder Zahlen von 3 Versuchsreihen von je 10 Einzelversuchen gegenübergestellt worden. Aus den Werten geht hervor, daß die mit der 5- und 50-kg-Trommel gefundenen Ergebnisse sehr gut übereinstimmen, was inzwischen auch durch weitere Versuche bestätigt wurde.

Zum Schluß sei erwähnt, daß nicht davon gesprochen worden ist, bei der Prüfung von Hochtemperaturkoks die 50-kg-Trommel durch die 5-kg-Trommel zu ersetzen. Infolge der größeren Ausfallmengen wird die 50-kg-Trommel stets exaktere Werte liefern. Die 5-kg-Trommel soll lediglich für den Betrieb eine wertvolle Ergänzung sein und dort eingesetzt werden, wo es darauf ankommt, mit kleinerem Material- und Kostenaufwand laufend Prüfungsergebnisse zu bekommen, die z. B. über den Einfluß von Schwankungen in der physikalischen Koksbeschaffenheit auf den Betrieb von Generatoren, Hochöfen usw. möglichst unmittelbar unterrichten.

Zusammenfassung.

Um den Schwelkoks in einer Körnung von 40 bis 90 mm, der in Wassergasgeneratoren vergast wird, laufend auf seine physikalische Beschaffenheit untersuchen zu können, wurde eine 5-kg-Trommel entwickelt. Die Verhältnisse bei der Prüfung wurden so gestaltet, daß die mit der 5-kg-Trommel ermittelte Koksfestigkeit und Ilsederzahl eine genügend genaue Übereinstimmung mit den in der Syndikatstrommel gefundenen Werten ergeben.

Da der Material- und Kostenaufwand bei der 5-kg-Trommel gegenüber der 50-kg-Trommel wesentlich geringer ist, werden die Versuche auch auf die Prüfung von Hochtemperaturkoks ausgedehnt. Auch in diesem Falle wurde eine sehr gute Übereinstimmung erzielt.

Die 5-kg-Trommel ist nicht als Ersatz für die 50-kg-Trommel gedacht, da die 50-kg-Trommel infolge ihres größeren Einsatzes exaktere Werte liefern wird. Die 5-kg-Trommel soll vielmehr dort eingesetzt werden, wo es sich um laufende Prüfungen handelt, die bei der Anwendung der 50-kg-Trommel infolge des zu großen Aufwandes nicht durchgeführt werden können.

Viskosimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Mischbarkeit von Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere von Heizölen

Von W. Demann und H. R. Asbach.

Die Frage, ob verschiedene Kohlenwasserstoffgemische in allen Mischungsverhältnissen oder nur innerhalb eines bestimmten Bereiches miteinander mischbar sind, wird letzten Endes durch das Fehlen bzw. Auftreten von Ausflockungen, wie Hartasphalt und freiem Kohlenstoff, entschieden. Demgemäß muß sich eine Prüfung der Mischbarkeit zunächst auf einen sicheren qualitativen oder auch quantitativen Nachweis von Ausflockungen erstrecken, die unmittelbar nach erfolgter Mischung gebildet werden. Außerdem ist es erforderlich, zumal bei höhersiedenden Kohlenwasserstoffölen bzw. Ölmischungen, festzustellen, ob und gegebenenfalls in welchem Umfang nach längerer Lagerzeit noch eine Ausflockung eintritt, die u. U. sofort nach dem Vermischen nicht erkennbar ist.

Im Gange der bisher an verschiedenen Mischungssystemen angestellten Untersuchungen, über deren Ergebnisse bereits vor einigen Jahren berichtet wurde[1]), hat sich gezeigt, daß die zum Nachweis von Ausflockungen bisher vorgeschlagenen Bestimmungsverfahren nicht in allen Fällen einen sicheren Nachweis von bereits gebildeten Ausflockungen ermöglichen. Verschiedene der auch heute noch angewendeten qualitativen und quantitativen Verfahren[2]) gestatten wohl einen sicheren und einwandfreien Nachweis bei niedrig viskosen Ölmischungen. Sie versagen jedoch zum größten Teil, wenn es sich um die Untersuchung von Mischungen höher viskoser, dunkler und undurchsichtiger Heizöle handelt. Auch die zur Prüfung und zum Nachweis erst nach längerer Lagerzeit gebildeter Ausflockungen vorgeschlagenen Untersuchungsverfahren[3]), bei denen die betreffenden Mischungen längere Zeit als Standproben aufbewahrt und dann meist auf Grund visueller Beobachtungen auf das Vorhandensein von Ausfällungen geprüft wurde, haben vielfach keinen befriedigenden Erfolg ergeben können.

Im Zusammenhang mit planmäßigen Untersuchungen, die seit Jahren innerhalb des Krupp-Konzerns zur Ermittlung der Mischbarkeit von Ölen durchgeführt wurden, wurde in Ergänzung der bisher bekanntgewordenen Untersuchungsverfahren im Jahre 1930 eine neue Methode entwickelt, die die vorher erwähnten Nachteile vermeiden soll. Sie will nicht für sich in Anspruch nehmen, in allen Fällen die bisher zu diesem Zweck angewandten Analysenverfahren zu ersetzen. Sie sollte vielmehr die Lücke schließen, die die bekannten Verfahren noch offen lassen, und vornehmlich die Erkennung von Ausflockungen in Mischungssystemen mit höher viskosen und undurchsichtigen Mischungskomponenten ermöglichen. An das neue Untersuchungsverfahren mußte von vornherein die Anforderung gestellt werden, daß eine in allen Fällen exakte, d. h. reproduzierbare Ermittlung von bereits eingetretenen oder im praktischen Betrieb erst nachträglich nach gewissen Lagerzeit eintretenden Ausflockung erfolgt.

[1]) Demann: Mischbarkeit von Heizölen. Glückauf 76 (1940) S. 65/68.
[2]) Mardert: Öl u. Kohle 11 (1935) S. 1162.
[3]) DIN DVM B 3701 (4 u. Kok. 11 (1935) S. 761
DIN DVM B 3702 (4 u. Kok. 11 (1935) S. 761

827

Die Frage, ob verschiedene Kohlenwasserstoffgemische in allen Mischungsverhältnissen oder nur innerhalb eines bestimmten Bereiches miteinander mischbar sind, wird letzten Endes durch das Fehlen bzw. Auftreten von Ausflockungen, wie Hartasphalt und freiem Kohlenstoff, entschieden. Demgemäß muß sich eine Prüfung der Mischbarkeit zunächst auf einen sicheren qualitativen oder auch quantitativen Nachweis von Ausflockungen erstrecken, die unmittelbar nach erfolgter Mischung gebildet werden. Außerdem ist es erforderlich, zumal bei höhersiedenden Kohlenwasserstoffölen bzw. Ölmischungen, festzustellen, ob und gegebenenfalls in welchem Umfang nach längerer Lagerzeit noch eine Ausflockung eintritt, die u. U. sofort nach dem Vermischen nicht erkennbar ist.

Im Gange der bisher an verschiedenen Mischungssystemen angestellten Untersuchungen, über deren Ergebnisse bereits vor einigen Jahren berichtet wurde[1]), hat sich gezeigt, daß die zum Nachweis von Ausflockungen bisher vorgeschlagenen Bestimmungsverfahren nicht in allen Fällen einen sicheren Nachweis von bereits gebildeten Ausflockungen ermöglichen. Verschiedene der auch heute noch angewendeten qualitativen und quantitativen Verfahren[2]) gestatten wohl einen sicheren und einwandfreien Nachweis bei niedrig viskosen Ölmischungen. Sie versagen jedoch zum größten Teil, wenn es sich um die Untersuchung von Mischungen höher viskoser, dunkler und undurchsichtiger Heizöle handelt. Auch die zur Prüfung und zum Nachweis erst nach längerer Lagerzeit gebildeter Ausflockungen vorgeschlagenen Untersuchungsverfahren[3]), bei denen die betreffenden Mischungen längere Zeit als Ständerproben aufbewahrt und dann meist auf Grund visueller Beobachtungen auf das Vorhandensein von Ausfällungen geschlossen wurde, haben vielfach keinen befriedigenden Erfolg erzielen können.

Im Zusammenhang mit planmäßigen Untersuchungen, die seit Jahren innerhalb des Krupp-Konzerns zur Ermittlung der Mischbarkeit von Heizölen durchgeführt wurden, wurde in Ergänzung der bisher bekanntgewordenen Untersuchungsverfahren im Jahre 1939 eine neue Methode entwickelt, die die vorher erwähnten Nachteile vermeiden soll. Sie will nicht für sich in Anspruch nehmen, in allen Fällen die bisher zu diesem Zweck angewandten Analysenverfahren zu ersetzen. Sie sollte vielmehr die Lücke schließen, die die bekannten Verfahren noch offen ließen, und vornehmlich die Erkennung von Ausflockungen in Mischungssystemen mit höher viskosen und undurchsichtigen Mischungskomponenten ermöglichen. An das neue Untersuchungsverfahren mußte von vornherein die Anforderung gestellt werden, daß eine in allen Fällen exakte, d. h. reproduzierbare Ermittlung von bereits eingetretenen oder im praktischen Betrieb erst nach einer gewissen Lagerzeit eintretenden Ausflockung erfolgt.

[1]) Brennst.-Wirtschaft u. Heizölen. Glückauf 70 (1934) S. 81/93; Maaßen: Öl u. Kohle 13 (1937) S. 1162.

[2]) DIN DVM E 3791 Öl u. Kohle 14 (1938) S. 761; DIN DVM E 3793 Öl u. Kohle 14 (1938) S. 761.

827 578

Zahlentafel 1.

Oberflächenspannung bei 20° C in dyn/cm Heizöl A	Oberflächenspannung bei 20° C in dyn/cm des zugesetzten Heizöles	Oberflächenspannung bei 20° C in dyn/cm der Mischung 50:50	Bemerkungen
34,66	30,20	32,51	Ausfällung
34,26	32,14	33,50	keine Ausfällung
31,86	33,11	34,10	Keine Ausfällung

Vor Beschreibung des von uns entwickelten Verfahrens und der bei seiner Anwendung erhaltenen Ergebnisse erscheint es angebracht, kurz auf seine Grundlagen einzugehen.

Die Mischbarkeit von Heizölen wird definiert durch das bei und nach dem Vermischen festzustellende Fehlen der bereits genannten Ausflockungen. Die bei der Mischung von Heizölen, soweit diese Hartasphalt und freien Kohlenstoff enthalten, unter bestimmten Bedingungen mögliche Ausflockung von Hartasphalten und von freiem Kohlenstoff wird nach Angaben aus dem Schrifttum in der Hauptsache durch den Einfluß von Verbindungen einer geringeren Oberflächenspannung als der der jeweiligen Öle, denen sie zugesetzt werden, ausgelöst[4]). Hierdurch soll je nach den im einzelnen vorliegenden Verhältnissen eine Störung des vorher stabilen, kolloidalen Systems hervorgerufen werden können, die nach den Erkenntnissen der Kolloidchemie letzten Endes auf eine Erhöhung der Grenzflächenspannung zurückzuführen ist. Diese Veränderung der Grenzflächenenergie führt im Endzustande zu einer Koagulation der dispergierten Phase. Wie durch Untersuchungen der Löslichkeit von hochpolymeren Stoffen in verschiedenen Lösungsmitteln durch W. L. H. Moll[5]) nachgewiesen werden konnte, gehen der eigentlichen Koagulation unter Umständen Quellungs-, Solvations- und andere Vorgänge voraus, die sich alle mit unterschiedlicher Geschwindigkeit abspielen können. Erst nachdem diese Zwischenzustände durchlaufen sind, setzt die Ausflockung ein.

Abgesehen von der exakten und reproduzierbaren Feststellung von bereits unmittelbar nach der Mischung erfolgten Ausfällungen, sollte daher besonders in solche Fälle, bei denen erst in geraumer Zeit nach der Mischung eine Ausflockung eintritt, versucht werden, als Ersatz der schwierig durchzuführenden Lagerversuche auch die der Ausflockung vorangehenden Zustände reproduzierbar nachzuweisen. Dabei war es uns von vornherein klar, daß eine solche Messung — aus noch später zu erörternden Gründen — nur qualitativer Natur sein konnte. Bei näherer Betrachtung liegt jedoch in dieser Tatsache keine Einschränkung der Auswertungsmöglichkeit eines Meßverfahrens begründet, da, zumal bei höher viskosen Mischungen von Kohlenwasserstoffölen, im Falle einsetzender Koagulation meist nicht mehr von einer mehr oder weniger klaren Trennung einer festen und flüssigen Phase, d. h. der Möglichkeit, eine quantitative Bestimmung genau durchzuführen, gesprochen werden kann.

Da bekanntlich die meisten Heizöle kolloidale Systeme sind, lag es auf der Hand, die bei der Mischung verschiedener Öle miteinander unter gegebenen Umständen eintretende Ausflockung und die dadurch im Endzustand bedingte Inhomogenisierung mit Verfahren festzustellen, die hierauf besonders ansprechen. Da es sich ferner bei der eintretenden Ausflockung größtenteils um physikalische Vorgänge handelt, versprach die Anwendung eines physikalischen Meßverfahrens von vornherein hierfür am ehesten Aussicht auf Erfolg.

Neuere Untersuchungen aus bisher unveröffentlichten gemeinsam mit Herrn Dr. Porsch durchgeführten Arbeiten[6]) haben gezeigt, daß eine Koagulation nicht allein durch eine Erniedrigung der Oberflächenspannung erklärt werden kann. Es wurde vielmehr gefunden, daß in Mischungen von Kohlenwasserstoffölen, bei denen eine Komponente die Oberflächenspannung des Gemisches unter die Oberflächenspannung der anderen Mischungskomponente senkt, teils keine, teils starke Ausflockungen hervorgerufen werden. Der genaue Nachweis hierfür konnte — Zahlentafel 1 zeigt, dadurch erbracht werden, daß z. B. ein hartasphalthaltiges Heizöl im gleichen Mischungsverhältnis jeweils verschiedene Öle mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen zugegeben wurden. In jedem Falle tritt eine Erniedrigung der Oberflächenspannung des Gemisches unter die Oberflächenspannung der einen Komponente ein. Alle zugegebenen Öle müssen im umfassenderen Sinne als kapillaraktiv bezeichnet werden. In einem Falle erfolgte Hartasphaltausfällung, in den beiden anderen aufgeführten Fällen nicht.

Die aus diesen bisher unveröffentlichten Arbeiten sich ergebenden Erkenntnisse lassen darauf schließen, daß neben der Oberflächenspannung die chemische Natur und die Dielektrizitätskonstanten der an einer Mischung beteiligten Öle eine beachtliche Rolle bei der etwa eintretenden Koagulation spielen. Hierbei läßt besonders die Änderung der Dielektrizitätskonstante der Mischung gegenüber der der Komponenten, wenn auch keine völlige, so doch eine wesentlich weniger durchbrochene Gesetzmäßigkeit erkennen als dies bei der Oberflächenspannung der Fall ist. Trotzdem ist es bisher noch nicht gelungen, die Änderung dieser physikalischen Größen in eine klare Beziehung zu einer bereits eingetretenen oder in meßbarer Zeit eintretenden Ausflockung einer Ölmischung zu bringen.

Es ist nun aus dem Schrifttum bekannt, daß die Viskosität besonders unter Kolloiden eine sehr empfindliche Größe ist, die sich schon bei geringfügiger Änderung der Systembedingungen, insbesondere der Struktur, meßbar verändert[7]). Es war daher zu vermuten, daß von allen Meßverfahren ein geeignetes viskosimetrisches Verfahren am ehesten die Möglichkeit

[3]) J. J. Nellensteyn: Chem. Weekbl. 36 (1939) S. 362/66.

[4]) W. J. H. Moll: Kolloid-Beih. 49 (1939) S. 1/79.

[5]) Vergleiche auch H. Porsch: Technische Mitteilungen Krupp, Forschungsberichte (Stahlsiede 1) 5 (1943) S. 57.

[6]) Wo. Ostwald: Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1918, S. 181; Wo. Ostwald: Kolloid-Z. 12 (1913) S. 217/22.

000620

für eine genaue Verfolgung der Zustandsänderungen kolloidaler Systeme bieten würde, wie sie bei Heizölmischungen [illegible]

$$\mu = \frac{2r^2 g \sin\alpha}{9v} \cdot (\varrho - \varrho_0) \cdot t \qquad (6)$$

zustände durchlaufen sind, setzt die Ausflockung ein.

Abgesehen von der exakten und reproduzierbaren Feststellung von bereits unmittelbar nach der Mischung erfolgten Ausfällungen, sollte daher besonders in solche Fälle, bei denen erst in geraumer Zeit nach der Mischung eine Ausflockung eintritt, versucht werden, als Ersatz der schwierig durchzuführenden Lagerversuche auch die der Ausflockung vorangehenden Zustände reproduzierbar nachzuweisen. Dabei war es uns von vornherein klar, daß eine solche Messung — aus noch später zu erörternden Gründen — nur qualitativer Natur sein konnte. Bei näherer Betrachtung liegt jedoch in dieser Tatsache keine Einschränkung der Auswertungsmöglichkeit eines Meßverfahrens begründet, da, zumal bei höher viskosen Mischungen von Kohlenwasserstoffölen, im Falle einsetzender Koagulation meist nicht mehr von einer mehr oder weniger klaren Trennung einer festen und flüssigen Phase, d. h. der Möglichkeit, eine quantitative Bestimmung genau durchzuführen, gesprochen werden kann.

Da bekanntlich die meisten Heizöle kolloidale Systeme sind, lag es auf der Hand, die bei der Mischung verschiedener Öle miteinander unter gegebenen Umständen sich ergebenden Erkenntnisse lassen darauf schließen, daß neben der Oberflächenspannung die chemische Natur und die Dielektrizitätskonstanten der an einer Mischung beteiligten Öle eine beachtliche Rolle bei der etwa eintretenden Koagulation spielen. Hierbei läßt besonders die Änderung der Dielektrizitätskonstante der Mischung gegenüber der der Komponenten, wenn auch keine völlige, so doch eine wesentlich weniger durchbrochene Gesetzmäßigkeit erkennen, als dies bei der Oberflächenspannung der Fall ist. Trotzdem ist es bisher noch nicht gelungen, die Änderung dieser physikalischen Größen in eine klare Beziehung zu einer bereits eingetretenen oder in meßbarer Zeit eintretenden Ausflockung einer Ölmischung zu bringen.

Es ist nun auch dem Schrifttum bekannt, daß die Viskosität besonders unter Kolloiden eine sehr empfindliche Größe ist, die sich schon bei geringfügiger Änderung der Systembedingungen, insbesondere der Struktur, meßbar verändert[7]). Es war daher zu vermuten, daß von allen Meßverfahren ein geeignetes viskosimetrisches Verfahren am ehesten die Möglichkeit

[6]) Vergleiche auch H. Pasche: Technische Mitteilungen Krupp Forschungsberichte (Sonderheft) (1) 6 (1943) S. 57

[7]) Wo. Ostwald: Grundlagen der Kolloidchemie. Dresden 1912, S. 181. Wo. Ostwald: Kolloid-Z. 12 (1913) S. 213/22

[8]) W. L. H. Moll: Kolloid-Beih. 49 (1939) S. 1/79.

[9]) F. J. Nebeniera: Chem. Weekbl. 36 (1939) S. 342/56.

00029

für eine genaue Verfolgung der Zustandsänderungen kolloidaler Systeme bieten würde, wie sie bei Heizölmischungen schon vor Beginn der Ausflockung, d. h. Inhomogenisierung, wahrscheinlich sind. Von allen bisher in der Praxis erwähnten Zähigkeitsmessern erwies sich nach eingehenden Vorversuchen mit verschiedenen marktgängigen Geräten das von F. Höppler[8]) entwickelte Gerät hierfür am besten geeignet. Es beruht auf dem Grundsatz des Kugelfalles in einem geneigten Rohr. Aus der Laufzeit der Kugel läßt sich durch die Eichfaktoren die dynamische und kinematische Viskosität der zu untersuchenden Flüssigkeit bestimmen. Bisher ist es noch nicht gelungen, zu einer genauen mathematischen Ableitung der im Höppler-Viskosimeter stattfindenden Vorgänge zu gelangen. Zum besseren Verständnis des Nachfolgenden soll nun hier der Versuch unternommen werden, unter Anwendung bewußter Vereinfachungen eine Ableitung für die Zähigkeitsmessung nach dem Kugelfallverfahren zu geben, die trotz der oben gemachten Einschränkungen ausreicht, wenigstens die sich bei diesem Meßverfahren abspielenden Vorgänge sinngemäß mathematisch verständlich zu machen.

In den nachstehenden Formeln bedeuten:

m = Masse der Meßkugel,
σ = spezifisches Gewicht der Meßkugel,
ϱ = spezifisches Gewicht der Flüssigkeit,
r = Halbmesser der Meßkugel,
g = Erdbeschleunigung,
v = Geschwindigkeit der Meßkugel,
s = Meßweg,
α = Neigungswinkel des Fallrohres,
μ = dynamische Viskosität,
t = Laufzeit der Kugel.

Beim Eingeben der Kugel in das Rohr wirkt auf sie die Kraft

$$K_1 = m \cdot g \cdot \sin \alpha. \tag{1}$$

Dieser Kraft ist der Auftrieb, den die Kugel im Medium erfährt, entgegengerichtet, so daß die an der Meßkugel tatsächlich angreifende Kraft sich zu

$$K = \frac{4}{3} r^3 \pi (\sigma - \varrho) \cdot g \cdot \sin \alpha \tag{2}$$

berechnet.

Da sich die Meßkugel in einem viskosen Medium bewegt, ist die aus der Stokesschen Formel sich ergebende Widerstandskraft K_W

$$K_W = 6 \mu \cdot \pi \cdot r \cdot v \tag{3}$$

zu berücksichtigen. Es ergibt sich somit

$$\frac{4}{3} r^3 \pi (\sigma - \varrho) \cdot g \cdot \sin \alpha = 6 \mu \cdot r \cdot v \cdot \pi \tag{4}$$

und daraus

$$\mu = \frac{2 r^2 (\sigma - \varrho) \cdot g \cdot \sin \alpha}{9 v}. \tag{5}$$

Im Höppler-Viskosimeter wird nun die Sinkgeschwindigkeit der Kugel zwischen eingeritzten Marken, d. h. also der von der Kugel zurückgelegte Weg s in der Zeiteinheit t, bestimmt. Da die Kugel sich in der Meßstrecke mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegt, ergibt sich für v der Ausdruck $v = s/t$. Setzt man diesen Ausdruck für v in die Gleichung (5) ein, so erhält man

$$\mu = \frac{2 r^2 (\sigma - \varrho) \cdot g \cdot \sin \alpha}{9 s} \cdot (\sigma - \varrho) \cdot t. \tag{6}$$

Der erste Quotient besteht nur aus Konstanten, nämlich dem Kugelhalbmesser r, der Erdbeschleunigung g, dem Sinus des Neigungswinkels und dem Sinkweg s. Der letztere wird durch eingeritzte Marken auf dem Meßrohr ebenfalls zur Apparatekonstante.

Setzt man für den Ausdruck $\frac{2 r^2 g \cdot \sin \alpha}{9 s}$ den konstanten Wert A, so ergibt sich die Gleichung:

$$\mu = A (\sigma - \varrho) \cdot t. \tag{7}$$

Der Ausdruck zeigt, daß die Sinkzeit der Kugel direkt proportional der dynamischen Zähigkeit ist, multipliziert mit der Apparatekonstante A und der Auftriebskorrektur $(\sigma - \varrho)$. Eine Dimensionsbetrachtung der obigen Gleichung führt zum richtigen Dimensionswert für die dynamische Viskosität: ($g \cdot cm^{-1} \cdot sec.^{-1}$).

Die dem Höppler-Viskosimeter beigegebenen Meßkugeln überschneiden sich in der Aufeinanderfolge in ihren Meßbereichen. Bei Untersuchung eines homogenen Systems werden unter Anwendung zweier in ihrem Meßbereich sich überschneidender Kugeln innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende dynamische Viskositäten erhalten. Voraussetzung bei dieser Messung ist jedoch, daß die Gleitzeit der jeweils angewendeten Kugeln nicht unter 30 Sekunden liegt, da sonst das der Messung zugrunde liegende Stokessche Gesetz seine Gültigkeit verliert (Übergang von laminarer zur turbulenten Strömung). Eine derartige Messung mit zwei sich im Meßbereich überschneidenden Kugeln bezeichnen wir mit „Kugelschnitt". Dieser Ausdruck wird der Kürze halber im nachfolgenden Text angewandt werden.

Anders liegen jedoch die Verhältnisse bei Anwendung des Kugelschnittes im inhomogenen System innerhalb eines Bereiches, der es grundsätzlich gestattet, von einer Zähigkeitsmessung überhaupt noch zu sprechen. In einem solchen System ergibt die Messung mit zwei aufeinanderfolgenden Kugeln unterschiedlicher Gleitzeit, d. h. Kugeln mit verschiedenem Durchmesser, nicht mehr übereinstimmende, sondern verschiedene Zähigkeitswerte.

Ein Schnitt durch Fallrohr und Kugel des Höppler-Viskosimeters zeigt, daß die zu messende Flüssigkeit durch einen sichelförmigen Ringspalt an der Kugel vorbeiströmt. Die Größe dieses Ringspaltes ist abhängig vom Verhältnis des Rohrdurchmessers zum Kugeldurchmesser, und zwar besteht umgekehrte Proportionalität, d. h. je größer der Kugeldurchmesser, desto kleiner der sichelförmige Ringspalt. Ist die durch diesen Spalt hindurchtretende Flüssigkeit homogen, so werden sich für die Laufzeiten zweier Meßkugeln Werte ergeben, die, gemäß der Eichung des Gerätes, beim Einsatz in die Gleichung (7) in der Fehlergrenze gleiche Zähigkeiten liefern. Ist dagegen das durch den Ringspalt hindurchströmende Medium inhomogen, so werden sich diese Inhomogenitäten beim kleineren Ringspalt, d. h. also für die größere Kugel, stärker bemerkbar machen als beim größeren Ringspalt. Es tritt somit bei der größeren Kugel ein stärkerer Anstieg der Laufzeit t ein als bei der kleineren, was rechnerisch nach Formel (7) für die größere Kugel zu einer stärkeren Zähigkeitszunahme führt. Im Grenzfalle kann sogar durch Inhomogenitäten des zu

000629

messenden Systems die größere Kugel im Rohr steckenbleiben, also ihre Laufzeit $t = \infty$ werden, während die kleinere Kugel beim gleichen System noch meßbare Laufzeit aufweist. Nach diesen Ausführungen ist es einleuchtend, daß die Empfindlichkeit des Verfahrens vom Unterschied der Halbmesser der verwendeten Meßkugeln abhängt. Sie steigt mit steigendem Unterschied der Kugelhalbmesser, bei [illegible] bei der Bewertung auszuschalten, hat es sich im Laufe unserer Arbeiten herausgestellt, die zulässige Grenze für die Abweichung im Kugelschnitt zweckentsprechenderweise auf 2% festzulegen. Alle Systeme, die Abweichungen unterhalb dieses Wertes zeigen, können, wie sehr eingehende Versuche gezeigt haben, hinlänglich für technische Zwecke als homogen gelten. Stärker in-

[10]) F. Höppler: Z. techn. Phys. 14 (1933) S. 163.

Medium einsetzt, sind r und v bekannt. Es bleiben also noch die Größen η und ϱ zu bestimmen. Dazu dient die Messung der Fallzeit t und die Wägung der Kugel. Die tatsächlich angreifende Kraft sich zu

$$K = \frac{4}{3}\pi^2\pi(\varrho - \varrho) \cdot g \cdot \sin\alpha \quad (2)$$

berechnet.

Da sich die Meßkugel in einem viskosen Medium bewegt, ist die aus der Stokesschen Formel sich ergebende Widerstandskraft K_W

$$K_W = 6\pi\eta \cdot r \cdot v \quad (3)$$

zu berücksichtigen. Es ergibt sich somit

$$\frac{4}{3}\cdot\pi^2\pi(\varrho - \varrho) \cdot g \cdot \sin\alpha = 6\pi\eta \cdot r \cdot v \quad (4)$$

und daraus

$$\eta = \frac{2\,r^2(\varrho - \varrho) \cdot g \cdot \sin\alpha}{9\,v}. \quad (5)$$

Im Höppler-Viskosimeter wird nun die Sink geschwindigkeit der Kugel zwischen eingeritzten Marken, d. h. also der von der Kugel zurückgelegte Weg s in der Zeiteinheit t, bestimmt. Da die Kugel Weg s in der Zeiteinheit t, bestimmt. Da die Kugel sich in der Meßstrecke mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegt, ergibt sich für v der Ausdruck $v = s/t$. Setzt man diesen Ausdruck für v in die Gleichung (5) ein, so erhält man

[1]) F. Höppler: Z. techn. Phys. 14 (1933) S. 161.

fehlender Gleitzeit, d. h. Kugeln mit verschiedenem Durchmesser, nicht mehr übereinstimmende, sondern verschiedene Zähigkeitswerte.

Ein Schnitt durch Fallrohr und Kugel des Höppler-Viskosimeters zeigt, daß die zu messende Flüssigkeit durch einen sichelförmigen Ringspalt an der Kugel vorbeifließt. Die Größe dieses Ringspaltes ist abhängig vom Verhältnis des Rohrdurchmessers zum Kugeldurchmesser, und zwar besteht umgekehrte Proportionalität, d. h. je größer der Kugeldurchmesser, desto kleiner der sichelförmige Ringspalt. Ist die durch diesen Spalt hindurchtretende Flüssigkeit homogen, so werden sich für die Laufzeiten zweier Meßkugeln Werte ergeben, die, gemäß der Eichung des Gerätes, beim Einsatz in die Gleichung (7) in der Fehlergrenze gleiche Zähigkeiten liefern. Ist dagegen das durch den Ringspalt hindurchströmende Medium inhomogen, so werden sich diese Inhomogenitäten beim kleineren Ringspalt, d. h. also für die größere Kugel, stärker bemerkbar machen als beim größeren Ringspalt. Es tritt somit bei der größeren Kugel ein stärkerer Anstieg der Laufzeit t ein als bei der kleineren, was rechnerisch nach Formel (7) für die größere Kugel zu einer stärkeren Zähigkeitszunahme führt. Im Grenzfalle kann sogar durch Inhomogenitäten des zu

000629 572

untersuchenden Systems die größere Kugel im Rohr steckenbleiben, also ihre Laufzeit $t \to \infty$ werden, während die kleinste Kugel beim gleichen System noch meßbare Laufzeit aufweist. Nach diesen Ausführungen ist es einleuchtend, daß die Empfindlichkeit des Verfahrens vom Unterschied der Halbmesser der verwendeten Meßkugeln abhängt. Sie steigt mit steigendem Unterschied der Kugelhalbmesser, wobei jedoch zu beachten ist, daß die jeweils kleinere Kugel keine Laufzeit unter 10 Sekunden aufweisen darf.

Wie schon eingangs bemerkt, stellt die Viskosität eines Kolloids eine auf die geringsten Veränderungen der Systembedingungen ansprechende Größe dar. Will man nun auf Grund vorhandener Abweichungen im Kugelschnitt Rückschlüsse auf den Homogenitätsgrad bzw. Inhomogenitätsgrad der zu untersuchenden Flüssigkeit ziehen, so werden folgende Gesichtspunkte richtunggebend sein. Vor allem muß das zu messende Öl oder Ölgemisch frei oder weitgehend frei von körnigen Verunreinigungen sein, da diese, obwohl sie systemfremd sind, eine Inhomogenität vortäuschen, die in Wirklichkeit — im Sinne einer Inhomogenisierung durch Ausfällungen von Hartasphalten oder freiem Kohlenstoff — nicht vorliegt. Zur Ausschaltung dieser Fehlerquellen sind alle zu untersuchenden Öle einer vorhergehenden Filtration durch Glasfritten zu unterziehen. Weiterhin kann eine Inhomogenität durch einen zu hohen Wassergehalt der Mischungskomponenten bedingt sein. Da es sich jedoch bei der Beurteilung der Mischbarkeit nicht um die Erkennung eines Inhomogenitätszustandes im allgemeinen Sinne handelt, sondern vielmehr um den besonderen Fall der Inhomogenisierung durch Ausfällungen, wird man erwartungsgemäß, wie eingehende Versuche ergeben haben, den Wassergehalt der Öle unter 1% senken.

Neben den oben besprochenen Einflüssen von Fremdkörper- und Wassergehalt auf die Größe der Viskositätsabweichungen im Kugelschnitt sind noch folgende Punkte zu berücksichtigen. Jedes Gerät weist eine bestimmte Meßgenauigkeit auf, die beim Höppler-Viskosimeter unter Einhaltung der Arbeitsbedingungen etwa $\pm$ 0,5% beträgt. Diese Genauigkeit gilt für die normale Messung, die mit einer Kugel durchgeführt wird. Beim Kugelschnitt zeigt, wie ermittelt konnten, die Fehlergrenze auf $\pm$ 1% Abweichungen im Kugelschnitt in dieser Größenordnung fallen somit von vornherein in den Fehlerbereich des Gerätes und können nicht eindeutig auf eine Inhomogenität des zu untersuchenden Öles zurückgeführt werden. Weiterhin ist zu bedenken, daß technische Heizöle, um deren Mischbarkeitsbestimmung es sich hier vornehmlich handelt, keine homogenen Systeme in des Begriffes strengster Auslegung darzustellen brauchen. Viele dieser Öle werden schon bei ihrer Herstellung mit Fremdkörpern beladen, die in fein verteilter Form vorliegen, daß sie auch durch ein vorheriges Filtrieren nicht zu entfernen sind. Neben diesen Fremdstoffen können Inhomogenitäten durch fein verteilte Paraffinflöckchen und entsprechend auch durch hochdisperse Wassertröpfchen, wobei im letzteren Falle der Wassergehalt auch unter 1% liegen kann, hervorgerufen werden. Diese hierdurch bedingten meßbaren Inhomogenitäten sind jedoch in Falle einer Beurteilung der Mischbarkeit von Heizölen praktisch zu vernachlässigen. Um bei der Bewertung ausreichend zu halten, hat es sich im Laufe unserer Arbeiten herausgestellt, die zulässige Grenze für die Abweichung im Kugelschnitt zweckmäßigerweise auf 2%-festzulegen. Alle Systeme, die Abweichungen unterhalb dieses Wertes zeigen, können, wie sehr eingehende Versuche gezeigt haben, hinfort für technische Zwecke als homogen gelten. Steigt die Abweichung im Kugelschnitt dagegen über 2%, so ist dieses ein eindeutiges Zeichen für das Vorliegen einer für die Beurteilung der Mischbarkeit nicht zu vernachlässigenden Inhomogenisierung.

Der Grad der Abweichungen der mit beiden Kugeln beim Kugelschnitt gefundenen Zähigkeitswerte stellt nun, wie durch zahlreiche Versuchsreihen belegt werden konnte, ein qualitatives, genau reproduzierbares Maß für den Inhomogenitätsgrad der vorliegenden Mischung dar. Die geschilderte Erscheinung gibt somit ein Mittel an die Hand, um den Beginn und den Fortschritt einer Inhomogenisierung von Gemischen zweier oder mehrerer Heizöle festzustellen. An dieser Stelle sei bemerkt, daß die gleiche Erscheinung auch bei Erreichung der Teilmischungszone, zum Beispiel von Benzin und Anilin und ähnlichen Systemen zu beobachten ist.

Es ist zweckmäßig, zur Kennzeichnung der Mischbarkeit von Heizölen oder ihres Gegenteils den Beginn der Inhomogenisierung in Abhängigkeit einer in gleichen Intervallen erfolgenden Veränderung des Mischungsverhältnisses zu ermitteln. Auf diese Verfuchssystematik wird später noch näher eingegangen werden.

Außerdem besteht selbstverständlich die Möglichkeit, durch die Zähigkeitsmessung eines bestimmten Mischungsverhältnisses zweier oder mehrerer Heizöle zu erkennen, ob ein homogenes oder ein inhomogenes Gemisch vorliegt. Bei nicht miteinander mischbaren Heizölen läßt sich hierbei neben der der Ausflockung vorangehenden Inhomogenisierung auch die Ausflockung in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bestimmen. Der Beginn der Inhomogenisierung sagt, daß bei diesem Mischungsverhältnis nach längeren Lagerzeiten Ausflockung eintritt. Für die gebräuchlichsten Fälle genügt es, wenn zu diesem Zwecke Mischungssprünge von 20:20 Anteilen gewählt werden. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Viskositätsmischungsbeziehung von Ubbelohde und Walther ist folgendes zu bemerken:

In dem Viskositätstemperaturmeßblatt nach Ubbelohde und Walther[2]) ist auch ein Feld zur Berechnung der Mischungsviskosität zweier Öle enthalten, bei dessen Anwendung sich die „errechneten" Viskositäten aller Mischungen durch die gradlinige Verbindung der Viskositäten der Ausgangskomponente über dem Parameter des Mischungsverhältnisses ergeben. Trägt man in dieses Koordinatennetz die gefundenen Viskositätswerte der einzelnen Mischungen ein, so ergibt sich folgendes: Die Viskositätswerte eines homogenen, d. h. also mischbaren Systems von zwei Komponenten liegen entweder auf der obengenannten theoretisch geforderten geraden Linie oder aber meistens schwach darunter, wobei letzteres u. E. durch eine gegenseitige Auflösung von kristalloiden Anteilen, wie z. B. von Paraffinen und dergleichen, erklärt werden kann. Auf

[2]) Verlag S. Hirzel, Leipzig.

000630 572

jeden Fall ist aber bei Anwendung des Kugelschnittes, solange keine im Zeitpunkt der Messung vorhandene Inhomogenisierung oder gar Ausflockung vorliegt, eine Abweichung der gemessenen Viskositäten mit beiden Kugeln über den im vorhergehenden erläuterten Bereich von 2% hinaus nicht festzustellen (Voraussetzung ist völlige Temperaturbeständigkeit während der Messung).

Bei den inhomogenen Systemen liegen die Verhältnisse grundsätzlich anders. Innerhalb einer Mischungsreihe, d. h. also bei Änderung des Mischungsverhältnisses, treten Abweichungen auf, die sich in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis in Kurven darstellen lassen. Diese Kurven können, wie durch Versuche festgestellt wurde, in ihrer Form sehr verschieden sein. Sie können sich zum Beispiel in Form einer Glockenkurve darstellen, wobei der Höhepunkt der Kurve das Maximum der Abweichung bedeutet. Dieses Maximum kann bei einem Mischungsverhältnis von 50:50 Anteilen liegen, es kann aber auch bei einem Mischungsverhältnis von 80:20 Anteilen vorliegen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß — und dies schränkt, wie eingangs gesagt, die Anwendbarkeit des hier beschriebenen Verfahrens ein — nach vollkommen beendeter Sedimentation sämtlicher ausgeflockter Anteile der Kugelschnitt keine Abweichungen über 2% mehr zeigen kann. Die Messung ergibt unter diesen Umständen wieder den wahren Wert, die also im Idealfalle auch bei Entfernung der ausgeflockten Bestandteile, z. B. durch Filtration, erhalten

homogenen Systeme in des Begriffes strengster Auslegung darzustellen brauchen. Viele dieser Öle werden schon bei ihrer Herstellung mit Fremdkörpern beladen, die in so feiner verteilter Form vorliegen, daß sie auch durch ein vorheriges Filtrieren nicht zu entfernen sind. Neben diesen Fremdstoffen können Inhomogenitäten durch fein verteilte Paraffinflöckchen und entsprechend auch durch hochdisperse Wassertröpfchen, wobei im letzteren Falle der Wassergehalt auch unter 1% liegen kann, hervorgerufen werden. Diese hier durch bedingten meßbaren Inhomogenitäten sind jedoch im Falle einer Beurteilung der Mischbarkeit von Heizölen praktisch zu vernachlässigen. Um für

Viskositäten der Ausgangskomponente über dem Parameter des Mischungsverhältnisses ergeben. Trägt man in dieses Koordinatennetz die gefundenen Viskositätswerte der einzelnen Mischungen ein, so ergibt sich folgendes: Die Viskositätswerte eines homogenen, d. h. also mischbaren Systems von zwei Komponenten liegen entweder auf der obengenannten theoretisch geforderten geraden Linie oder aber meistens schwach darunter, wobei letzteres u. E. durch eine gegenseitige Auflösung von kristalloiden Anteilen, wie z. B. von Paraffinen und dergleichen, erklärt werden kann. Auf

*) Verlag S. Hirzel, Leipzig.

00063

jeden Fall ist aber bei Anwendung des Kugelschnittes, solange keine im Zeitpunkt der Messung vorhandene Inhomogenisierung oder gar Ausflockung vorliegt, eine Abweichung der gemessenen Viskositäten mit beiden Kugeln über den im vorhergehenden erläuterten Bereich von 2% hinaus nicht festzustellen (Voraussetzung ist völlige Temperaturbeständigkeit während der Messung).

Bei den inhomogenen Systemen liegen die Verhältnisse grundsätzlich anders. Innerhalb einer Mischungsreihe von zwei Komponenten tritt vor Erreichung der Mischungslücke, d. h. beim Beginn des Inhomogenitätsgebietes, meist ein Anstieg der gemessenen Viskosität über die Mischungsviskositätskurve, nach Ubbelohde und Walther ein. Hierbei ist u. U. bei dem gleichen Mischungsverhältnis eine Abweichung der mit beiden Kugeln bei Anwendung des Kugelschnittes gemessenen Viskositäten über 2% zunächst noch gar nicht feststellbar. Dies deutet darauf hin, daß eine der Ausflockung vorausgehende Quellung oder unter Umständen auch eine Solvatbildung eintritt, die nach neueren Feststellungen in vielen Fällen mit einer entsprechenden Veränderung des spezifischen Gewichtes parallel geht. Da diese Erscheinung als Vorläufer einer Inhomogenisierung im Sinne einer fortschreitenden Ausflockung der asphaltfällenden Komponente in dem betreffenden Mischungssystem anzusehen ist, ergibt sich nach unseren Versuchsergebnissen hieraus die Möglichkeit, in derartigen Fällen umständliche Lagerproben durch Viskositätsmessungen zu ersetzen. Denn in allen Fällen, in denen die gemessene Viskosität über die Mischungsviskositätskurve nach Ubbelohde und Walther steigt, liegen Mischungen vor, die, wenn auch unmittelbar nach der Mischung beim Kugelschnitt noch keine unzulässigen Abweichungen feststellen lassen, später inhomogen werden.

Nach Überschreitung dieses Bereiches, der nur bei hohen viskosen Mischungssystemen nachgewiesen werden kann, folgt die sogenannte Mischungslücke, d. h. das Gebiet der eigentlichen Inhomogenisierung. Von hier ab tritt beim Kugelschnitt sofort eine Abweichung der mit zwei Kugeln gemessenen Viskositäten über 2%, in mehr oder minder starkem Ausmaß ein. Ferner kann der zeitliche Fortschritt der Ausflockung vielfach noch dadurch erkannt werden, daß bei Wiederholung der Messung nach einiger Zeit die Reproduzierbarkeit der mit einer bestimmten Kugel erhaltenen Viskositätswerte nicht mehr vorhanden ist. In diesem Falle ist mit fortschreitender Zeitdauer ein Abfallen oder Ansteigen der Viskositätswerte festzustellen, wobei aber die Abweichung der mit aufeinanderfolgenden Kugeln erhaltenen Werte generell jedoch nicht gesetzmäßig bestehen bleibt. Dies deutet darauf hin, daß man es im ersten Falle mit dem Ausdruck einer je nach den vorliegenden Verhältnissen unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeit der jeweiligen Ausflockungen zu tun hat. Je schneller diese auftritt, desto mehr bzw. desto schneller wird bei einem bestimmten Mischungsverhältnis der mit einer bestimmten Kugel gemessene Viskositätswert absinken. Das Absinken der gegenüber den Viskositäten ist in Bezug auf die entsprechenden Punkte der Viskositätsmischungs-kurve nach Ubbelohde und Walther in diesem Falle jedoch bedeutend größer als bei mischbaren Systemen, in denen eine gegenseitige Lösung von vorher kristalloiden oder mikrokristalloiden Anteilen vorliegt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß — und dies schränkt, wie eingangs gesagt, die Anwendbarkeit des hier beschriebenen Verfahrens ein — nach vollkommen beendeter Sedimentation sämtlicher ausgeflockter Anteile der Kugelschnitt keine Abweichungen über 2% mehr zeigen kann. Die Messung ergibt unter diesen Umständen Werte, die man im Idealfalle auch bei Entfernung der ausgeflockten Bestandteile, z. B. durch Filtration, erhalten würde. Diese Verhältnisse, die durch verschiedene Untersuchungen bestätigt werden konnten, liegen vornehmlich bei niedrigviskosen, nicht mischbaren Systemen vor, bei denen die Sedimentationsgeschwindigkeit der ausgeflockten Anteile so groß sein kann, daß sie sich innerhalb kürzester Zeit (während der Messung) am Boden oder an der Oberfläche der jeweiligen Mischungen absetzen.

Im zweiten Falle, d. h. beim Anstieg der Viskosität nach zeitlicher Wiederholung der Messung, was nach den bisherigen Erkenntnissen nur bei höher viskosen Ölen eintritt, liegt u. E. ein mit meßbarer Reaktionsgeschwindigkeit ablaufender Ausfällungsvorgang vor, der im weiteren Verlauf einem Höchstmaß zustrebt und dann, je nach Größe der Sedimentationsgeschwindigkeit, auf diesem Wert verbleibt oder einem zeitlich bedingten Mindestmaß sich nähert. Unter Umständen kann die Reaktionsgeschwindigkeit bei 20° C so klein sein, daß eine Ausfällung von Hartasphalten oder freiem Kohlenstoff in meßbarem Maß erst nach vielen Stunden eintritt. In solchen Fällen wird unmittelbar nach dem Ansatz der zu untersuchenden Mischung der Kugelschnitt in der zulässigen Grenze übereinstimmen oder so geringe Abweichungen darüber zeigen, daß man das vorliegende System noch als mischbar bezeichnen dürfte. Um diesem Trugschluß nicht ausgesetzt zu werden, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, durch Erhöhung der Meßtemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der u. U. auftretenden Fällungsreaktion zu vergrößern. Eingehende Messungen haben gezeigt, daß bei 50° die Ausscheidung von Hartasphalten oder freiem Kohlenstoff in jedem Falle so rasch verläuft, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit so groß wird, daß die Kugelschnitte im entsprechenden Rahmen voneinander abweichen.

An dieser Stelle wäre noch ein Sonderfall zu erwähnen, der besonders bei paraffinbasischen Heizölen eintreten kann. Bei derartigen Ölen wurde beobachtet, daß bei 20° Meßtemperatur ohne Zusatz einer anderen Mischungskomponente erhebliche Abweichungen bis zu 9% im Kugelschnitt aufweisen können. Wird das gleiche Heizöl ohne jede weitere Behandlung bei 50° gemessen, so sinken die Abweichungen im Kugelschnitt unter 2%, d. h. also, sie bewegen sich in einer von uns erkannten, durchaus zulässigen Grenze. Es handelt sich hier um eine typische Inhomogenisierung durch Paraffinausscheidungen, die bei höheren Temperaturen wieder in Lösung gehen. Liegen asphaltische oder Ausfällungen von freiem Kohlenstoff vor, so würden bei Erhöhung der Meßtemperatur nach dem vorher Gesagten die Abweichungen im Kugelschnitt entweder bestehen bleiben oder noch größer werden. Bei derartigen Heizölen kann man von einer behebbaren Inhomogenisierung sprechen, wobei in Gegenüberstellung asphaltische oder Ausscheidungen von freiem Kohlenstoff als unbehebbare Inhomogenität angesprochen werden müssen.

00093

Durch die vorliegenden Ergebnisse des Schrifttums entwickelten Gesetzmäßigkeiten und Tatsachen konnten durch umfangreiche Versuche bestätigt werden. Aus der Vielzahl der vorliegenden Versuchsergebnisse wurden im nachfolgenden einige typische Fälle ausgewählt, auf die sich alle vorkommenden Erscheinungen im besprochenen Rahmen zurückführen lassen.

Nachdem nun die theoretischen Grundlagen des neuen Untersuchungsverfahrens besprochen wurden, sollen im nachfolgenden, an Hand einiger Mischungssysteme, die aus den vorhandenen Untersuchungsergebnissen so ausgewählt wurden, daß sie als Schulbeispiele für die meisten in der Praxis vorkommenden Fälle dienen können, die experimentellen Grundzüge des Verfahrens dargestellt werden.

In Zahlentafel 2 sind die zum Ansatz der im nachfolgenden beschriebenen Mischungsreihen verwendeten Ausgangsöle mit ihren Kennzahlen zusammengestellt. Es handelt sich hierbei um Öle, die in ihrer Zusammensetzung sehr verschieden sind. Sie wurden so ausgewählt, daß sie möglichst alle Gruppen der Mineralöle umfassen. Die Viskositäten dieser Öle wurden mit Kugeln verschiedener Größe bestimmt. Die Ergebnisse sind in Zahlentafel 3 zusammengestellt.

Abb. 1 stellt die Viskositätsmischungskurve nach Ubbelohde und Walther (Verdünnungsviskosität) für die Mischungsreihe A und B (Gewichtsprozent A und 100 Gewichtsprozent B (strichpunktiert)) sowie die theoretische Mischungsviskositätskurve beider Öle dar. Die Zähigkeitswerte aus der Messung mit der



wobei aber die Abweichung der mit aufeinanderfolgenden Kugeln erhaltenen Werte generell, jedoch nicht gesetzmäßig bestehen bleibt. Dies deutet darauf hin, daß man es im ersten Falle mit dem Ausdruck einer je nach den vorliegenden Verhältnissen unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeit der jeweiligen Ausflockunger zu tun hat, je schneller diese aufsteigt, desto mehr bzw. desto schneller wird bei einem bestimmten Mischungsverhältnis die mit einer bestimmten Kugel gemessene Viskosität absinken. Das Absinken der gemessenen Viskosität ist in bezug auf die entsprechenden Punkte der Viskositätsmischungskurve nach Ubbelohde und Walther in diesem Falle jedoch bedeutend größer als bei mischbaren Systemen, in denen eine gegenseitige Lösung von vorher kristalloiden oder mikrokristalloiden

Wird das gleiche Heizöl ohne jede weitere Behandlung bei 50° gemessen, so sinken die Abweichungen im Kugelschnitt unter 2%, d. h. also, sie bewegen sich in einer von uns erkannten, durchaus zulässigen Grenze. Es handelt sich hier um eine typische Inhomogenisierung durch Paraffinausscheidungen, die bei höheren Temperaturen wieder in Lösung gehen. Liegen asphaltische oder Ausfällungen von freiem Kohlenstoff vor, so würden bei Erhöhung der Meßtemperatur nach dem vorher Gesagten die Abweichungen im Kugelschnitt entweder bestehen bleiben oder noch größer werden. Bei derartigen Heizölen kann man von einer hebbaren Inhomogenisierung sprechen, wobei in Gegenüberstellung asphaltische oder Ausscheidungen von freiem Kohlenstoff als unhebbare Inhomogenität angesprochen werden müssen.

U0093

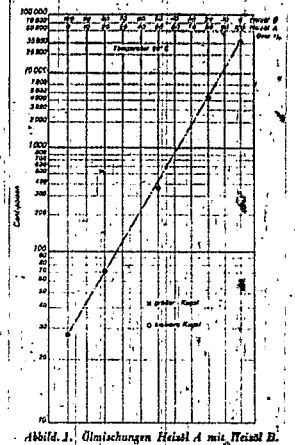
Diese z. T. aus den vorliegenden Ergebnissen des Schrifttums entwickelten Gesetzmäßigkeiten und Tatsachen konnten durch umfangreiche Versuche bestätigt werden. Aus der Vielzahl der vorliegenden Versuchsergebnisse wurden im nachfolgenden einige typische Fälle ausgewählt, auf die sich alle vorkommenden Erscheinungen im besprochenen Rahmen zurückführen lassen.

Nachdem nun die theoretischen Grundlagen des neuen Untersuchungsverfahrens besprochen wurden, sollen im nachfolgenden, an Hand einiger Mischungssysteme, die aus den vorhandenen Untersuchungsergebnissen so ausgewählt wurden, daß sie als Schulbeispiele für die meisten in der Praxis vorkommenden Fälle dienen können, die experimentellen Grundzüge des Verfahrens dargestellt werden.

In Zahlentafel 2 sind die zum Ansatz der im nachfolgenden beschriebenen Mischungsreihen verwendeten Ölkomponenten übersichtshalber mit ihren wichtigsten Analysen zusammengefaßt.

Bei der ersten zu besprechenden Versuchsreihe handelt es sich um die Mischung von Heizöl A mit Heizöl B. Von diesen beiden Ölen wurde sowohl die Viskosität jedes einzelnen als auch die ihrer Mischungen 80:20, 50:50, 20:80 bei 20° im Höppler-Viskosimeter bestimmt und bei jeder Zähigkeitsmessung ein Kugelschnitt durchgeführt. Die erhaltenen Werte sind in Zahlentafel 3 in den Spalten 4 und 5 zusammengestellt. Die letzte Spalte jeder Zahlentafel enthält die prozentualen Abweichungen ΔCp zwischen den jeweils mit zwei Kugeln gemessenen Viskositätswerten.

Abbildung 1 zeigt die graphische Darstellung der gefundenen Werte im log-log-System nach Ubbelohde und Walther, in dem die Ordinate die Viskositäten in Centipoisen und die Abszisse die Zusammensetzung der Mischung nach Gewichtsprozenten trägt. Die Verbindungslinie der Viskosität von 100 Gewichtsprozent A und 100 Gewichtsprozent B (strichpunktiert) stellt die theoretische Mischungsviskositätskurve beider Öle dar. Die Zähigkeitswerte aus der Messung mit der



Abbild. 1. Ölmischungen Heizöl A mit Heizöl B.

Zahlentafel 2.

Heizöl	Hartasphaltgehalt in %	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	ΔCp in %
A	6,84	0,964	1479,4	1492,3	0,87
B	0,56	1,009	15,65	15,81	1,01
C	13,99	1,016	13,32	13,43	0,19
D	0,00	0,832	2,39	2,41	0,82
E	9,46	0,972	231,17	233,81	1,12
F	0,40	0,851	4,92	4,96	0,81
G	8,24	0,937	77,56	78,23	0,92
H	0,47	0,956	7,20	7,31	1,48

Zahlentafel 3.

Gewichts-% Heizöl A	Gewichts-% Heizöl B	Spezifisches Gewicht bei 20° C	Viskosität in Cp bei 20° C (kleinere Kugel	Viskosität in Cp bei 20° C (größere Kugel)	ΔCp in %
100	0	0,983	32605,56	33026,00	1,03
80	20	0,989	4409,70	4449,38	0,89
50	50	0,998	373,92	374,60	0,43
20	80	1,009	71,28	71,73	0,63
0	100	1,018	27,25	27,39	0,47

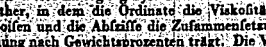
U0093

größeren Kugel sind durch Kreuze, die aus den Messungen mit der kleineren Kugel durch Kreise dargestellt.

Wie Zahlentafel 3 (Seite 47) zeigt, bewegen sich die Abweichungen beim Kugelschnitt, d. h. also die ΔCp-Werte sämtlicher Mischungen, unter 2%, was auch in der graphischen Darstellung durch die Deckung der Viskositätswerte beider Kugeln zum Ausdruck kommt. Ferner liegen alle Mischungsviskositäten auf der theoretischen Viskositätskurve. Die zeichnerische Deckung der Kugelschnitte und ihre wertmäßige Größe unter 2% bedeuten nach den eingangs gemachten Angaben, daß es sich hier um zwei unbeschränkt miteinander mischbare Öle handelt, die in jedem Mischungsverhältnis ein „homogenes" System darstellen, das frei von Ausscheidungen an Hartasphalt oder freiem Kohlenstoff ist. Den gleichen Befund lieferten an den vorgenannten Ölmischungen durchgeführte Lagerversuche.

Die Abbildungen 2 und 3 stellen zwei weitere Beispiele für den Kurvenverlauf unbeschränkt miteinander mischbarer Systeme dar. Es handelt sich hier um die Mischungen von Heizöl B mit Heizöl D bzw. Heizöl E mit Heizöl B. In den sogenannten Zahlentafeln 4 und 5 sind die Viskositätswerte für beide Kugeln und

und Walther, in dem die Ordinate die Viskositäten in Centipoisen und die Abszisse die Zusammensetzung der Mischung nach Gewichtsprozenten trägt. Die Ver-



Abbild. 1. Ölmischungen Heizöl A mit Heizöl B.

Zahlentafel 2.

Heizöl	Hartasphaltgehalt in %	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	ΔCp in %
A	6,84	0,964	1479,4	1492,3	0,87
B	0,56	1,009	15,65	15,81	1,01
C	13,99	1,016	13,32	13,48	0,18
D	0,00	0,832	2,39	2,41	0,82
E	9,46	0,972	231,17	233,81	1,12
F	0,40	0,851	4,92	4,96	0,81
G	8,24	0,957	77,56	78,28	0,92
H	0,47	0,956	7,20	7,31	1,48

Zahlentafel 3.

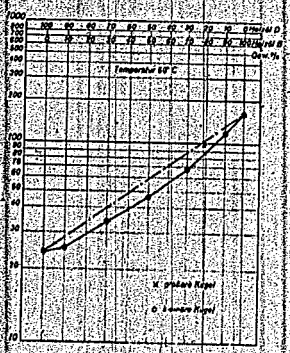
Gewichts-% Heizöl A	Gewichts-% Heizöl B	Spezifisches Gewicht bei 20° C	Viskosität in Cp bei 20° C (kleinere Kugel	Viskosität in Cp bei 20° C (größere Kugel)	ΔCp in %
100	0	0,983	32685,56	33026,00	1,03
80	20	0,989	4409,70	4449,58	0,89
50	50	0,998	372,92	374,60	0,45
20	80	1,009	71,28	71,79	0,63
0	100	1,018	27,36	27,49	0,47

000832 5

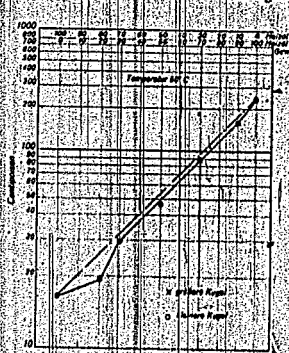
größeren Kugel sind durch Kreuze, die aus den Messungen mit der kleineren Kugel durch Kreise dargestellt.

Wie Zahlentafel 3 (Seite 47) zeigt, bewegen sich die Abweichungen beim Kugelschnitt, d. h. also die ΔCp-Werte sämtlicher Mischungen, unter 2%, was auch in der graphischen Darstellung durch die Deckung der Viskositätswerte beider Kugeln zum Ausdruck kommt. Ferner liegen alle Mischungsviskositäten auf der theoretischen Viskositätskurve. Die zeichnerische Deckung der Kugelschnitte und ihre wertmäßige Größe unter 2% bedeuten nach den eingangs gemachten Angaben, daß es sich hier um zwei unbeschränkt miteinander mischbare Öle handelt, die in jedem Mischungsverhältnis ein „homogenes" System darstellen, das frei von Ausscheidungen an Hartasphalt oder freiem Kohlenstoff ist. Den gleichen Befund lieferten an den vorgenannten Ölmischungen durchgeführte Lagerversuche.

Die Abbildungen 2 und 3 stellen zwei weitere Beispiele für den Kurvenverlauf unbeschränkt miteinander mischbarer Systeme dar. Es handelt sich hier um die Mischungen von Heizöl B mit Heizöl D bzw. Heizöl E mit Heizöl B. In den zugehörigen Zahlentafeln 4 und 5 sind die Viskositätswerte für beide Kugeln und die zugehörigen prozentualen Abweichungen ΔCp



Abbild. 2. Ölmischungen Heizöl B mit Heizöl D.



Abbild. 3. Ölmischungen Heizöl E mit Heizöl B.

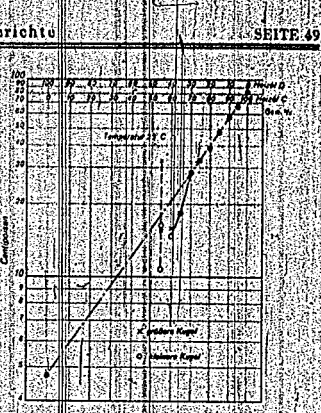
Zahlentafel 4.

Gewichts-% Heizöl B	Gewichts-% Heizöl D	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	ΔCp in %
100	0	1,009	15,65	15,81	1,01
90	10	0,999	11,48	11,61	1,11
70	30	0,951	6,84	6,90	0,86
50	50	0,915	4,60	4,65	1,08
30	70	0,883	3,31	3,35	1,19
10	90	0,851	2,48	2,50	0,80
0	100	0,832	2,39	2,41	0,82

Zahlentafel 5.

Gewichts-% Heizöl E	Gewichts-% Heizöl B	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	ΔCp in %
100	0	0,972	231,17	233,81	1,12
90	10	0,976	158,76	160,12	1,34
70	30	0,982	84,42	85,85	1,60
50	50	0,990	45,37	45,88	1,11
30	70	0,998	28,83	28,91	0,28
10	90	1,003	18,90	19,09	0,99
0	100	1,009	15,65	15,81	1,01

eingetragen. Wie die Abbildungen 2 und 3 erkennen lassen, kommen in der graphischen Darstellung die mit zwei Kugeln gemessenen Viskositäten, d. h. also die Kugelschnitte, zur Deckung. Die zugehörigen Zahlentafeln weisen in keinem Falle ein dCp über 2% auf. Dieser Befund deutet auf eine im praktischen Sinne vollkommene Homogenität aller vorkommenden Mischungsverhältnisse hin. Was jedoch diese Kurven von der in Abbildung 2 unterscheidet, ist die Tatsache, daß diesmal keine Übereinstimmung der theoretischen mit den gemessenen Viskositäten besteht, vielmehr liegen letztere in allen Fällen unterhalb der Kurven nach Ubbelohde und Walther. Dieser an sich geringe Abfall der gemessenen Viskositäten unter die theoretisch geforderten kann u. E. durch eine gegenseitige Auflösung von kristalloiden und mikrokristallinen Ölbestandteilen erklärt werden. Hierdurch wird jedoch die Homogenität der Mischung keinerfalls beeinträchtigt, da, wie aus den Kurven und den Zahlentafeln zu entnehmen, die Kugelschnitte keine Abweichungen über 2% aufweisen. Vergleichsversuche an bisher allen aufgeführten Mischungen zeigten nach sechsmonatiger Lagerzeit keinen über das übliche Maß bei den reinen Mischungskomponenten hinausgehenden Bodensatz.



Abbild. 4. Ölmischungen Heizöl C mit Heizöl D.

Zahlentafel 6.

Gewichts-% Heizöl C	Gewichts-% Heizöl D	Spezifisches Gewicht bei 20° C	Viskosität in Cp bei 20° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 20° C (größere Kugel)	dCp in %
100	0	1,036	81,03	81,85	1,01
95	5	1,031	65,32	66,07	1,28
90	10	1,018	56,76	57,23	0,82
85	15	1,006	46,48	46,57	0,19
80	20	0,997	38,22	38,42	0,52
75	25	0,987	32,96	33,20	0,72
70	30	0,976	28,01	28,13	0,36
65	35	0,951	18,06	18,24	0,99
60	40	0,940	14,38	15,22	5,52
55	45	0,933	10,72	15,24	29,66
55	45	0,933	15,98	32,59	50,96
0	100	0,858	4,73	4,78	0,00

Nachdem in den Abbildungen 1 bis 3 Beispiele für absolut mischbare Systeme vorlagen, zeigen die Abbildungen 4 bis 8 sämtlich Mischungsviskositätskurven von Systemen, die nicht unbeschränkt miteinander mischbar sind.

Das in Abbildung 4 dargestellte Mischungspaar Heizöl C mit Heizöl D verhält sich bis zu einem Mischungsverhältnis von 70 C zu 30 D durchaus homogen. Die Kugelschnitte der einzelnen Mischungsverhältnisse, d. h. also die dCp-Werte, liegen gemäß Zahlentafel 6 alle unter der zulässigen Grenze von 2%. Ferner kommen in der graphischen Darstellung die Kugelschnitte zur Deckung. Beim Überschreiten des obengenannten Mischungsverhältnisses sinkt jedoch die gemessene Viskosität unter die theoretische, während die Kugelschnitte noch übereinstimmende Werte zeigen. Beim weiteren Anwachsen der Heizölkomponente, D auf 40 Gewichtsprozent tritt erstmalig eine Abweichung der mit zwei Kugeln gemessenen Viskositätswerte von 5,52% auf. Bei weiterer Steigerung der D-Komponente d. h. beim Mischungsverhältnis 55 C zu 45 D werden die Abweichungen im Kugelschnitt ganz erheblich und vor allem auch zeitlich inkonstant. Es ergaben sich in diesem Punkte der Mischungsreihe mit der größeren Kugel gemäß Zahlentafel 6 Unterschiede bis zu rund 17 Cp, d. h. bezogen auf die theoretische Viskosität von etwa 18 Cp eine Abweichung von 94,4%. Vom Mischungsverhältnis 60 C zu 40 D beginnt also die Mischungslücke des vorliegenden Systems und somit die Ausfällung von Hartasphalten. Ein Verfolgen des Kurvenverlaufs über das Mischungsverhältnis 55 C zu 45 D hinaus ist abgesehen davon, daß in einem solchen Gebiet streng genommen von einer exakten Viskositätsmessung nicht mehr gesprochen werden kann, auch unzweckmäßig, weil eine Zähigkeitsmessung in diesem Bereich der Inhomogenität für die Praxis keinerlei verwertbare Ergebnisse zeitigen könnte.

Würde man beim Mischungsverhältnis 55 C zu 45 D, wie schon oben erwähnt, die Viskositätsmessung nach einiger Zeit nochmals durchgeführt, so zeigte die kleinere Kugel gemäß Zahlentafel 6 im

Gegensatz zur ersten Messung mit 10,72 Cp jetzt den

75	25	0,987	32,96	33,20	0,72
70	30	0,976	28,01	28,13	0,36
65	35	0,951	18,06	18,24	0,99
60	40	0,940	14,38	15,22	5,52
55	45	0,933	10,72	15,24	29,66
55	45	0,933	15,98	32,59	50,96
0	100	0,858	4,73	4,73	0,00

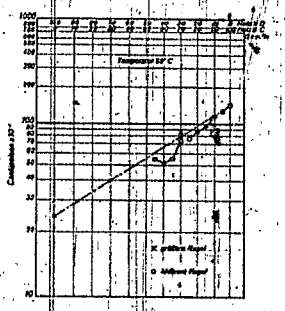
Nachdem in den Abbildungen 1 bis 3 Beispiele für absolut mischbare Systeme vorlagen, zeigen die Abbildungen 4 bis 8 sämtlich Mischungsviskositätskurven von Systemen, die nicht unbeschränkt miteinander mischbar sind.

Das in Abbildung 4 dargestellte Mischungspaar Heisöl C mit Heisöl D verhält sich bis zu einem Mischungsverhältnis von 70 C zu 30 D durchaus homogen. Die Kugelschnitte der einzelnen Mischungsverhältnisse, d. h. also die ΔCp-Werte, liegen gemäß Zahlentafel 6 alle unter der zulässigen Grenze von 2%. Ferner kommen in der graphischen Darstellung die Kugelschnitte zur Deckung. Beim Überschreiten des obengenannten Mischungsverhältnisses sinkt jedoch die gemessene Viskosität unter die theoretische, während die Kugelschnitte noch übereinstimmende Werte zeigen. Beim weiteren Anwachsen der Heisölkomponente D auf 40 Gewichtsprozent tritt erstmalig eine Abweichung der mit zwei Kugeln gemessenen Viskositätswerte von 5,52% auf. Bei weiterer Steigerung der D-Komponente, d. h. beim Mischungsverhältnis 55 C zu 45 D, werden die Abweichungen im Kugelschnitt ganz erheblich und vor allem auch zeitlich inkonstant. Es ergeben sich in diesem Punkte der Mischungsreihe mit der größeren Kugel gemäß Zahlentafel 6 Unterschiede bis zu rund 17 Cp, d. h. bezogen auf die theoretische Viskosität von etwa 10 Cp eine Abweichung von 94,4%. Vom Mischungsverhältnis 60 C zu 40 D beginnt also die Mischungslücke des vorliegenden Systems und somit die Ausfällung von Hartasphalten. Ein Verfolgen des Kurvenverlaufs über das Mischungsverhältnis 55 C zu 45 D hinaus ist abgesehen davon, daß in einem solchen Gebiet streng genommen von einer exakten Viskositätsmessung nicht mehr gesprochen werden kann, auch unzweckmäßig, weil eine Zähigkeitsmessung in diesem Bereich der Inhomogenität für die Praxis keinerlei verwertbare Ergebnisse zeitigen könnte.

Wurde nun beim Mischungsverhältnis 55 C zu 45 D, wie schon oben erwähnt, die Viskositätsmessung nach einiger Zeit nochmals durchgeführt, so zeigte die kleinere Kugel gemäß Zahlentafel 6 im

000634

Gegensatz zur ersten Messung mit 10,72 Cp jetzt den Wert von 15,98 Cp. Ähnlich liegen die Verhältnisse für die größere Kugel, bei der im Falle der ersten Messung 15,24 Cp, bei der zweiten Messung jedoch schon 32,59 Cp gefunden wurden. Die Vermutung lag nahe, daß es sich hier um einen mit meßbarer Reaktionsgeschwindigkeit verlaufenden Ausfällungsvorgang handelt. War diese Vermutung zutreffend, so mußte nach den vorhergehenden Erläuterungen bei Anwendung einer höheren Temperatur eine Beschleunigung der Ausfällungsreaktion eintreten. Die Temperatur wurde gegenüber der ersten Messung von 20° auf 50° gesteigert. Die erhaltenen Meßwerte sind in Zahlentafel 7 zusammengefaßt, und der Kurvenverlauf ist in Abbildung 5 graphisch dargestellt. Man erkennt, daß durch Steigerung der Temperatur die Mischungslücke nach rechts verschoben wird, d. h. während bei 20° eine Mischung von 80 Heisöl C mit 20 Heisöl D als praktisch homogen anzusehen ist, beginnt in der gleichen Mischungsreihe, jedoch bei 50°, in diesem Punkte schon eine Quellung oder Solvatbildung. Der Eintritt der eigentlichen Ausfällung von Hartasphalten liegt gemäß Abbildung 5 beim Verhältnis 75 C zu 25 D, was sich durch die Abweichung des Kugelschnittes



Abbild. 5. Einlochungen Heisöl C mit Heisöl D.

Zahlentafel 7.

Gewichts-% Heisöl C	Gewichts-% Heisöl D	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	ΔCp in %
100	0	1,016	13,32	13,48	1,18
95	5	1,009	12,22	12,37	1,21
90	10	0,999	10,90	11,08	1,62
85	15	0,988	9,61	9,71	1,02
80	20	0,979	8,65	8,76	1,23
75	25	0,966	7,72	7,91	2,40
70	30	0,957	7,30	8,01	8,86
65	35	0,931	7,36	8,63	15,19
60	40	0,922	5,10	5,48	0,92
55	45	0,913	5,20	5,11	0,20
0	100	0,832	2,09	5,36	1,12
				2,41	0,23

über 2% eindeutig zu erkennen gibt. Beim fortschreitenden Zusatz der asphaltfällenden Komponente D werden die Abweichungen im Kugelschnitt größer, um bei einem Mischungsverhältnis 70 C zu 30 D mit 15,19% ein Maximum zu erreichen. Nach Überschreitung dieses Mischungsverhältnisses bewegen sich jedoch gemäß Zahlentafel 7 die Kugelschnitte wieder unter 2% und kommen somit in der graphischen Darstellung zur Deckung. Dieser Befund ist an sich überraschend. Er findet seine Erklärung jedoch darin, daß durch die Erhöhung der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit des Ausfällungsvorganges beschleunigt wird. Dies kommt durch die Verschiebung der Mischungslücke in Richtung eines geringeren Anteiles der Heisölkomponente D, d. h. also vom Mischungsverhältnis 60 C zu 40 D bei 20° zum Mischungsverhältnis 75 C zu 25 D bei 50°, zum Ausdruck. Außerdem wird durch die Erhöhung der Meßtemperatur die Sedimentationsgeschwindigkeit der Ausfällungen so gesteigert, daß sich diese schon während der Messung am Boden des Viskosimeters absetzen. Die über den sedimentierten Ausscheidungen stehende Mischung ist somit praktisch wieder homogen geworden. Da nun die Kugeln während der Messung nur den Raum über den sedimentierten Ausscheidungen durchlaufen, d. h. also nur durch ein homogenes Medium sinken, müssen die Kugelschnitte in diesen Fällen wieder Werte unter 2% ergeben. Somit findet der Rückgang der ΔCp-Werte unter die zulässige Grenze bei den Mischungsverhältnissen 65 C zu 35 D, 60 C zu 40 D und schließlich 55 C zu 45 D eine natürliche Aufklärung.

Abbildung 6 und Zahlentafel 8 (Seite 51) zeigen die Meßergebnisse einer Mischungsreihe von Heisöl C mit Heisöl F. Die graphische Darstellung ähnelt bei oberflächlicher Betrachtung der Abbildung 2, und zwar liegen auch hier die gemessenen Viskositäten größtenteils unterhalb der theoretisch geforderten. Nur ist der Unterschied zwischen theoretischer und gemessener Viskosität wesentlich stärker. Ferner beginnen die Kugelschnitte schon beim Mischungsverhältnis 90 C zu 10 F anfänglich geringe, um dann mit steigendem Zusatz an Heisölkomponente F

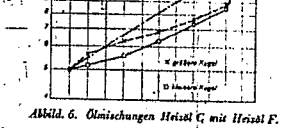
000635

größere Unterschiede zu zeigen. Nach den bisherigen Beispielen ist die Abweichung beim Kugelschnitt über die zulässige Grenze von 2% immer die Folge einer eintretenden Inhomogenisierung, die jedoch in diesen Fällen

in Abbildung 6 gezeigte System stellt somit ein Schulbeispiel für eine Mischungsreihe dar, bei der bis zu einem bestimmten Mischungsverhältnis, in diesem Falle 70 C zu 30 F,

schreitenden Zusatz der asphaltfällenden Komponente D werden die Abweichungen im Kugelschnitt größer, um bei einem Mischungsverhältnis 70 C zu 30 D mit 15,19% ein Maximum zu erreichen. Nach Überschreitung dieses Mischungsverhältnisses bewegen sich jedoch gemäß Zahlentafel 7 die Kugelschnitte wieder unter 2% und kommen somit in der graphischen Darstellung zur Deckung. Dieser Befund ist zu sich überraschend. Er findet seine Erklärung jedoch darin, daß durch die Erhöhung der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit des Ausfällungsvorganges beschleunigt wird. Dies kommt durch die Verschiebung der Mischungsfälle in Richtung eines geringeren Anteiles der Heistkomponente D, d. h. also vom Mischungsverhältnis 60 C zu 40 D bei 20° zum Mischungsverhältnis 75 C zu 25 D bei 50°, zum Ausdruck. Außerdem wird durch die Erhöhung der Meßtemperatur die Sedimentationsgeschwindigkeit der Ausfällungen so gesteigert, daß sich diese schon während der Messung am Boden des Viskosimeters absetzen. Die über den

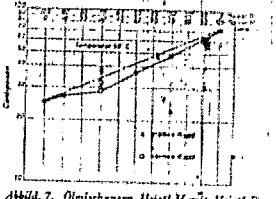
größere Unterschiede zu zeigen. Nach den bisherigen Beispielen ist die Abweichung beim Kugelschnitt über die zulässige Grenze von 2%, immer die Folge einer eintretenden Inhomogenisierung, die jedoch in diesem Falle, d. h. beim Mischungsverhältnis, wo die mit beiden Kugeln gemessenen Viskositäten unterhalb des theoretischen Kurvenverlaufs liegen, noch nicht bis zum Endzustand der Ausfällung geführt hat. Bei den genannten Mischungen kann man mit dem Auge noch keinerlei Ausscheidung feststellen. Erst beim Mischungsverhältnis 70 C zu 30 F wird die Koagulation von ausgefällten Stoffen sichtbar. Das



Abbild. 6. Ölmischungen Heistöl C mit Heistöl F.

in Abbildung 6 gezeigte System stellt somit ein Schulbeispiel für eine Mischungsreihe dar, bei der bis zu einem bestimmten Mischungsverhältnis, in diesem Falle 70 C zu 30 F, mit dem Auge zunächst keinerlei Ausflockungen festzustellen sind. Wie eingehende Lagerversuche an derartigen Systemen zeigten, treten jedoch bei den homogenen Mischungsverhältnissen nach längerer Standzeit mit stärkerer Ausflockungen ein. Die Koagulations- bzw. Sedimentationsgeschwindigkeit ist in derartigen Systemen gegenüber dem in Abbildung 4 dargestellten sehr gering und die Erkennung von Ausfällungen bzw. die Beurteilung der Mischbarkeit solcher Öle mit den bisherigen Verfahren sehr zeitraubend, wenn überhaupt durchführbar.

Die Abbildung 7 (Zahlentafel 9) zeigt den Verlauf einer Mischungskurve von Heistöl H mit Heistöl D. Hier geht der Mischungsfälle, die bei einem Mischungsverhältnis von etwa 30 H zu 70 D beginnt, eine stellbare Quellungszone voraus. Nach einiger Zeit durchgeführte Viskositätsmessungen an diesem Mischungs-



Abbild. 7. Ölmischungen Heistöl H mit Heistöl D.

Zahlentafel 8.

Gewichts-% Heistöl C	Gewichts-% Heistöl F	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	Δ Cp in %
100	0	1,016	13,32		
90	10	0,975	8,51	8,61	1,18
70	30	0,946	7,39	7,67	3,80
50	50	0,907	6,02	6,46	7,47
30	70	0,884	5,61	6,25	10,24
10	90	0,862	5,15	5,72	9,96
0	100	0,851	4,92	4,96	0,81

Zahlentafel 9.

Gewichts-% Heistöl H	Gewichts-% Heistöl D	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	Δ Cp in %
100	0	0,956	7,20	7,31	1,48
90	10	0,944	6,26	6,34	1,26
70	30	0,918	4,70	4,75	1,05
50	50	0,892	3,55	3,63	2,26
30	70	0,868	2,84	3,05	6,88
30	70	0,868	3,14	3,65	13,97
10	90	0,847	2,53	3,89	34,31
0	100	0,832	2,39	2,61	3,06

C	F	spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	ΔCp in %
100	0	1,016	13,32	13,48	1,18
90	10	0,975	8,51	8,61	1,40
70	30	0,946	7,39	7,67	3,65
50	50	0,907	6,02	6,06	7,87
30	70	0,884	5,61	6,25	10,24
10	90	0,862	5,15	5,72	9,96
0	100	0,851	4,92	4,96	0,81

Zahlentafel 9.

Gewichts-% Heizöl H	Gewichts-% Heizöl D	Spezifisches Gewicht bei 50° C	Viskosität in Cp bei 50° C (kleinere Kugel)	Viskosität in Cp bei 50° C (größere Kugel)	ΔCp in %
100	0	0,956	7,20	7,31	1,48
90	10	0,944	6,26	6,34	1,26
70	30	0,918	4,70	4,75	1,05
50	50	0,892	3,53	3,63	2,76
30	70	0,868	2,84	3,05	6,88
10	90	0,868	3,14	3,45	11,97
30	70	0,860	3,18	3,50	10,11
10	90	0,847	2,53	2,61	3,06
0	100	0,832	2,39	2,41	0,82

TITLE PAGE

VI. Documents obtained from Messrs. Carl Still, Recklinghausen, Germany, concerning a tar plant for Messrs. Aktiengesellschaft Sächsische Werke in Espenhain, and a plant for processing hydrogenation residue for the Poelitz Hydrogenation Works.

1. Letter from Messrs. Carl Still, Recklinghausen, to Mr. E. O. Rhodes, referring to descriptions and drawings relating to the processing of tar.

Frame Nos. 636 - 637

For items 2 through 11 (except No. 7) referred to in the letter, see Reel No. C-96, frames 435-460 and for items 12 and 13 see Reel No. C ___, frames _____

Firma Carl Still, Recklinghausen
Bau und Betrieb von
Hütten- und Schwer-

For items 2 through 11 (except No. 7) referred to in the letter, see Reel No. 0-96, frames 433-460 and for items 12 and 13 see Reel No. 0 ___, frames _____.

000636

Firma Carl Still, Recklinghausen

Bau und Betrieb von

Koks- und Nebengewinnungs-Anlagen

DRAHT-ANSCHRIFT: STILL RECKLINGHAUSEN
TELEGR.-SCHLÜSSEL: RUDOLF MOSSE CODE, LIEBER'S CODE, STAUDT & RUNDIUS
FERNSPRECHER: SAMMELNUMMER 4951

Herrn E.O. Rhodes,
über North German Coal Control,

(22) Essen-Ruhr,
Villa Hügel.

IHR ZEICHEN	IHR SCHREIBEN VOM	UNSER ZEICHEN	(17) RECKLINGHAUSEN
		Dr.S/I/Lh.	16.November 1945.

Betr.: Unterlagen über Teerverarbeitung.

Sehr geehrter Herr Rhodes!

Unter höflicher Bezugnahme auf die am 9.d.Mts. mit Ihnen geführte Unterredung erlauben wir uns, Ihnen beiliegend folgende Unterlagen zu überreichen:

1) Teerverarbeitungsanlage der Aktiengesellschaft Sachsische Werke in Espenhain:
   a) ein allgemeines Prinzipschema B.2920/83 nebst Beschreibung,
   b) ein Aufarbeitungsschema Lab.E 15 mit Einsatz- und Produktionsmengen,
   c) ein Schema W 4 nebst Beschreibung der Rohteerschleuderanlage,
   d) ein Schema W 5 nebst Beschreibung der atmosphärischen und Vakuum-Destillation,
   e) ein Schema W 8 nebst Beschreibung der Blasenrededestillation für paraffinhaltige Öle,
   f) 2 Schemata Lab.S 557 und W 6 nebst Beschreibung der Anlage zur Herstellung von Elektrodenkoks,
2) Schema B.2607/82 nebst Beschreibung einer Anlage zur Herstellung von Hartpech unter Verwendung von Inertgasen,

3) Schema W 2 nebst Beschreibung der diskontinuierlichen Teerdestillationsanlage Carolinenglück,
4) Schema W ...

e) ein Schema W 8 nebst Beschreibung der Blasendestillation für paraffinhaltige Öle,

f) 2 Schemata Lab.S 557 und W 6 nebst Beschreibung der Anlage zur Herstellung von Elektrodenkoks,

2) Schema B.2607/82 nebst Beschreibung einer Anlage zur Herstellung von Hartpech unter Verwendung von Inertgasen,

REICHSBANK-GIRO-KONTO / POSTSCHECK-KONTO ESSEN 7307

FIRMA CARL STILL Herrn E.O. Rhoden, Recklinghausen

000637

Blatt Nr. 2

3) Schema W 2 nebst Beschreibung der diskontinuierlichen Teerdestillationsanlage Carolinenglück,

4) Schema W 3 nebst Beschreibung der diskontinuierlichen Teerdestillationsanlage Odertal,

5) Schema III 38/8 nebst Beschreibung einer kontinuierlichen Teerdestillation unter Verwendung eines Röhrenofens,

6) Schema III 38/9 nebst Beschreibung der kontinuierlichen Teerentwässerungsanlage König Ludwig,

7) Schema W 20 nebst Beschreibung einer Pechkühlanlage,

8) Schema W 21 nebst Beschreibung einer Pechpastillierungsanlage,

9) Schema W 22 nebst Beschreibung einer Naphtalinaufarbeitungsanlage,

10) Schema III 38/10 nebst Beschreibung einer Anthracenaufarbeitungsanlage,

11) Schema B.2256/240 nebst Beschreibung der Anlage Walheim zur Zerlegung eines Kohlextrakt-Lösungsmittelgemisches,

12) Schema Lab.S 833 nebst Beschreibung der Ammoniakwasser-Entphenolungsanlage Nordstern,

13) Schema W 54/34 einer Ammoniakwasser-Entphenolungsanlage mit stehenden Waschern,

14) Schema Lab.S 916 nebst Beschreibung der Hydrier-Abgeltam-Destillation der Hydrierwerke Pölitz.

Bezüglich des "Handbuchs der Gasindustrie" haben wir uns über unseren Herrn Dr. Chouiat, der mit dem Verfasser befreundet ist, direkt an Herrn Dr. Brückner gewandt. Sobald wir Näheres über den Erwerb des Handbuches erfahren, werden wir Ihnen sofort über die North German Coal Control Nachricht zukommen lassen. Wir würden Ihnen empfehlen, sich auch selbst einmal an den Verlag Oldenburg in München zu wenden, der das Handbuch der Gasindustrie herausgebracht hat.

Wir hoffen Ihnen mit vorstehenden Angaben gedient zu haben und stehen Ihnen bei weiteren Rückfragen jederzeit gern zur Verfügung.

Schacht. Groll
ppa. Firma Carl Still

Anlagen.

Näheren über den Erwerb des Handbuches erfahren, werden wir Ihnen sofort über die North German Coal Control Nachricht zukommen lassen. Wir würden Ihnen empfehlen, sich auch Ihrerseits einmal an den Verlag Oldenburg in München zu wenden, der das Handbuch der Gasindustrie herausgebracht hat.

Wir hoffen Ihnen mit vorstehenden Ang. gedient zu haben und stehen Ihnen bei weiteren Rückfragen jederzeit gern zur Verfügung.

Bernhardt (gez.)

ppa. Firma Carl Still

Anlagen.

TITLE PAGE

2. Documents concerning a tar plant built by Messrs. Carl Still of Recklinghausen, Germany, for Messrs. Aktiengesellschaft Sächsische Werke in Espenhain.

a. Beschreibung einer Teerverarbeitungsanlage für die Aktiengesellschaft Sächsische Werke in Espenhain.
Description of a tar processing plant for the A. G. Sächsische Werke in Espenhain.

Frame Nos. 638 - 641

Dr.S/Lh. 00638

Recklinghausen, 16.Oktober 1945.

Beschreibung

einer Teerverarbeitungsanlage für die Aktiengesellschaft Sächsische Werke in Espenhain. -Siehe dazu Schemazeichnung B.2920/85.-

Der mit Staub beladene Rohteer und der Teer aus der Destillerei

KUDAKOW

Nr.8/15. Recklinghausen, 15.Oktober 1945.

Beschreibung

einer Teerverarbeitungsanlage für die Aktiengesellschaft Sächsische Werke in Espenhain. -Siehe dazu Schemazeichnung D.2920/85.-

Der mit Staub belastete Rohteer und der Teer aus der Pechkokerei werden in einer Teerschleuderei von Staub und etwa mitgeführtem Wasser befreit.

Der von den Zentrifugen kommende gereinigte Teer wird der atmosphärischen Destillationsanlage zugeführt. Der Teer wird in einem gasbeheizten Röhrenofen erhitzt und in einer Kolonne in verschiedene Fraktionen aufgeteilt. Am Kopf der Kolonne treten die Leichtöle aus; als Seitenfraktionen werden ein paraffinfreies und ein paraffinhaltiges Teeröl gewonnen.

Das am Fuss der Kolonne anfallende Rückstandsöl wird der Vakuumdestillation zugeleitet. Nachdem der Rückstand in einem gasbeheizten Röhrenofen auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde, wird er unter Anwendung von Vakuum in ein paraffinhaltiges Teeröl als Kopfprodukt, in ein paraffinhaltiges Teeröl als Seitenfraktion und in Weichpech als Rückstand zerlegt.

Während das Leichtöl und das paraffinfreie Teeröl der atmosphärischen Destillation zur weiteren Verarbeitung andere Anlage verlässt, werden das paraffinhaltige Braunkohlenteeröl der atmosphärischen Destillation, das paraffinhaltige Teeröl der Vakuumdestillation, das als Kopf- und Seitenfraktion anfällt, und das in der später genannten Inertgasdestillation anfallende Inertgasdestillat in die Blasenredestillation geleitet. In gasbeheizten Blasen, die mit Rührwerken versehen sind, werden diese Produkte redestilliert. Das als Kopfprodukt anfallende paraffinhaltige Redestillat steht zur weiteren Verarbeitung zur Verfügung.

Der Inertgasdestillation wird der Rückstand der Redestillation zusammen mit dem Weichpech aus der Vakuumdestillation in gasbeheizten Blasen unter direkter Durchspülung mit heissen Inertgasen und gleichzeitiger Anwendung von Vakuum bis auf Hartpech abdestilliert. Das Inertgasdestillat als Kopfprodukt wird in der vorhin beschriebenen Redestillation mit verarbeitet.

-2-

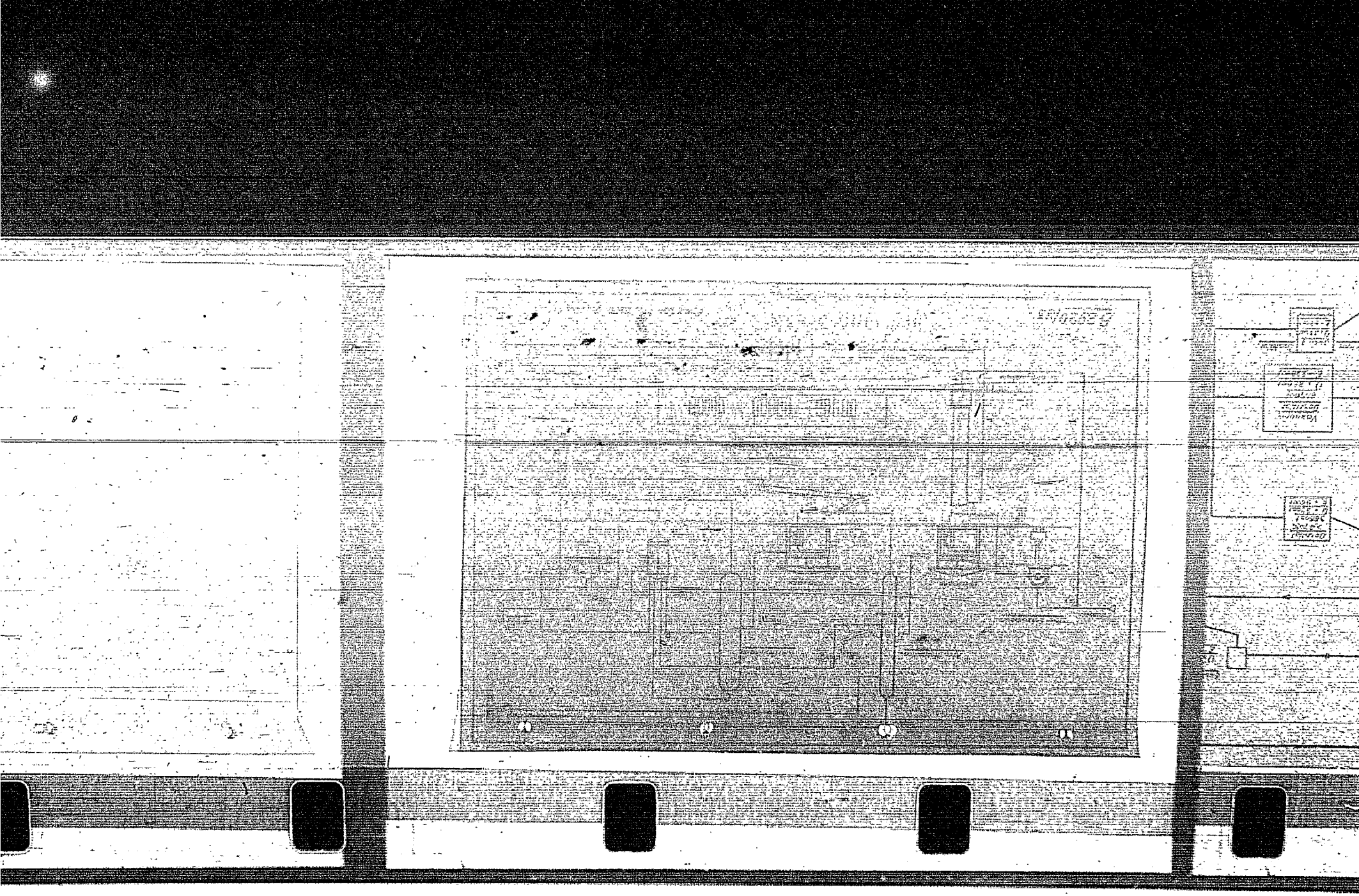
Das flüssige Hartpech wird mittels Druckgas über Füllbleche der Elektrodenkokerei zugeleitet. Die Verkokung des Hartpechs erfolgt in den einzelnen Ofenkammern unter Luftabschluss. Die aus dem Elektrodenkoks anfallenden Gase werden in den

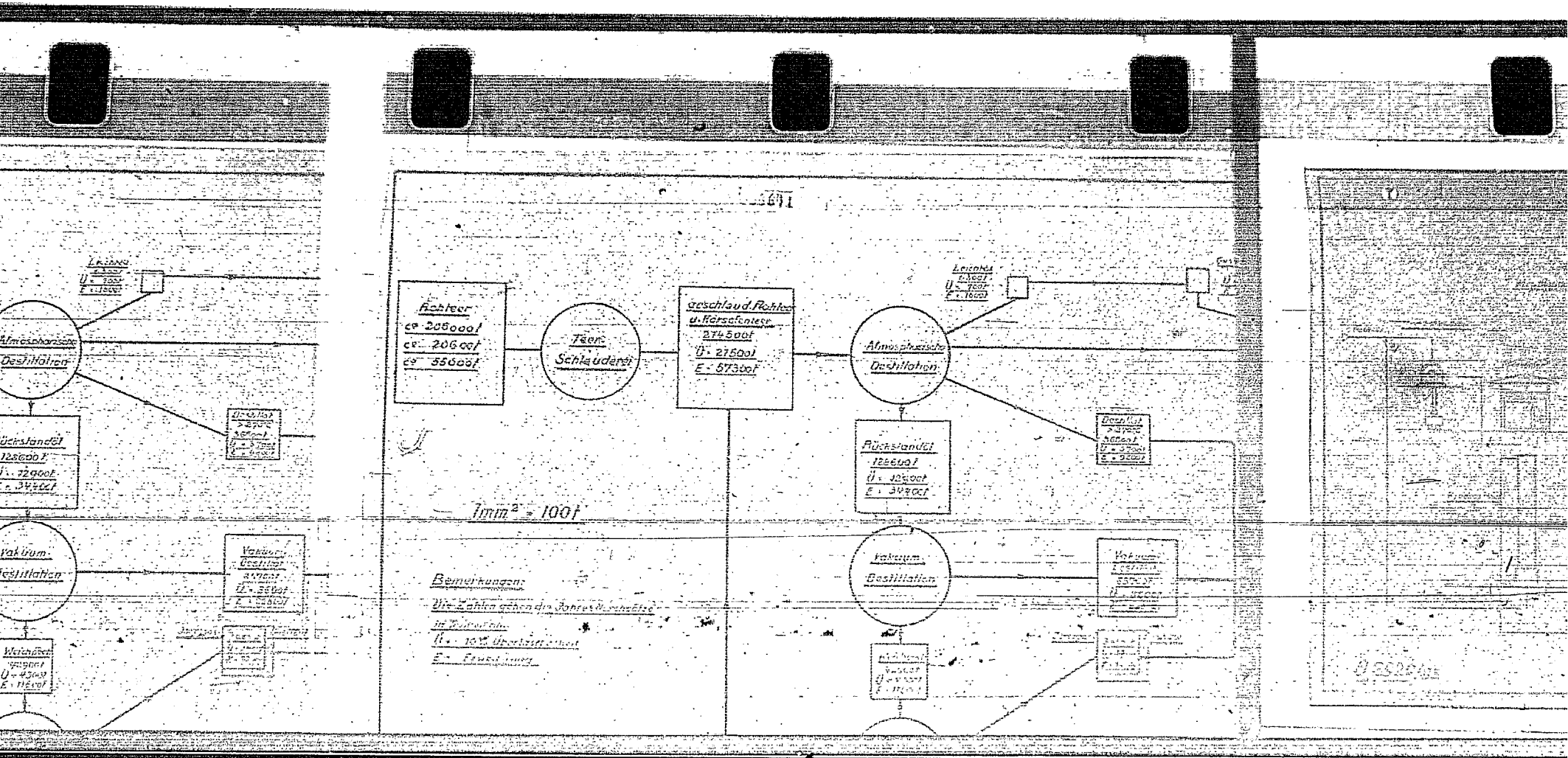
pährischen Destillation zur weiteren Verarbeitung unsere Anlage verläßt, werden das paraffinhaltige Braunkohlenteeröl zur atmosphärischen Destillation, das paraffinhaltige Teeröl der Vakuumdestillation, das als Kopf- und Seitenfraktion anfällt, und das in der später genannten Inertgasdestillation anfallende Inertgasdestillat in die Blasenredestillation geleitet. In gasbeheizten Blasen, die mit Rührwerken versehen sind, werden diese Produkte redestilliert. Das als Kopfprodukt anfallende paraffinhaltige Redestillat steht zur weiteren Verarbeitung zur Verfügung.

In der Inertgasdestillation wird der Rückstand der Redestillation zusammen mit dem Weichpech aus der Vakuumdestillation in gasbeheizten Blasen unter direkter Durchspülung mit heißen Inertgasen und gleichzeitiger Anwendung von Vakuum bis zur Hartpech abdestilliert. Das Inertgasdestillat als Kopfprodukt wird in der vorhin beschriebenen Redestillation mit verarbeitet.

Das flüssige Hartpech wird mittels Druckgas über Rohrleitungen der Elektrodenkoksofenanlage zugeleitet. Die Verkokung des Hartpechs erfolgt in den einzelnen Ofenkammern unter Luftabschluß. Die neben dem Elektrodenkoks anfallenden Gase werden in den Ofenvorlagen gesammelt und in der zur Elektrodenkokereianlage gehörenden Kondensation auf normale Temperatur heruntergekühlt. Das sich hierbei ausscheidende Teerkondensat wird zusammen mit dem Braunkohlen-Rohteer wieder durch die gesamte Teerverarbeitungsanlage geschickt.

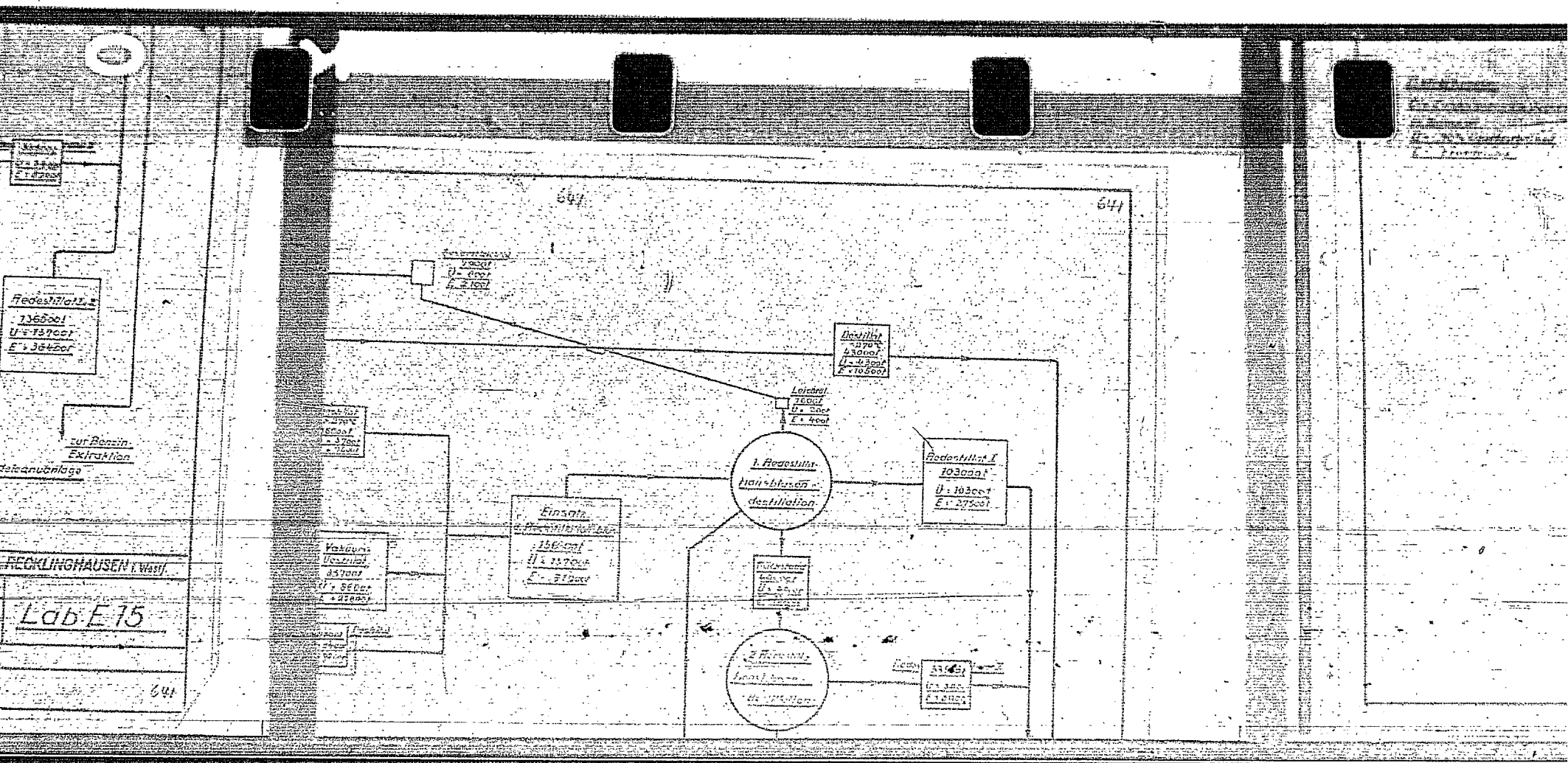
-.-.-.-.-.-.-.-.-

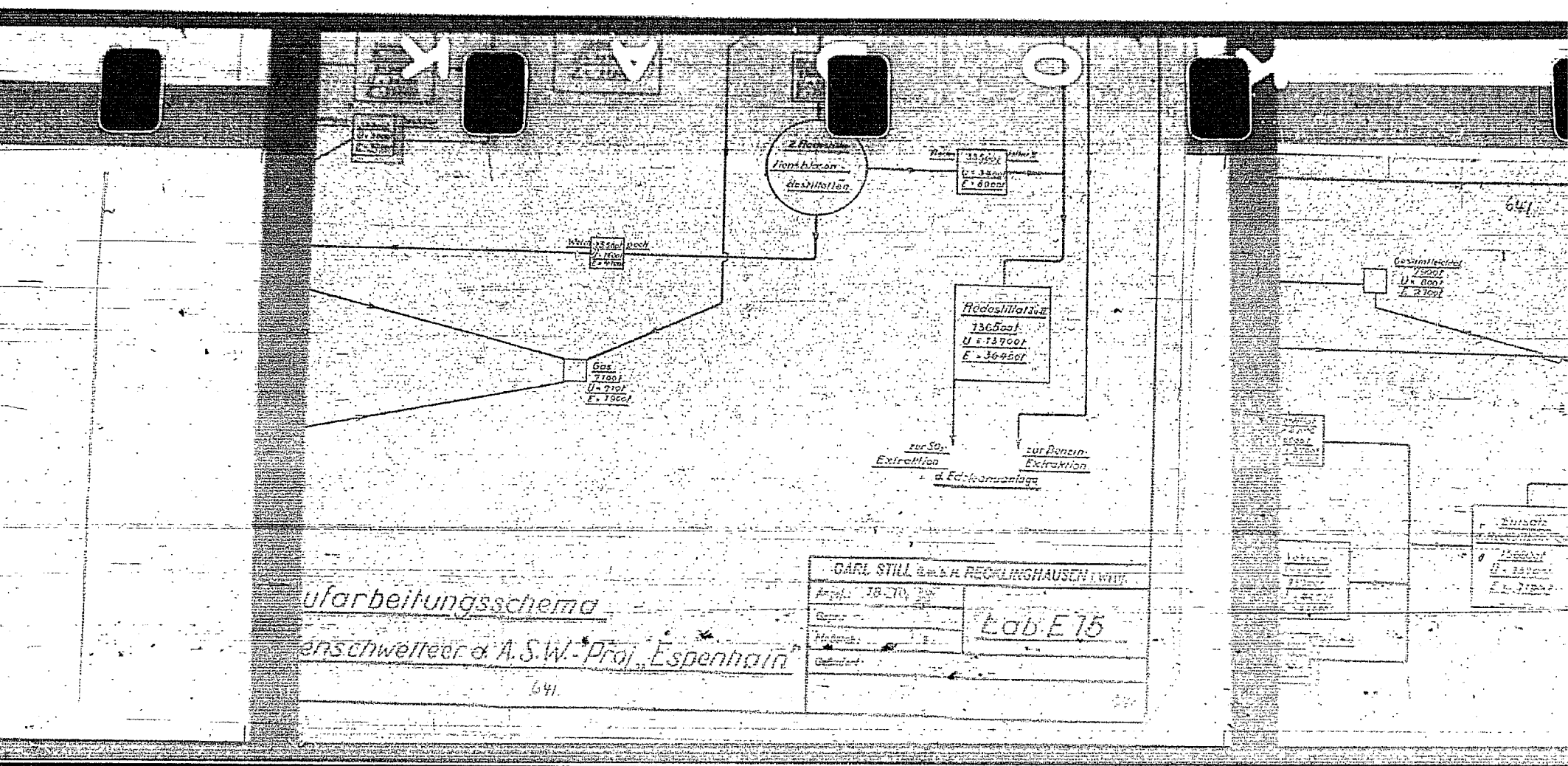



Rohteer
ca. 206000 t
ca. 206 000 t
ca. 556000 t
Teer-Schleuderei
Geschl. u. Rohteer u. Hörsoltteer
274 500 t
Ü = 275001
E = 573001
Atmosphärische Destillation
Rückstand
126600 t
Ü = 125001
E = 349001
Vakuum-Destillation
1 mm² = 100 t
Bemerkungen:
Die Zahlen geben die Jahresdurchsätze
in Tonnen an.
Ü = 10% Überschuß erhalten
E = Einsatz

Aufbereitung
Kohlenscheider

Aufarbeitung
für Grundfrontlenkschlepper


Redestillat II
736001
U = 139001
E = 364001
zur Benzin-Extraktion
Teeranlage
RECKLINGHAUSEN i. Westf.
Lab E 15
641
641
Destillat
Leichtöl
1. Redestillat-Hart-Paraffin-destillation
Redestillat I
103001
U = 103001
E = 275001
Einsatz
Vakuum-Destillat
Rückstand
2. Redestillat-Hart-Paraffin-destillation



ufarbeitungsschema

enschweißer d. A.S.W. Proj. Espenhain

641

TITLE PAGE

b. Espenhain low temperature tar plant built by Carl Still for Aktiengesellschaft Sächsische Werke Dresden.

Frame No. 642

J0642

TITLE PAGE

c. Beschreibung einer Rohteer-Schleuder-anlage.
Description of a crude tar centrifugal plant.

Frame Nos. 643 - 645

Zeichnung Nr. 1

Schema

Der zu verarbeitende Teer wird durch [illegible] Pumpen in den Hochbehälter der Destillationsanlage gefördert. Dieser Hochbehälter ist mit einer Heizschlange (Serpentine) versehen, um den Teer flüssig zu halten.

Vom Hochbehälter fließt der Teer durch eine Leitung [illegible] Zentrifugen entsprechenden Druck der Zentrifuge an. Da [illegible] gewünschten Durchsatz an Koks [illegible] werden. Der nicht in die Zentrifuge eingetretene Teer kehrt durch eine Rohrleitung in den Hochbehälter zurück.

Über Schnellschlußschieber und Drosselventile gelangt der Koks aus den Füllventilen in die Zentrifugen.

Die Zentrifuge läuft während der Füllung mit Höchstzahl, damit sich gleich eine Ringschicht von Koks bildet. Bei [illegible] der Füllung schließt das Füllventil, das durch einen Taster [illegible] betätigt wird.

Das zentrifugierte, in der Teerwerkstatt [illegible] Schleudergut [illegible] Ablauf der Schleudergut in Form [illegible] einer [illegible] Schlammschicht und gereinigtem Teer [illegible]. Da [illegible] nun zunächst der Teer, dann die [illegible] schließlich, wenn genügend [illegible] sich in der Trommel [illegible] angesammelt hat, auch dieser [illegible]. Die Schieber [illegible]

Teer und Wasser dient [illegible] Schlitzrohr, welches [illegible]

trifugen.

Die Zentrifuge läuft während der Füllung mit Reaktor, sodaß sich gleich eine Ringschicht von Füllgut bildet. Bei Abgemeldeter Füllung schließt das Füllventil, das durch einen Füllmengenteiler betätigt wird.

Das zentrifugierte, in der Trommel rotierende Schleudergut wird nachnach schlank der Schleuderzeit in festen Übergang, eine ungerige Zwischenschicht und flüssiges Teer getrennt. Es wird nun zunächst der Teer, dann die wässrige Schwefelsäure nacheinander schließlich, wenn genügend feste Substanz in der Trommel abgeschieden hat, auch dieser abgeschleudert. Das Abtrennen von

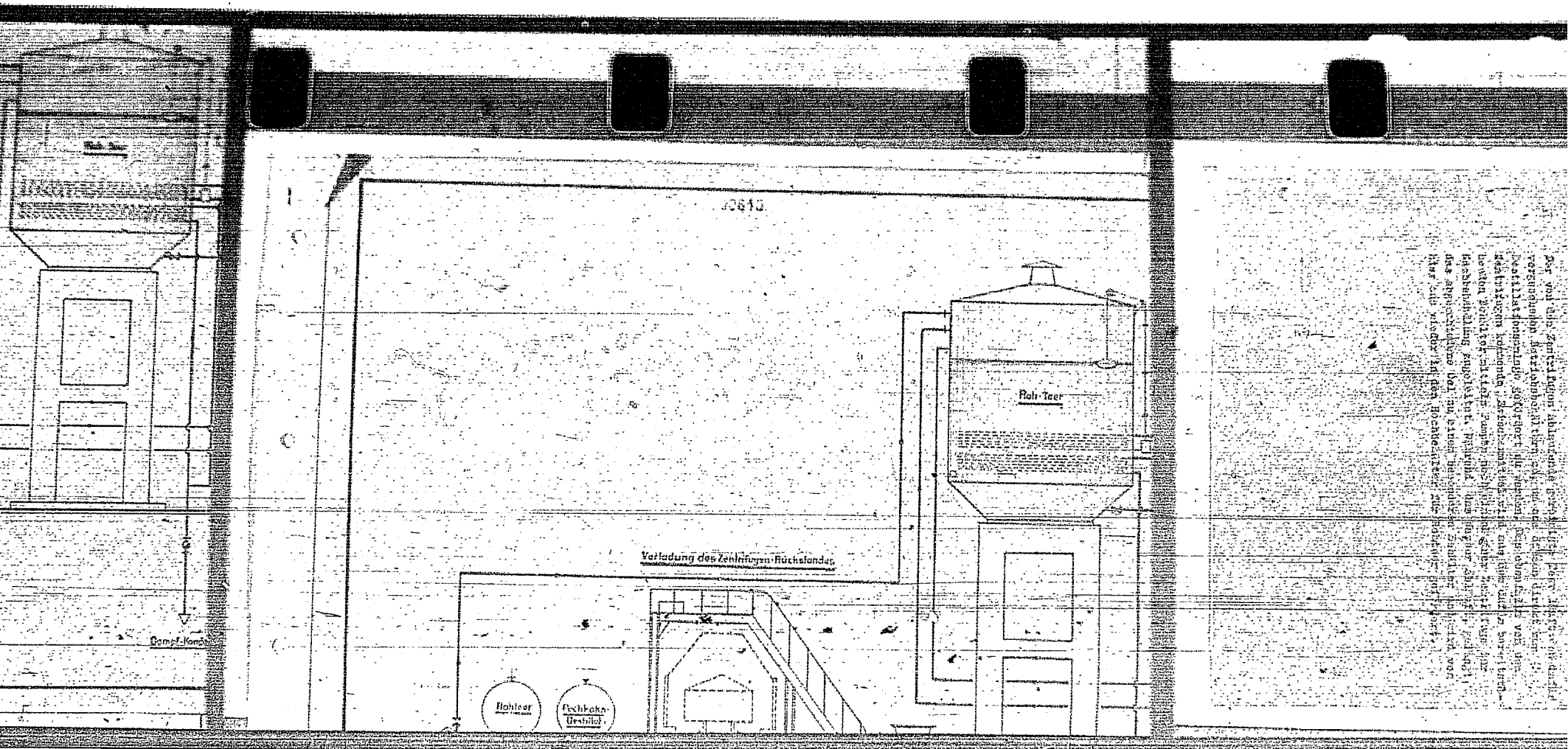
Teer und Wasser dient ein Schaurohr, [illegible] (oder Druckluft) hin und her [illegible] wird.

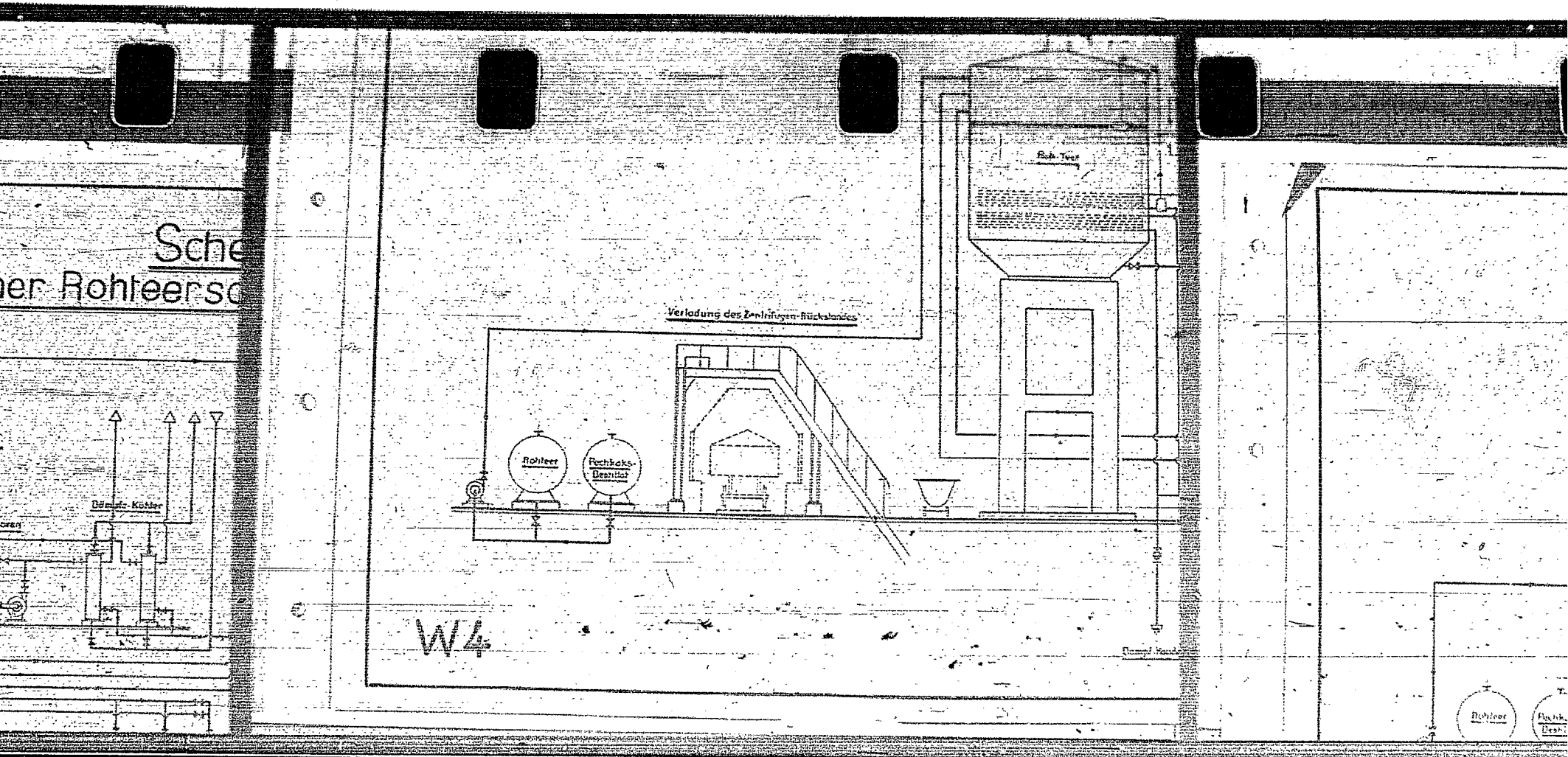
Das Ausscheiden des festen Reaktionsgutes aus der Trommel erfolgt durch eine Löffelentleervorrichtung, die in Betrieb [illegible] durch den hin- und hergehenden Schaurohrarm betätigt wird. Die Entleervorrichtung wird ebenfalls mittels Druckluft (Druckluft) automatisch betätigt. Das ausgeschleuderte feste Reaktionsgut fällt über die unter den Zentrifugen vorgesehenen Schächte auf die Transportkübelwagen.

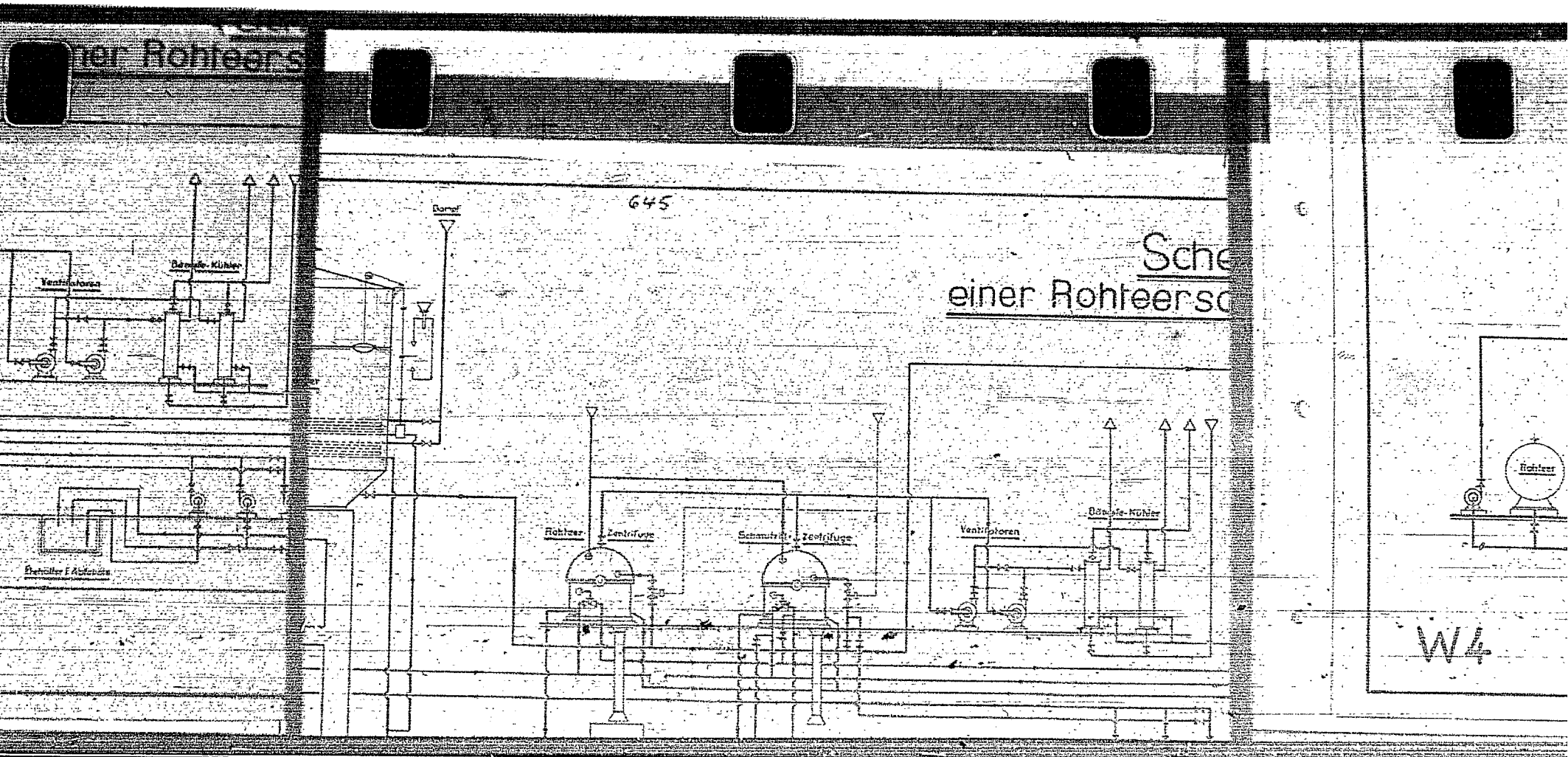
Die mit Transportkübelwagen versehenen Schächte [illegible] zum Verladegerät geführt, hier mittels des [illegible] heben und in bereitstehende Behälter entleert.

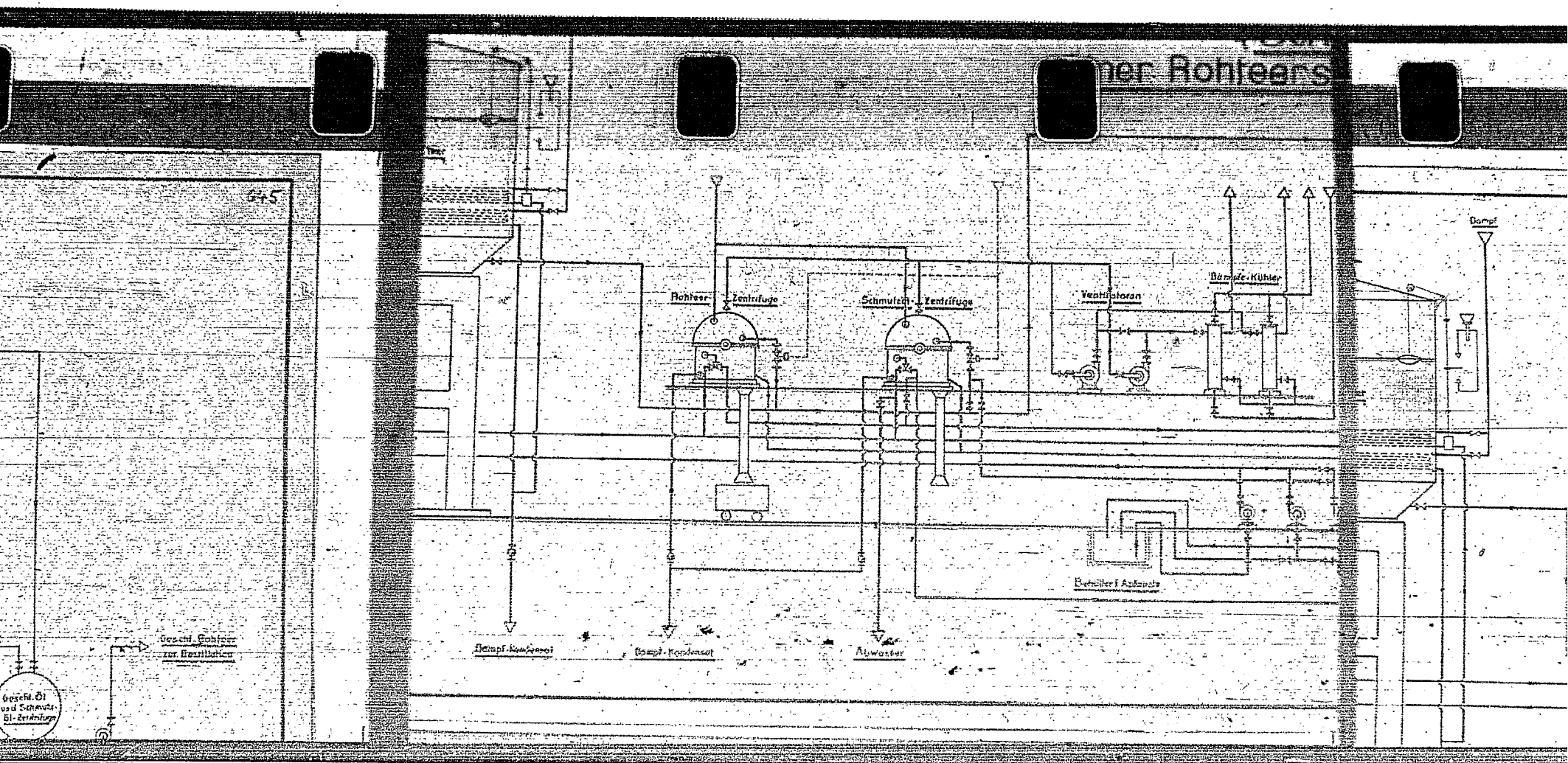
Die Zentrifugengebäude sind mit Zug betätigten Laufkranen versehen. Die bei den Arbeitsvorgängen anfallenden Abwässer über eine besondere Schlämmgrube abgeleitet und [illegible] geleitet, in welchen sie niedergeschlagen werden. Von hier aus zu den dafür vorgesehenen Betriebsbehältern abgepumpt.

Der von den Zentrifugen abgetrennte [illegible] wird in vorgesehenen Betriebsbehältern [illegible] Destillationsanlage gefördert zu werden. Von [illegible] Zentrifugen kommende Zwischenmittel wird mit dem dafür vorgesehenen Behälter mittels Pumpen [illegible] Hochbehandlung zugeleitet. Während [illegible] das abgeschiedene Öl zu einem besonderen Behälter [illegible] hier und wieder in den Hochbehälter der [illegible]


Roh-Teer
Verladung des Zentrifugen-Rückstandes
Dampf-Kondo
Pechkoks-Ventilat


Verladung des Zentrifugen-Rückstandes
Rohteer
Pechkoks-Destillat
W4

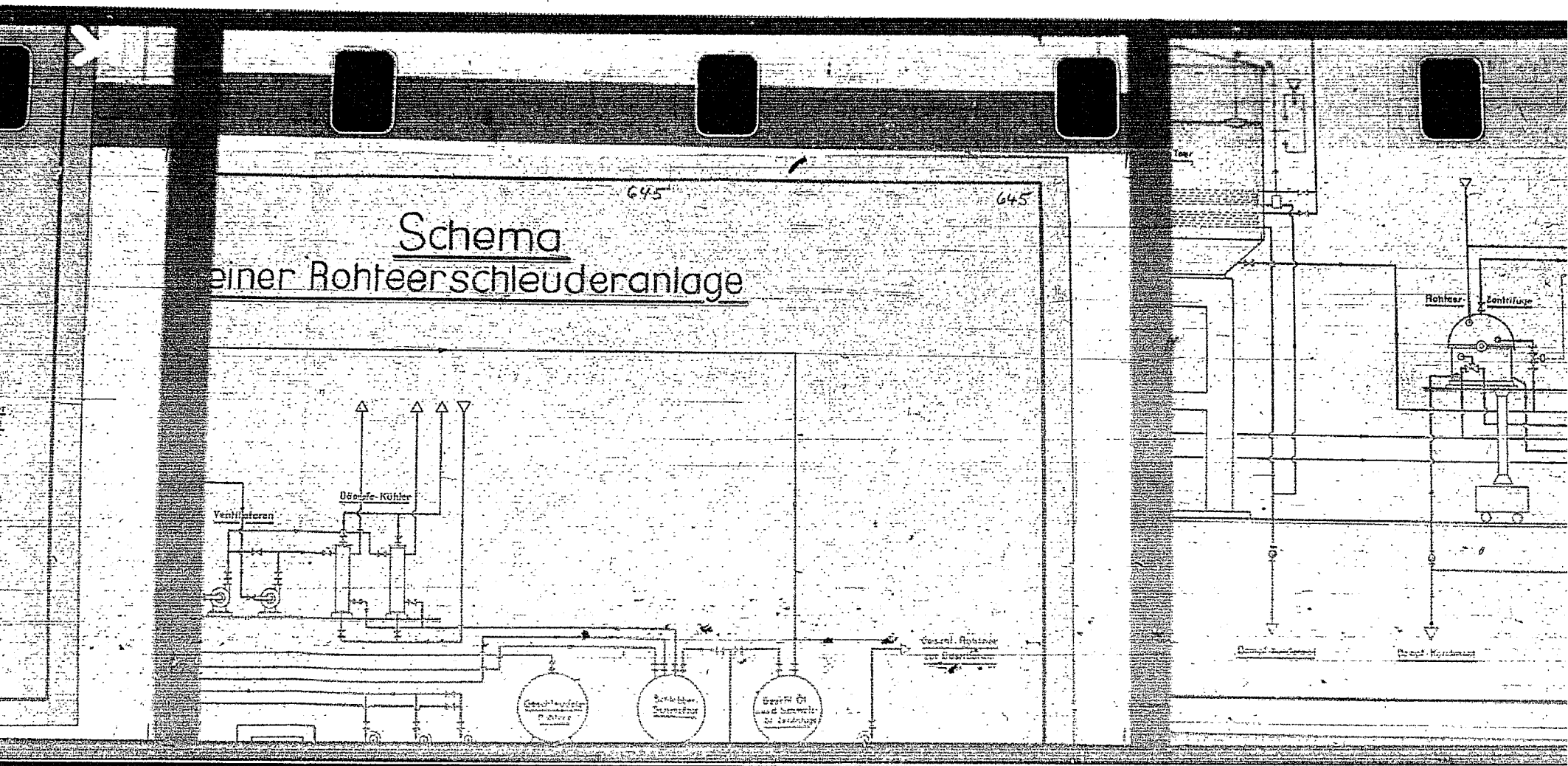

645
Sche
einer Rohteersc
Dampf
Bündel-Kühler
Ventilatoren
Rohteer
Zentrifuge
Schmutzöl
Zentrifuge
Ventilatoren
Bündel-Kühler
Rohteer
W4

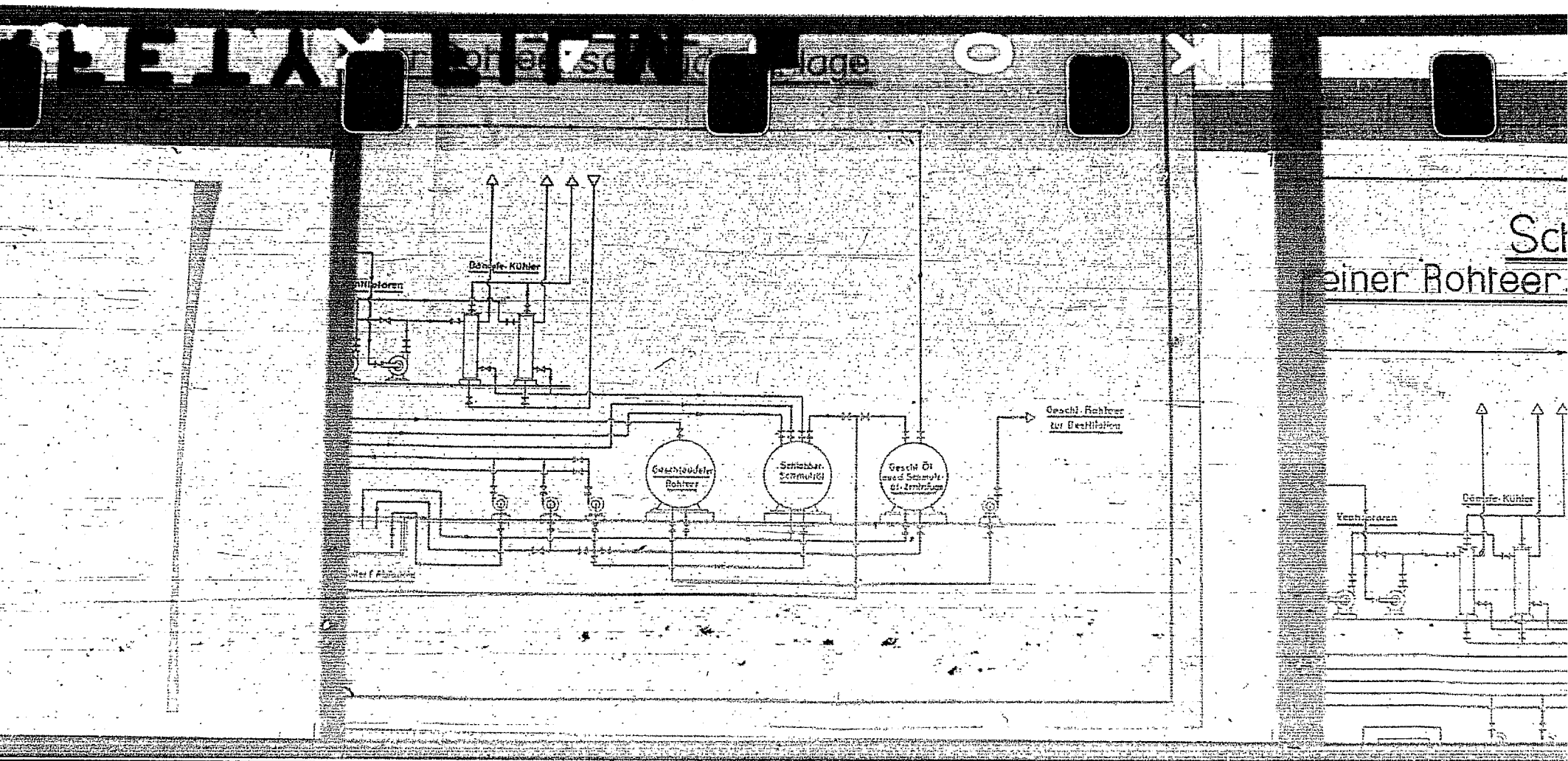

Rohteer-Zentrifuge
Schmutzöl-Zentrifuge
Ventilatoren
Dampf
Dampf-Kondensat
Dampf-Kondensat
Abwasser

645

645

Schema
einer Rohteerschleuderanlage




Dämpfe-Kühler
Gesch. Rohteer zur Destillation

TITLE PAGE

d. Beschreibung einer Teerdestillation.
Description of a ter distillation plant.

Frame Nos. 646 .. 649

Benzolraffinerie
Mineralöldestillation
(siehe Schema S 5)

A. Atmosphärische Destillation

Der geschlämmte Rohteer wird mittels Tauchpumpe über Destillat-

Firma Carl Still, Recklinghausen

Beschreibung
einer Destillation
(Reihe Schwand Nr. 5)

A. Atmosphärische Destillation

Der gesäuberte Rohteer wird mittels Rohrleitungen einem Rohteerbehälter entnommen und zunächst durch Rohrschlangen in Kühlgefäßen gefördert, in denen er durch das Kopfprodukt (Leichtöl und Wasserdämpfe) und die erste und zweite Seitenfraktion der nachgeschalteten Kolonne sowie durch das Kopfprodukt, die Seitenfraktionen und den Rückstand (Weichpech) der Vakuumkolonne vorgewärmt wird. Er wird dann weiter über einen Röhrenofen in eine unter atmosphärischem Druck arbeitende Destillierkolonne gefördert. Der angeheizte Röhrenofen ist durch eine Feuerbrücke in eine Konvektionszone und eine Strahlungszone aufgeteilt. In der Konvektionszone ist gleichzeitig ein Heizgasofen zur Überhitzung des für die Destillation benötigten Wasserdampfes untergebracht. Am Kopf der Kolonne treten die Leichtöl- und Wasserdämpfe aus. Sie durchlaufen zunächst die schon erwähnten Wärmeaustauscher und dann die mit Wasser beschickten Kondensatoren und Kühlschlangen. Die Öl- und Wasserkondensate werden in einen zweiteiligen Scheidebehälter gefördert, aus dessen einer Kammer das Wasser kontinuierlich zum Betriebsbehälter abläuft, aus der Ölkammer dieses Scheidebehälters fließt das Leichtöl ebenfalls einer Betriebsvorlage zu, aus der es mittels einer Rückflußpumpe teils als Rücklauf auf den Kopf der Kolonne, teils zu einem Lagertank gefördert wird. Die Rückflußmenge steht in regelbarer Abhängigkeit zu den Temperaturen am Kopf der Kolonne.

Am Fuß der Kolonne wird unter Eingeschaltung eines Wärmeumlaufreglers das Rückstandsöl mittels einer Rückflußpumpe teilweise und der später beschriebenen Vakuumdestillation voll zum Betriebstank zugeführt.

ist gleichzeitig ein Heizsystem zur [illegible] Destillation benötigten Temperaturen [illegible]. Kolonne treten die leichtöl- und [illegible] zunächst die schon erwähnten [illegible] Wasser beschickten Kondensatoren und Kühler. Die [illegible] Waschwasserkohlensäure werden in einem [illegible] gesammelt, aus dessen einer Kammer das [illegible] Betriebsbehälter abläuft, während der Schlammsammler durch den [illegible] behälters läuft das Leichtöl ebenfalls in einer [illegible] aus der es mittels einer Rückflußpumpe teils als [illegible] den Kopf der Kolonne, teils in einen Lagertank [illegible] wird. Die Rückflußmengenmessung ist [illegible] Temperaturen am Kopf der Kolonne.

Am Fuße der Kolonne wird unter Einschaltung eines [illegible] regelns das Rückstandsöl mittels einer Rückflußpumpe [illegible] der später beschriebenen Rohrschlangenöfen oder einen Heiz[illegible] zugeführt.

In der Hochkolonne I, die ebenso wie die Kolonne [illegible] Zuführung von direktem Dampf ausgerüstet ist, wird [illegible] einer Pumpe unter Verwendung eines Rohrschlangenofens [illegible] freie Destillation abgezogen und über Wärmeaustauscher und [illegible] zu einer Betriebsvorlage und von dort aus zum Lagertank [illegible]

Aus der Hochkolonne II, die auch für die Destillation [illegible] Dampf eingerichtet ist, wird mittels einer Pumpe unter Verwendung eines Höhenstandsreglers eine [illegible] destillation abgezogen und über Wärmeaustauscher und [illegible] zum Lagertank zugeführt.

B. Vakuumdestillation.

Der Rückstand der atmosphärischen Kolonne wird mittels [illegible] Heizölpumpe über einen weiteren Rohrschlangenofen [illegible] die absolutes Vakuum arbeitende Kolonne zugeführt. [illegible] Stufe der Vakuumdestillation ist durch eine Trennwand [illegible] Konvektionszone und eine Strahlungszone unterteilt. [illegible] in der Konvektionszone gleichzeitig ein Teil der [illegible] das für die Destillation benötigte Wasserdampfgemisch [illegible]

Das am Kopf der Vakuumkolonne austretende [illegible] gemischt durchläuft Wärmeaustauscher und [illegible] Abscheidebehälter, aus dem das Kondensat [illegible] Betriebsvorlage zugeführt wird, während die [illegible] Restanteile in einem Kühler herabgekühlt werden, bei welcher Temperatur das Wasser in Dampfform verbleibt. Die hierbei [illegible] fallende geringe Kondensatmenge wird von dem Schalter [illegible] barometrisch an derselben Betriebsvorlage abgeleitet. Eine [illegible] flußpumpe fördert aus der vorgenannten Betriebsvorlage einen [illegible] Teil des heißen Destillates unter Einschaltung eines [illegible] Kühlers als Rückfluß auf die Vakuumkolonne. Diese Rückflußmenge und die Temperatur der am Kopf der Kolonne abziehenden Gase und

b) Vakuumdestillation:

Zur Einhaltung der atmosphärischen Kolonne wird mittels einer Heizpumpe über einen weiteren Wärmetauscher in die [illegible] als absolutes Vakuum arbeitende Kolonne gefördert. Nach dieser [illegible] Vakuumdestillation ist durch eine Pumpe [illegible] eine Rührkammer und eine Überlaufkammer unterteilt. Dieser ist [illegible] Kondensatsammelgefäß als Vorlagetank zur Übernahme des für die Destillation benötigten Heizöles entnommen.

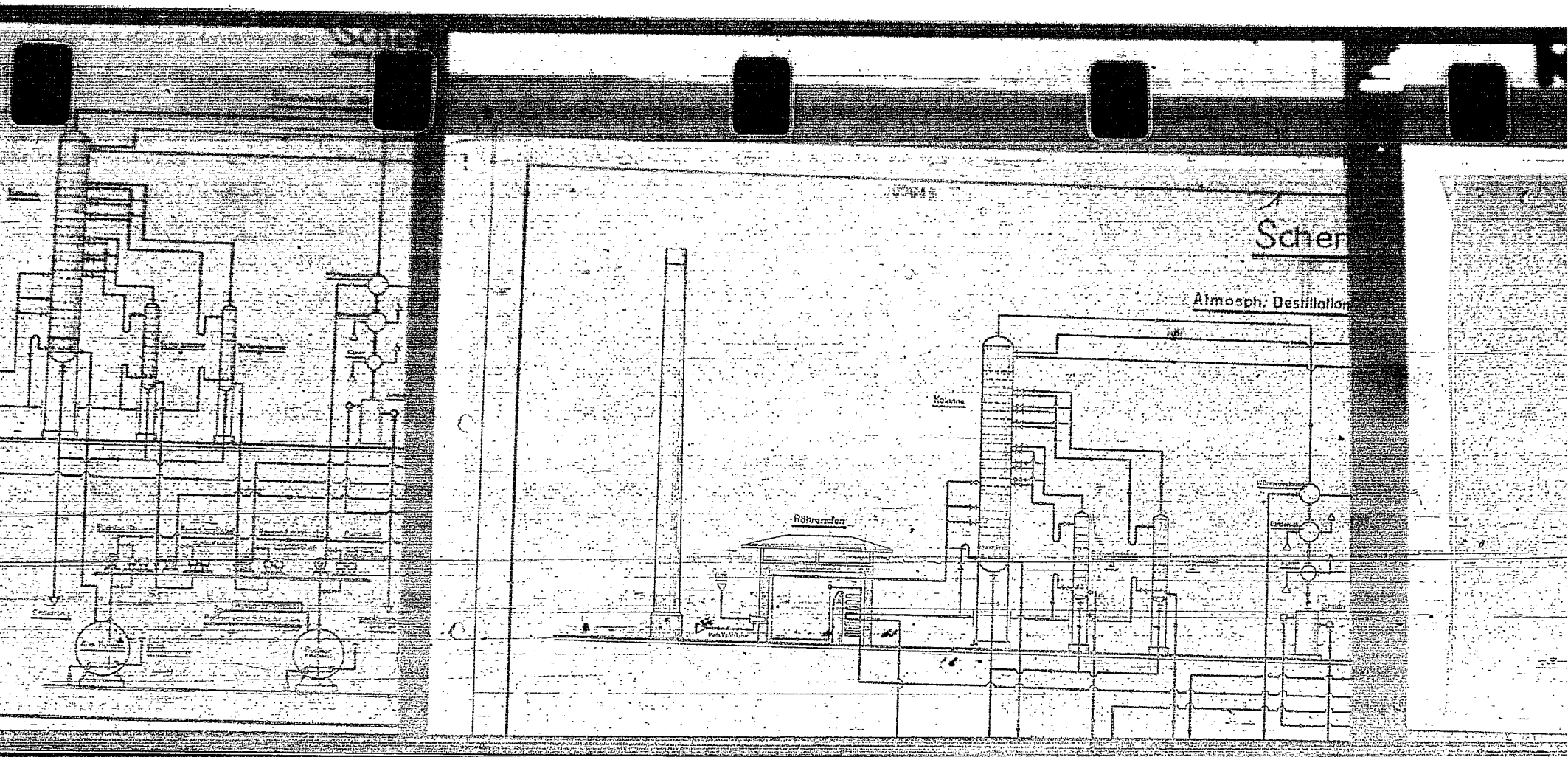
Das am Kopf der Vakuumkolonne austretende Öl- und Wasserdampfgemisch durchläuft Wärmeaustauscher und gelangt dann in einen Abscheidebehälter, aus dem das Kondensat [illegible] einer Betriebsvorlage zugeführt wird, während die noch dampfförmigen Bestandteile in einem Kühler kondensiert werden, bei welcher Temperatur das Wasser in Dampfform verbleibt. Die hierbei anfallende geringe Kondensatmenge wird von dem Scheider ebenfalls barometrisch zu derselben Betriebsvorlage abgeleitet. Eine Rückflußpumpe fördert aus der vorgenannten Betriebsvorlage einen Teil des heißen Destillates unter Zwischenschaltung eines Kühlers als Rückfluß auf die Vakuumkolonne. Diese Rückflußmenge und die Temperatur der am Kopf der Kolonne abziehenden Öl- und

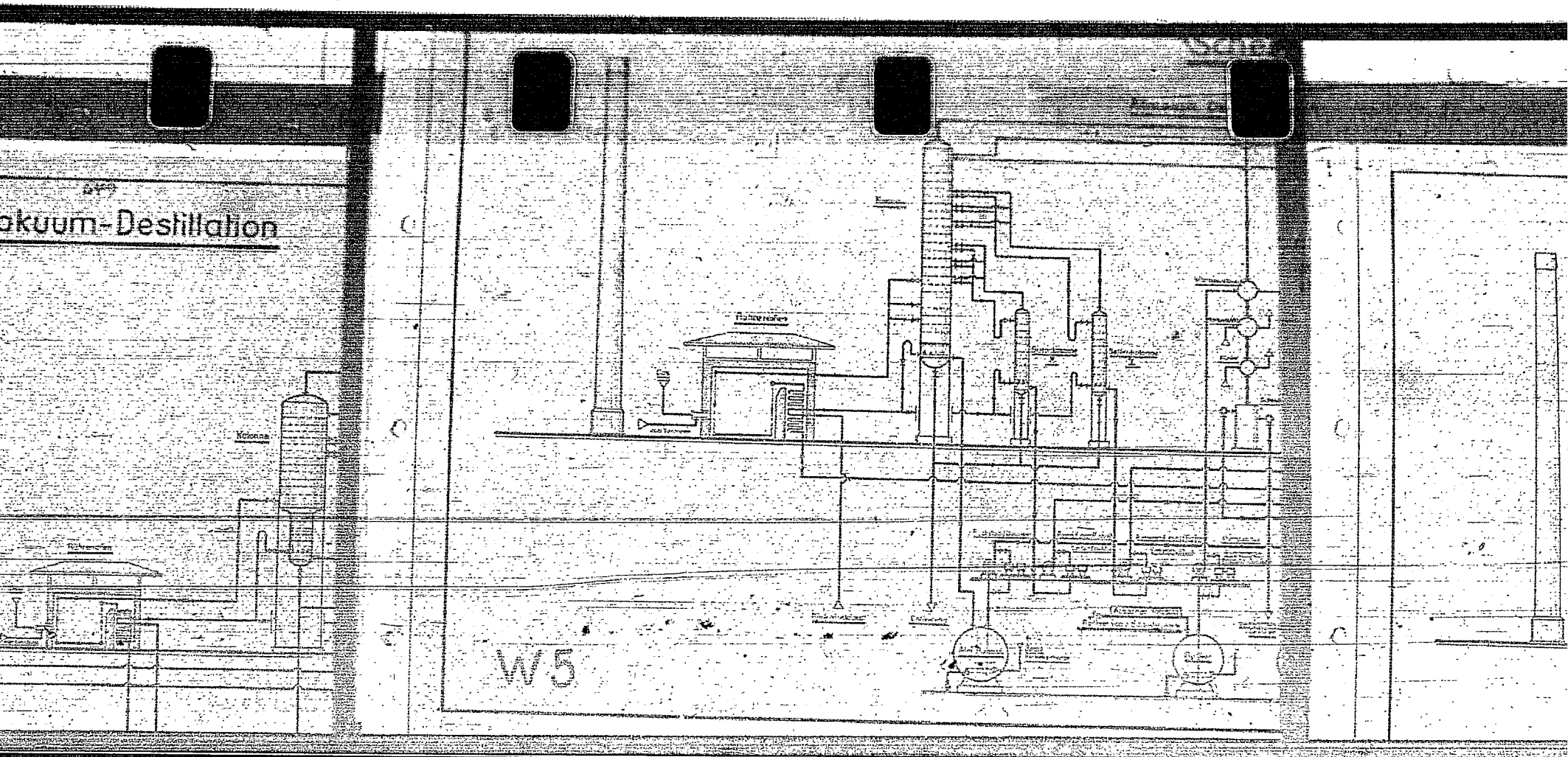
0064

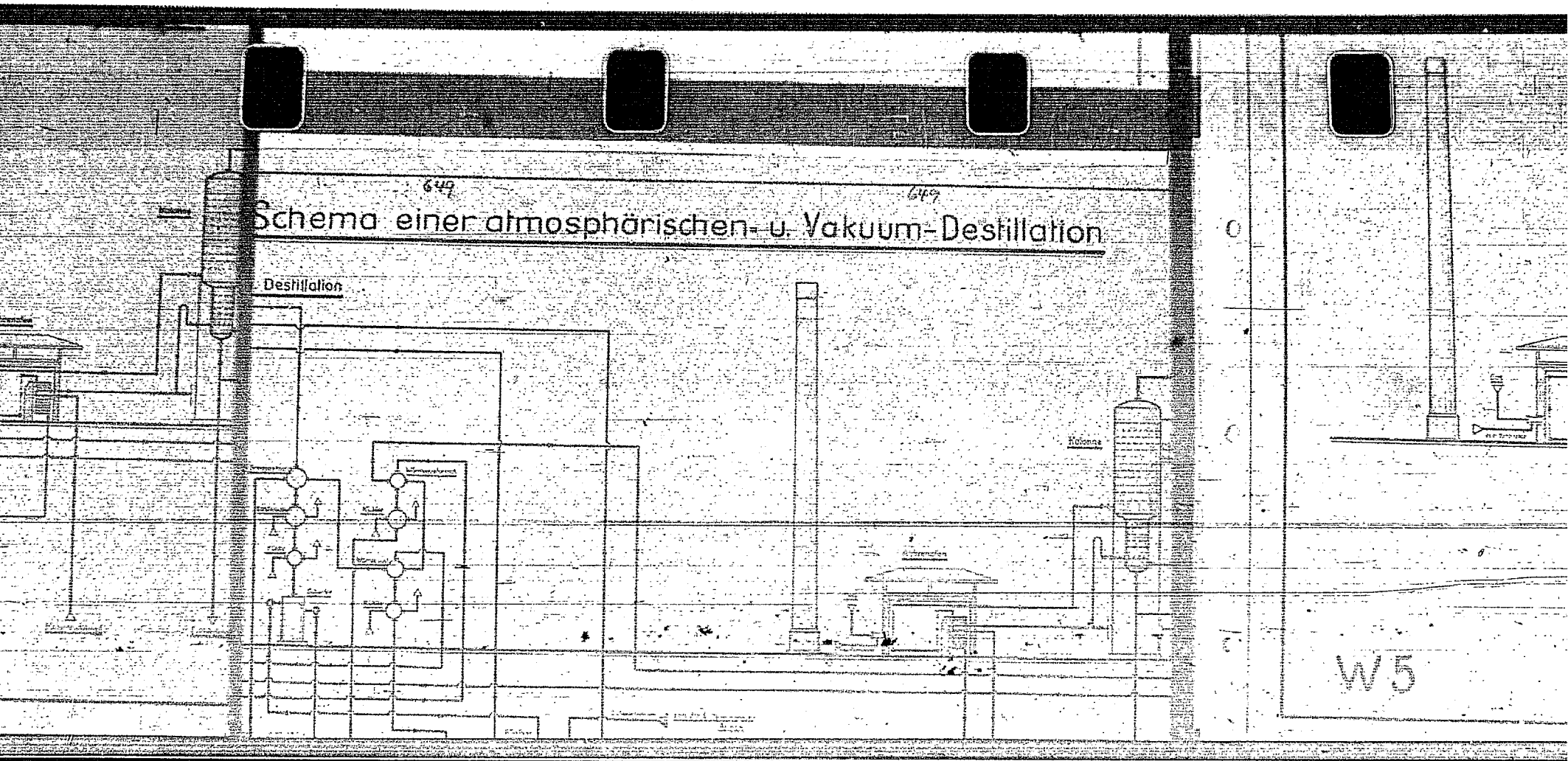
Kondensate stehen in regelbarer Abhängigkeit voneinander.

Die Sumpfkolonne, die ebenso wie die Hauptkolonne, in die [illegible] Heizung direkten Dampf eingeleitet hat, wird mittels einer Destillatpumpe unter Verwendung eines Wärmeaustauschers ohne weitere Funktion abgezogen und über Wärmeaustauscher und Kühler als reine Destillatvorlage [illegible] von dort aus [illegible] einem Betriebstank gefördert.

Im Falle der Vakuumkolonne wird unter Einschaltung eines Wärmeaustauschers der Destillationsrückstand (Destillpech) mittels einer Heizölpumpe abgezogen und über Wärmeaustauscher und Kühler direkt zu einem Betriebstank gefördert.


Schem
Atmosph. Destillation
Röhrenofen

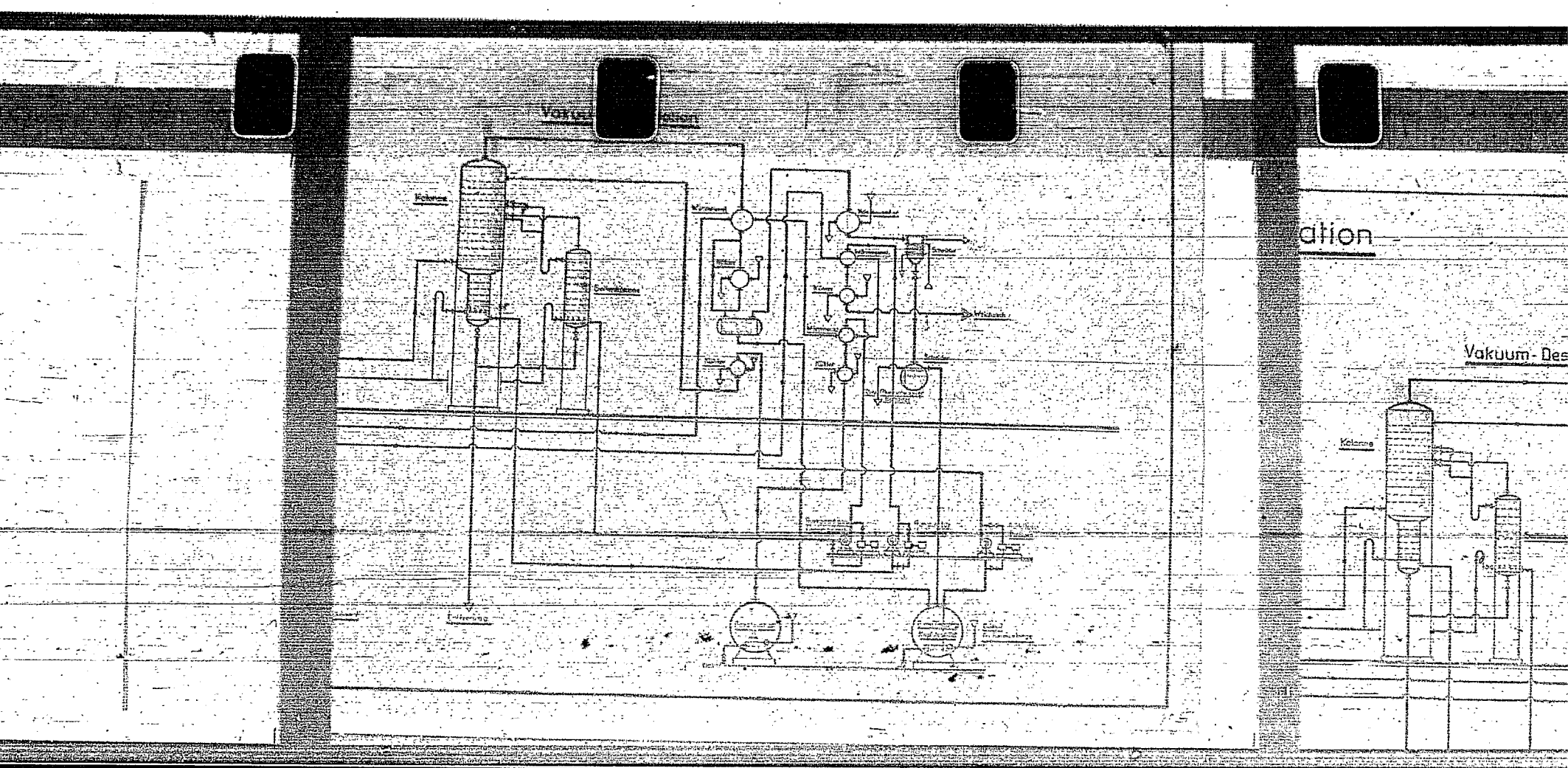

akuum-Destillation
W5


649
649
Schema einer atmosphärischen- u. Vakuum-Destillation
Destillation
Kolonne
W5

Schema einer atmosph

Destillation

Vakuum- Destillation
Kolonne


ation
Vakuum- Des

TITLE PAGE

e. Beschreibung einer Blasenredestillation für paraffinhaltige Oele.
Description of a redistilling still for oils containing paraffin.

Frame Nos. 650 - 651

Franz Carl Still, Recklinghausen

Beschreibung

einer Blasenredestillation für paraffinhaltige Oele

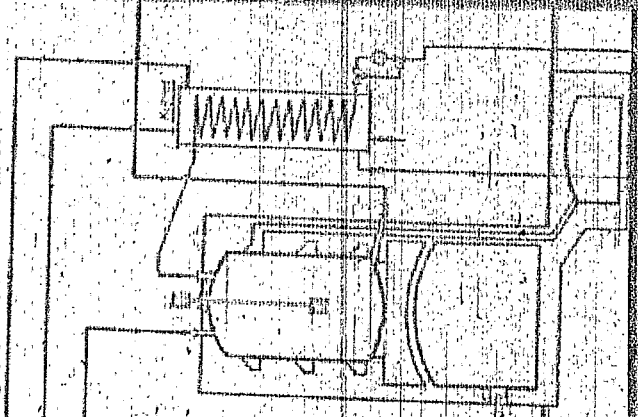
(siehe Schema 1 u. 2)

Die paraffinhaltigen Oele aus der atmosphärischen Destillation, nach Vakuumdestillation und aus der Spaltgas-Destillation werden in Destillierblasen, die mit Rührwerken zur Vermeidung von Überhitzungserscheinungen und Erzielung hoher Destillationsgeschwindigkeiten ausgerüstet sind, thermisch behandelt und redestilliert. Die Redestillation der Produkte erfolgt unter Druck und anschließend unter Vakuum bei Anwendung von Kolonnen mit angeschlossenen Kondensatoren.

Die Arbeitsweise ist so geleitet, daß die Blasenfüllung erst thermisch behandelt und dann bis zu einem gewissen Destillat abdestilliert wird, wobei die leichten Oeldämpfe durch die Kolonne und durch den Oxydkühler zu einem gemeinsamen Schlangenkühler gelangen und die schweren Oeldämpfe im Sumpf der Destillation von Unterteil der Kolonne und von den Blasen direkt zu den Schlangenkühlern zur Kondensation und Kühlung geleitet werden.

Zur Aufnahme der redestillierten Produkte dienen unter Vakuum gehaltene Oelvorlagen, aus denen dieselben mittels Pumpen von Zeit zu Zeit in den Lagertank gefördert werden.

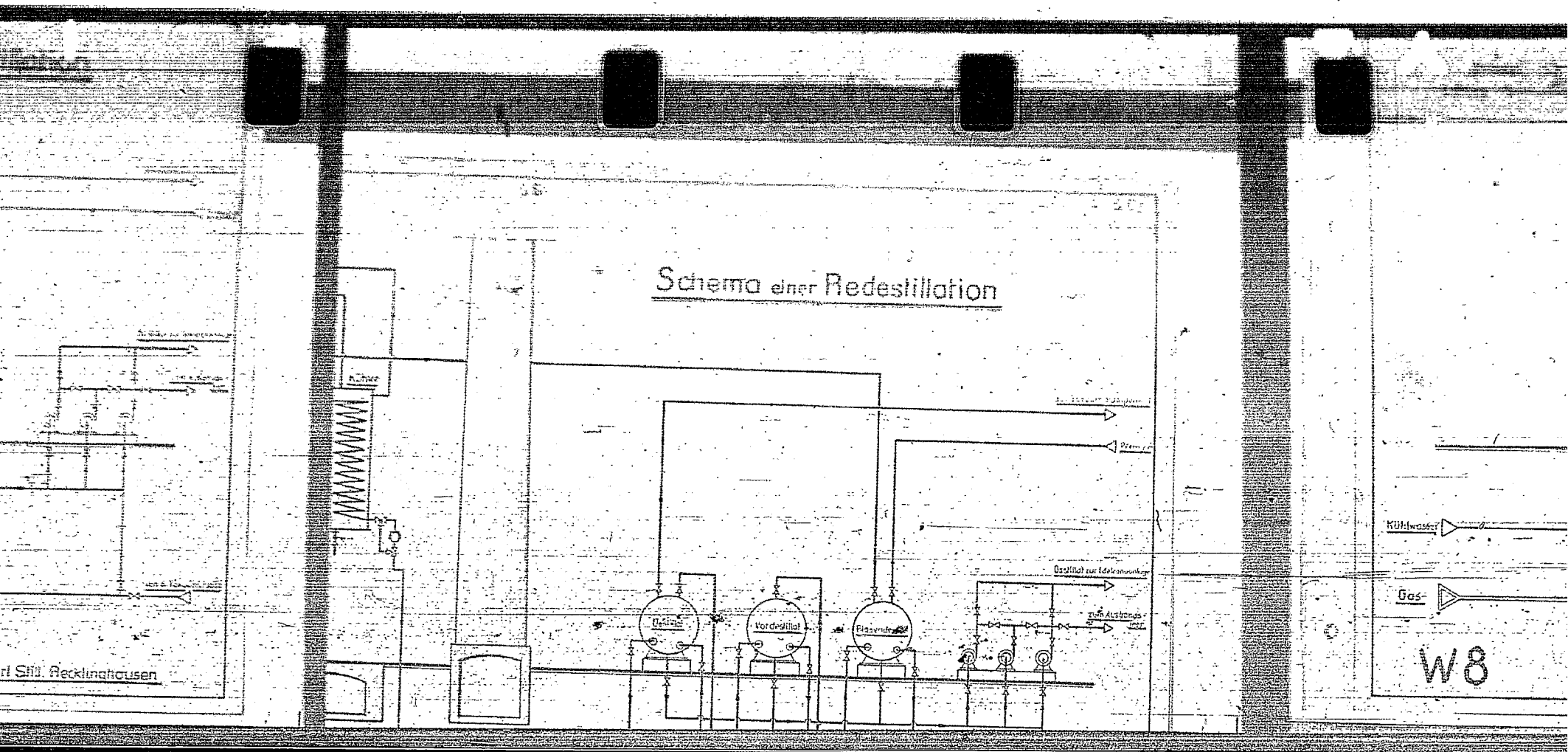
Da das zu redestillierende Produkt einen verhältnismäßig geringen Anteil Rückstand hat, wird im Laufe der Destillation vorredestilliertes Produkt aus anderen Blasen nachgefüllt und das Destillieren mit weniger Abdestillieren in den Blasen so lange wiederholt, bis der durch den Blasenbetrieb gegebene Höchstrückstand erreicht ist. Der Rückstand wird am Unterteil der Blase nach Beendigung der Redestillation abgezogen und dem Fabrikbetrieb für weiteren Gebrauch zugeführt.

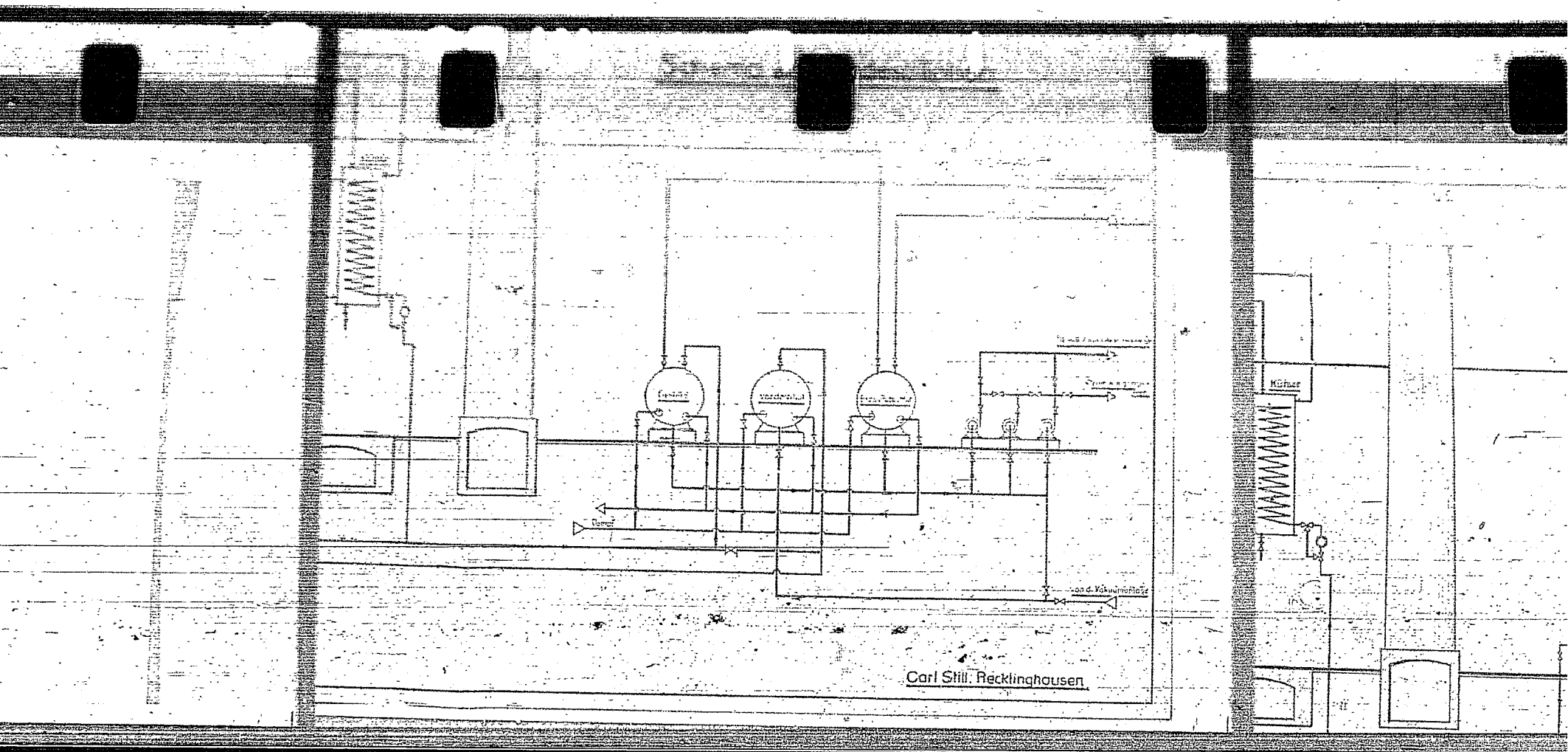


[illegible] Destillation Produkte [illegible] unter Vakuum [illegible] werden, die [illegible] dieselben mittels Dampf [illegible] werden.

[illegible] Destillation [illegible] einen [illegible] gerade [illegible] hat, wird [illegible] Laufe der Destillation [illegible] Produkte aus [illegible] Blasen [illegible] und das Destillat [illegible] Blasen so lange [illegible], bis [illegible] Blasendruck [illegible] Kondensatordruck [illegible] hat. [illegible] wird [illegible] Bereit der Blase nach Beendigung der Destillation [illegible] Belüftungsventil [illegible] Belüftungsstutzen für [illegible] Produkt.

W8


Schema einer Redestillation
Kühler
Destillat zur Edelanwendung
Kühlwasser
Gas-
W8


Kühler
Carl Still, Recklinghausen

TITLE PAGE

f. Description of still for production of hard pitch with inert gas.

(See Reel 96, frame numbers 456 - 458 for description and drawings.)

EINEN BLATT

C. Beschreibung einer Pechkokerei.
Description of a pitch coke plant.

Frame Nos. 652 - 656

000652

Firma Carl Still, Recklinghausen.

Beschreibung
einer Fechkokerei
(siehe Schemata Abb. S. 557 und W 6)

1.) Arbeitsweise:

Das Flammgas wird mittels Spezialfüllwagen aus einem Flammgasbunker den einzelnen Ofenkammern zugeführt, die Füllwagen, von denen mehrere für die Füllung eines Ofens erforderlich sind, werden von Hand bedient und mit entsprechender Füllung in den dafür bereitstehenden Ofen gefahren. Das Flammgas wird durch 2 in der Ofendecke angebrachte Füllöcher in den Ofenkammern, wo es sofort verteilt und durch in gleicher Höhe über die ganze Länge und Breite des Ofens angebrachte, für den Fall, dass die Fechkokenbatterie mit flammgas Einheit betrieben wird, (siehe W 6) wird das Flammgas zusätzlich durch besondere Füllöcher in die Kokskammern geleitet.

Jeder Ofenkammer enthält zwei mehreren Regenerativöfen und besteht aus Silikasteinmaterial, und zwar jeder Ofen für sich. Das Beheizen der Öfen erfolgt indirekt von den Seitenwänden jeder Ofenkammer aus. Zur Beheizung wird die Stillsche Schrägrostfeuerung verwendet, die sich bestens bewährt hat. Das Gas wird an einer Stelle, und zwar in Höhe eines jeden Heizzuges zugeführt, während die in den Regenerativen vorgewärmte Verbrennungsluft durch in den Rändern der Ofenwände angeordnete Kanäle stufenweise in verschiedenen Höhen den einzelnen Heizzügen zugeführt wird. Dadurch ist es möglich, die Temperaturen in den Seitenwänden je nach Notwendigkeit noch im Betrieb heiss zu verlegen. Die Beheizung der Seitenwände erfolgt nur bis zur Höhe des Flammraums. Die Öffnungen sind mit einer gemeinsamen Vorlage verschlossen. Nach Beendigung der Verkokung des Kohlenguts bis auf Elektrokoks werden die Stirntüren der Kammern geöffnet. Der Koks wird dann in der bekannten Art und Weise durch eine Koksausdrückmaschine auf den Koksrutschen gestürzt. Das Ablöschen des glühenden Kokses erfolgt

von Hand durch Berieseln mit Wasser. Der fertig abgelöschte Koks wird dann mittels Verladevorrichtung durch einen Fallschacht in

diskontinuierlich, und zwar jeder Ofen für sich. Die Beheizung der Öfen erfolgt indirekt von den Seitenzünden jeder Ofenkammer aus. Bei der Beheizung wird die stillsche Beheizungsvorrichtung verwendet, die sich bestens bewährt hat. Das Gas wird an einer Stelle und zwar an Fuß eines jeden Heizzuges zugeführt, während die in den Regeneratoren vorgewärmte Verbrennungsluft durch in den Sohlen der Seitenzüge angebrachte Kanäle stufenweise in verschiedenen Höhen den einzelnen Heizzügen zugeführt wird. Dadurch ist es möglich, die Temperaturen in den Seitenzügen je nach Notwendigkeit hoch zu halten bezw. zu verlegern. Die Beheizung der Seitenzüge erfolgt bis zur Höhe des Einsatzes. Die Öfen sind auf eine gemeinsame Vorlage abgeschlossen. Nach Beendigung der Verkokung des Kohlekuchens, bis auf Elektrokoksöfen werden die Ofentüren des abgegarten Ofens geöffnet. Der Koks wird dann in den bekannten Art und Weise durch eine Koksausdrückmaschine auf den Koksbrechplatz gedrückt. Das Ablöschen des glühenden Kokses erfolgt

von Hand durch Berieseln mit Wasser. Der fertig abgelöschte Koks wird unter Zwischenschaltung einer Förderbandanlage in Waggons verladen.

Die Klassierung des Kokses kann entweder von Hand oder bei größeren Anlagen durch eine Siebberieselanlage erfolgen.

2.) Kondensationsanlage:

Von der Gasvorlage der Öfen werden die Ofengase durch einen Gassauger in einen Waschen geleitet, der gleichzeitig als Kühler dient und mit Kühlöl berieselt wird. Der Gassauger drückt das vorgekühlte Gas dann durch einen Absaturm, in dem etwaig im Gas noch vorhandene grobe Verunreinigungen abgeschieden werden und weiter in das vorhandene Gasrohrnetz. Die oben erwähnte Vorlage wird ebenfalls mit Öl berieselt, um hier eine Verkühlung der Ofengase vorzunehmen und etwaige Verunreinigungen in den Absatzkasten fortzuspülen. Die Kondensate der Vorlage des genannten Absaturs laufen dem vorerwähnten Absatzkasten zu, der in der Kokereiindustrie allgemein mit Erfolg angewandt wird, in dem grobe Verunreinigungen leicht von Hand entfernt werden können. Die Kondensate laufen weiterhin in einen Scheidebehälter und treten von hier aus unter Zwischenschaltung einer Pumpe wieder in den Kreislauf über einen wasserbeheizten Kontaktkühler zu der Vorlage und zum Sauger zu. Überschüssiges Teeröl wird von der Preßdruckleitung zum zu einem Betriebstank für Waschöl geleitet.

Betriebsanlagen:
Mit Rücksicht auf den kontinuierlichen Betrieb in der Benzoldestillationen einerseits und den diskontinuierlichen Betrieb der Rohbenzoldestillationen andererseits sind verschiedene Betriebsarten vorgesehen, in denen die weiter zu verarbeitenden Produkte

[redacted]

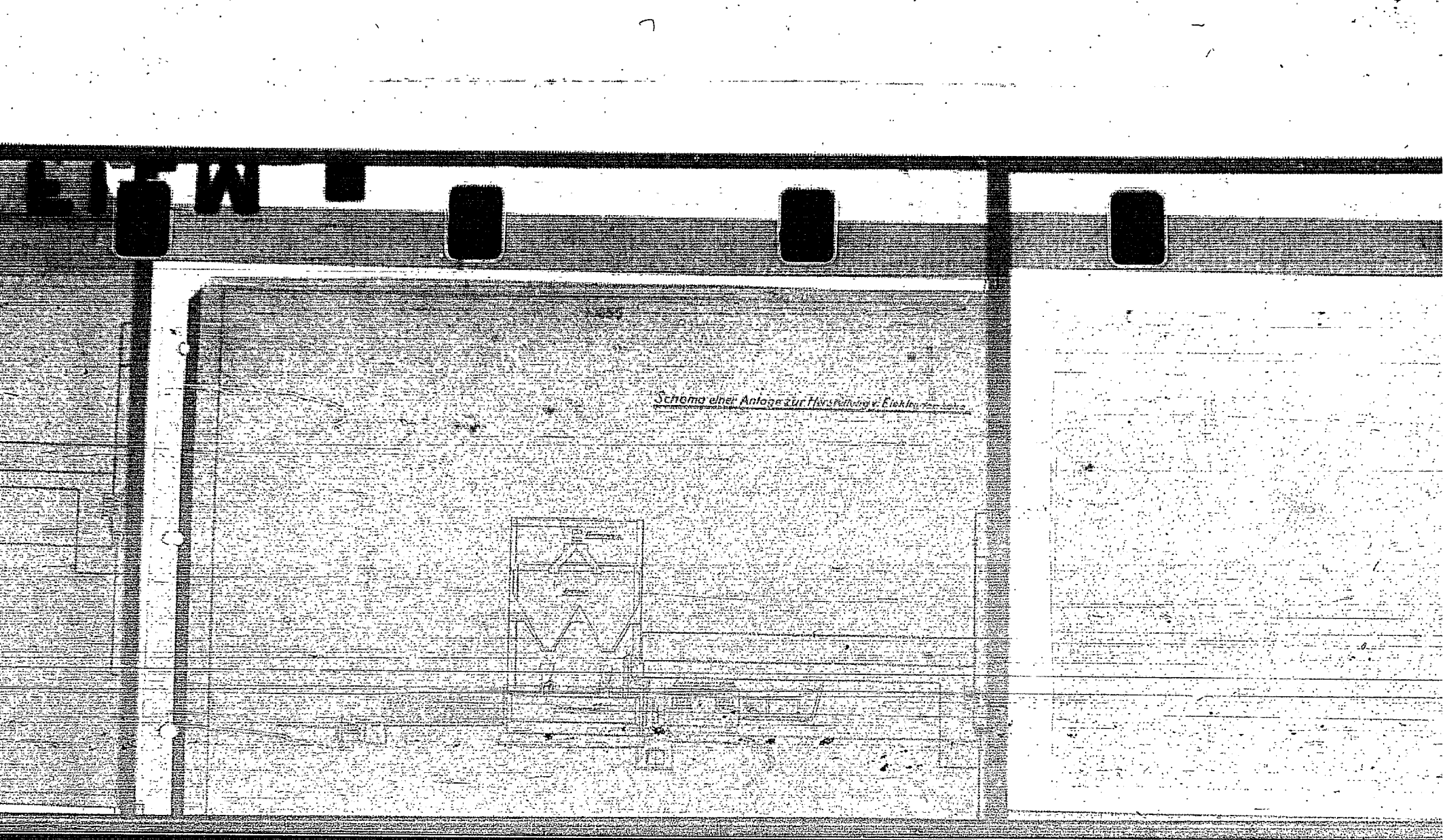
[redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted]

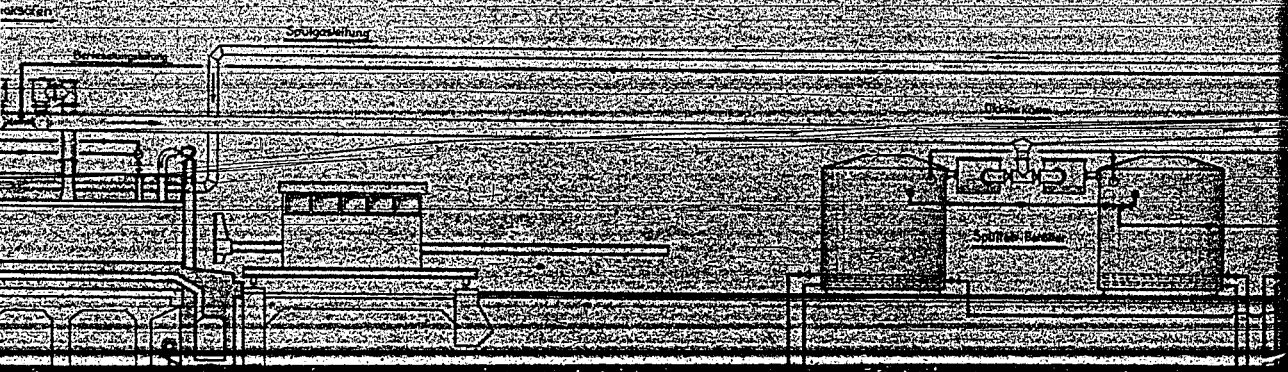

Schema einer Anlage zur Herstellung v. Elektr

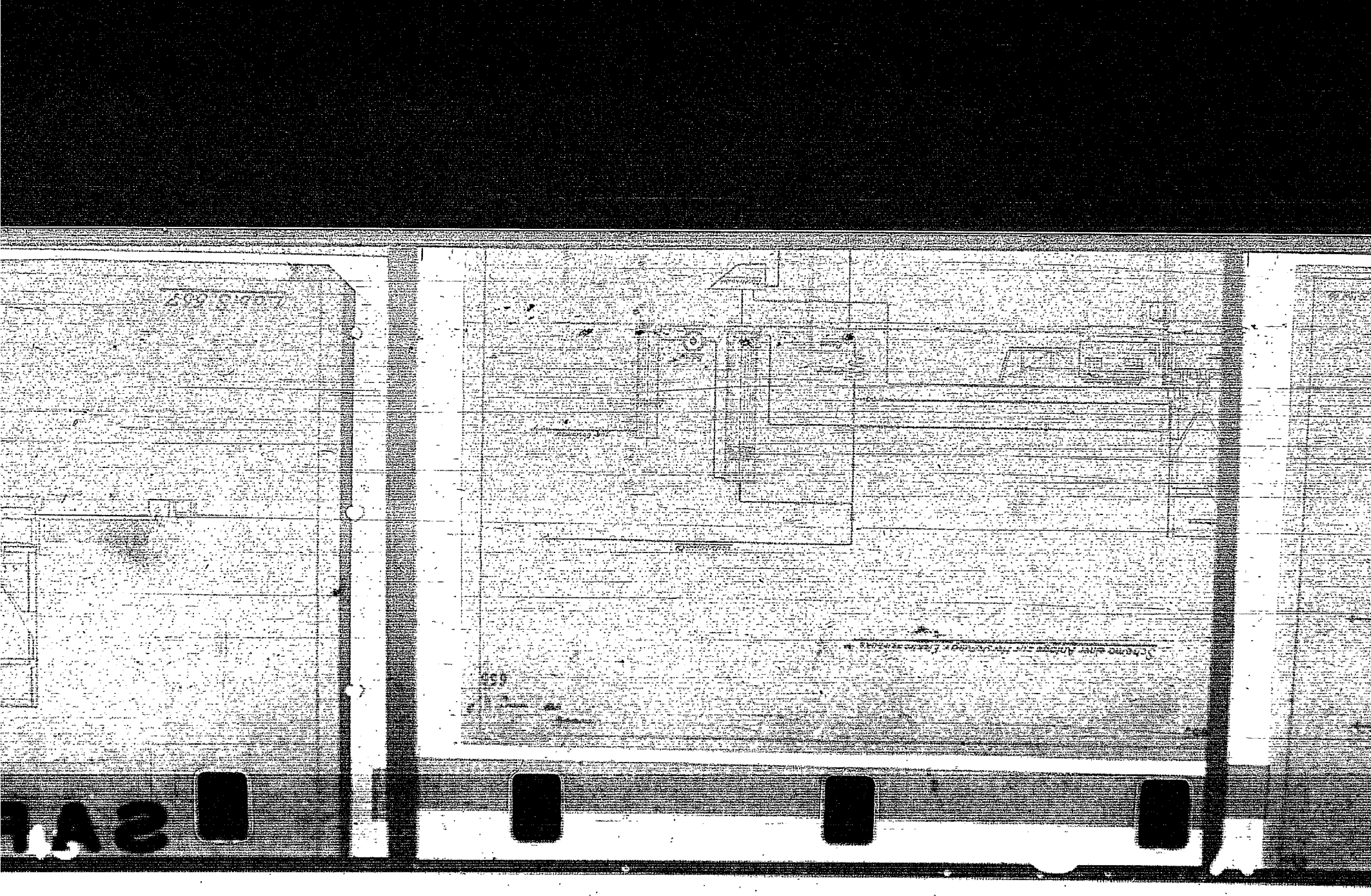
[redacted]

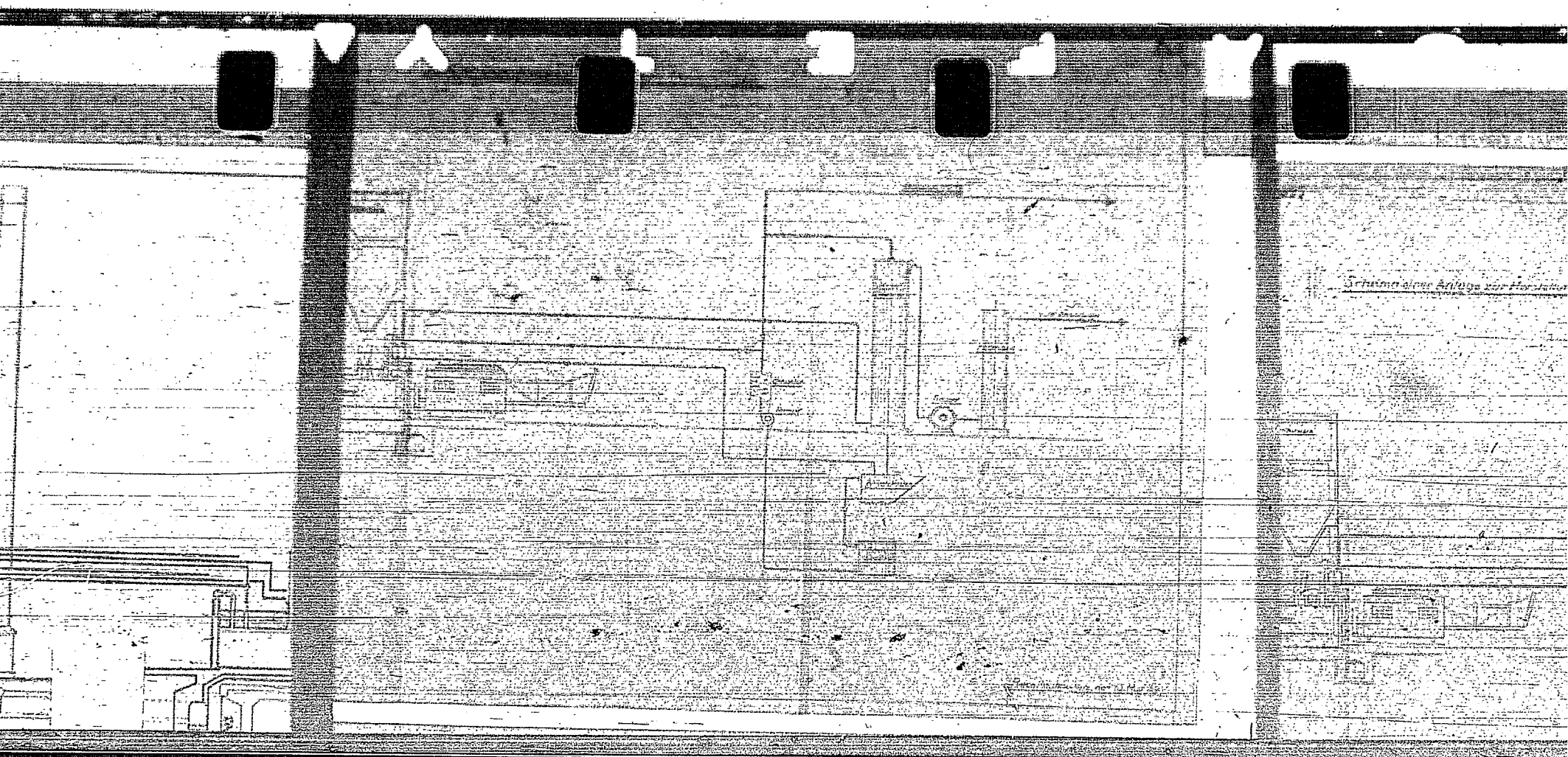
[redacted]

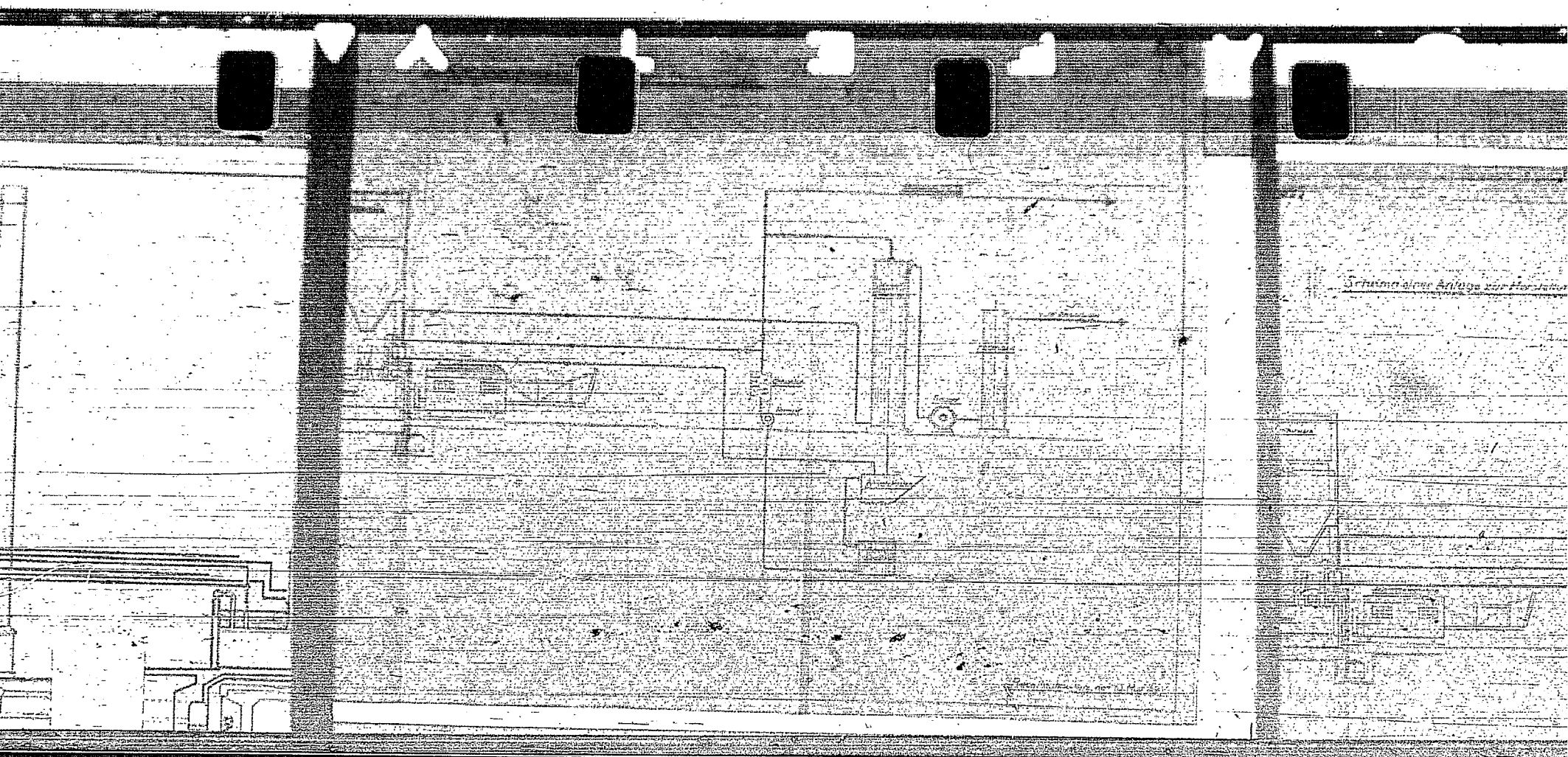
[redacted]

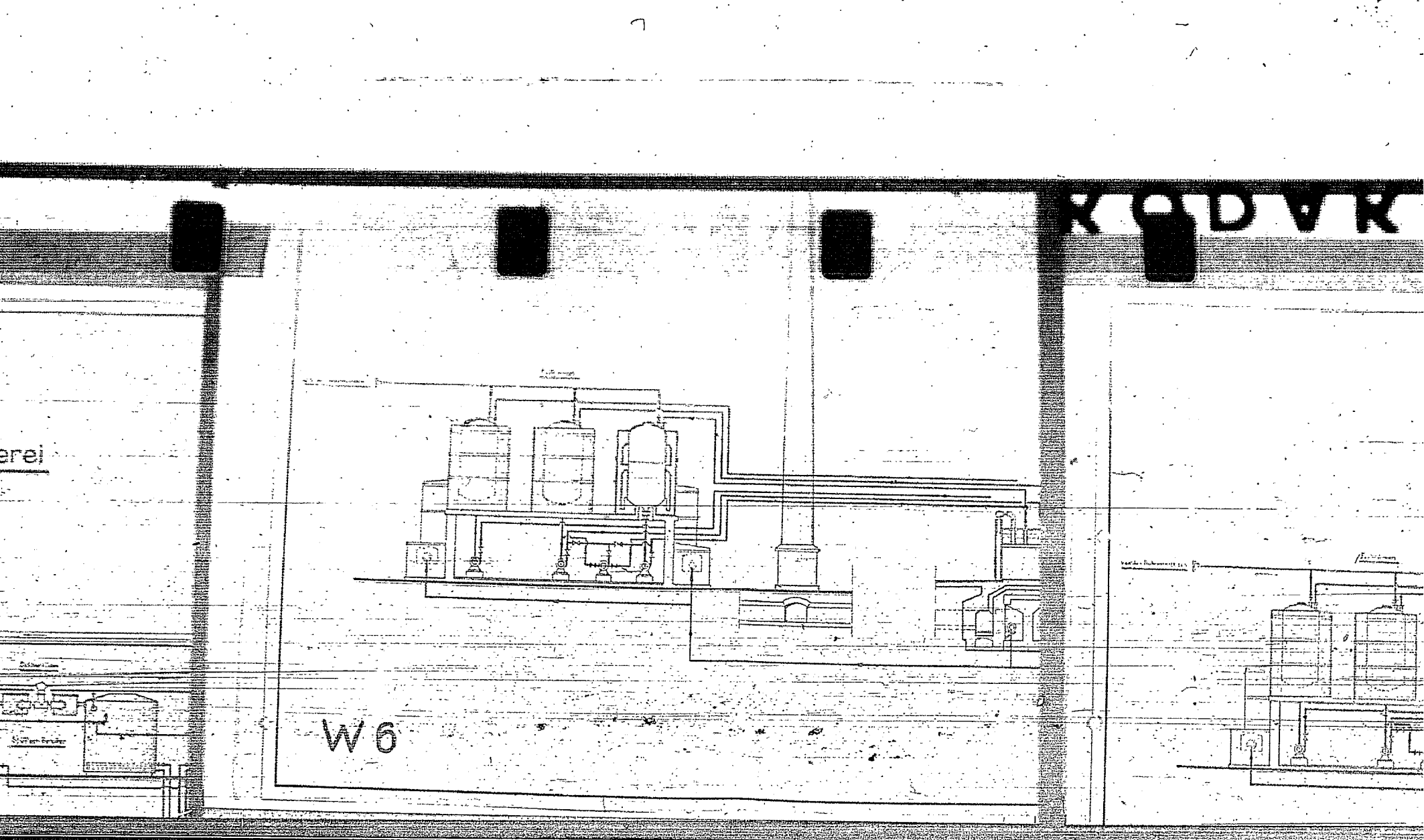
Schema einer Pechkokerei

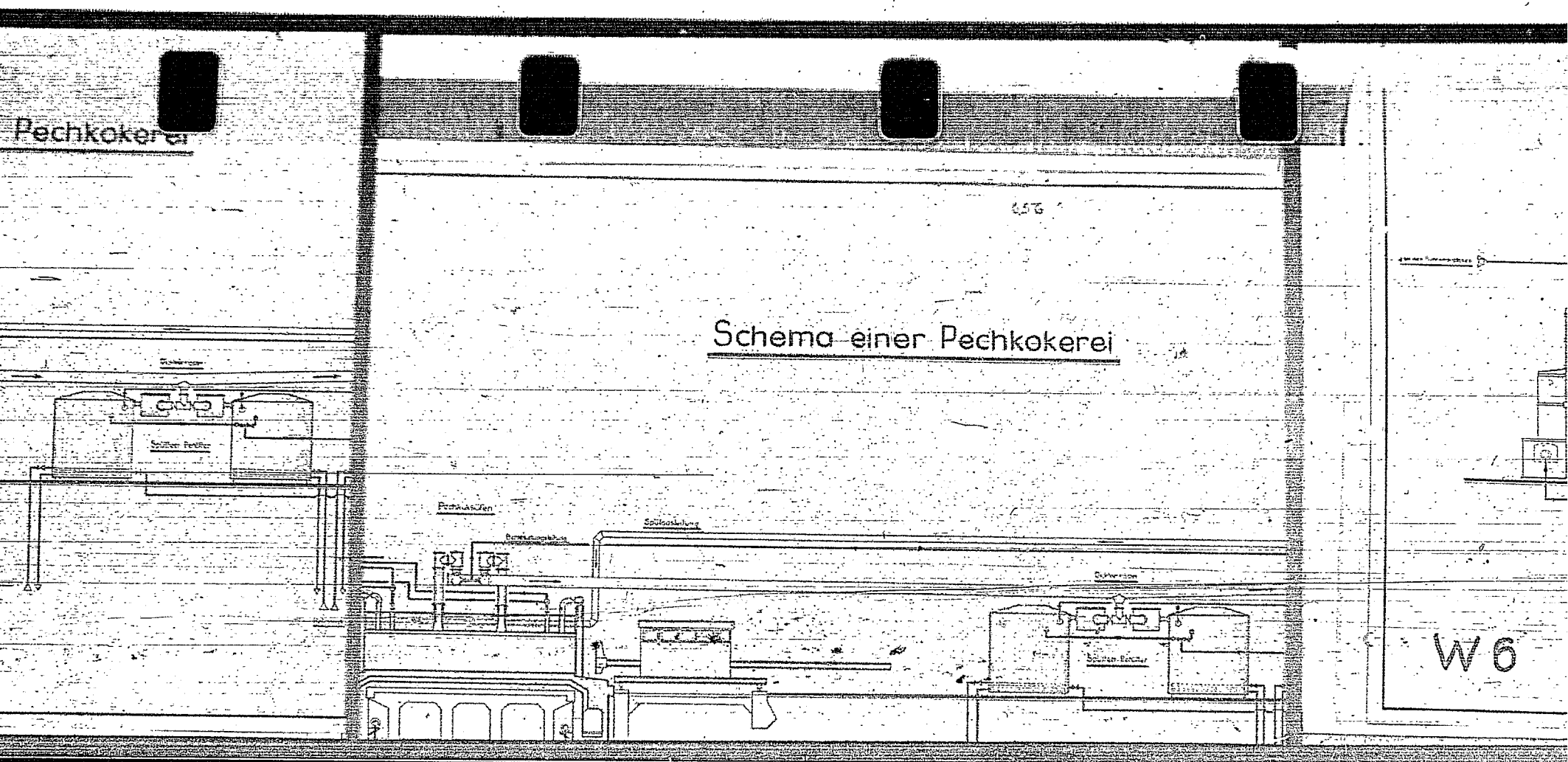


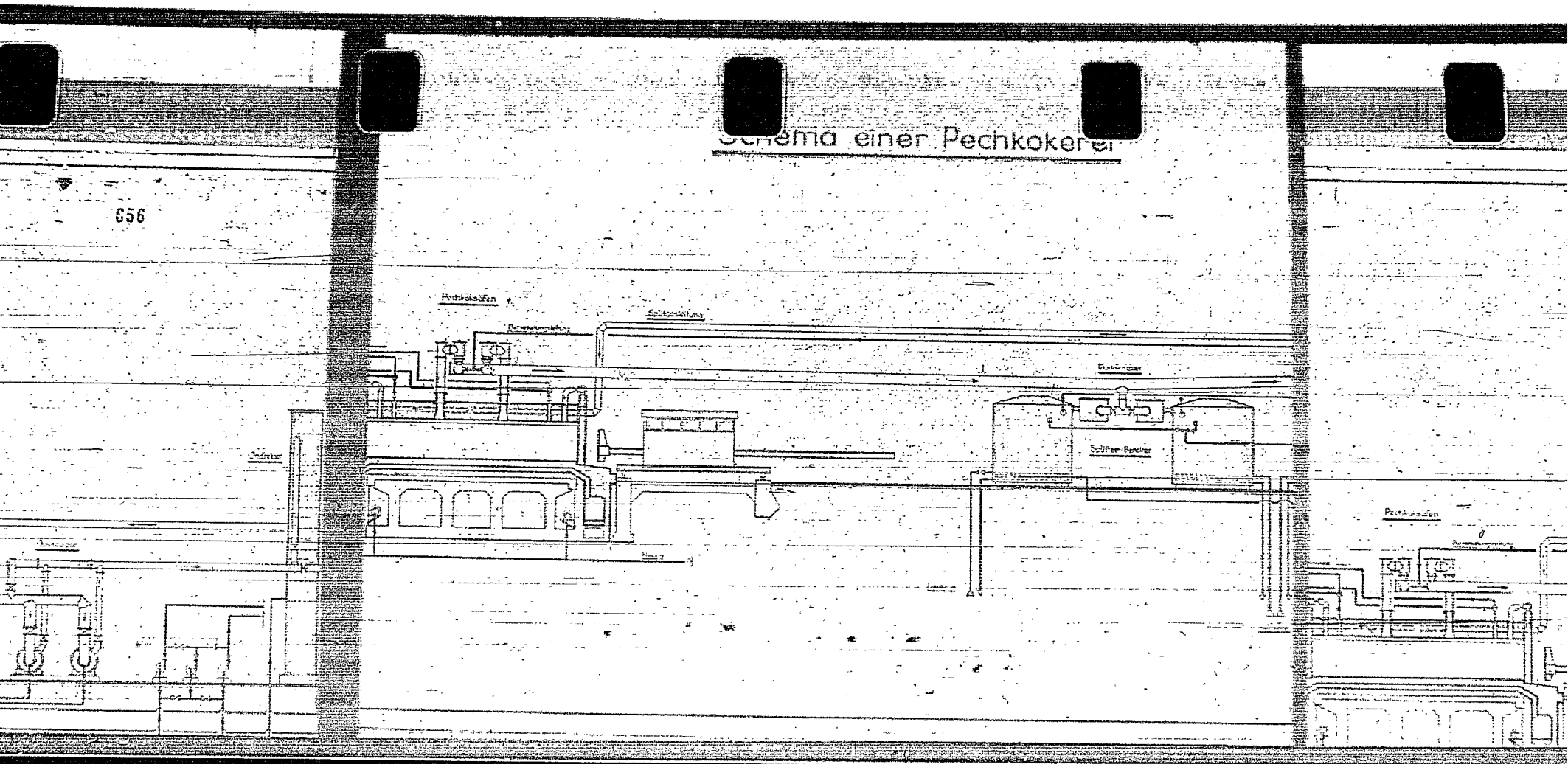


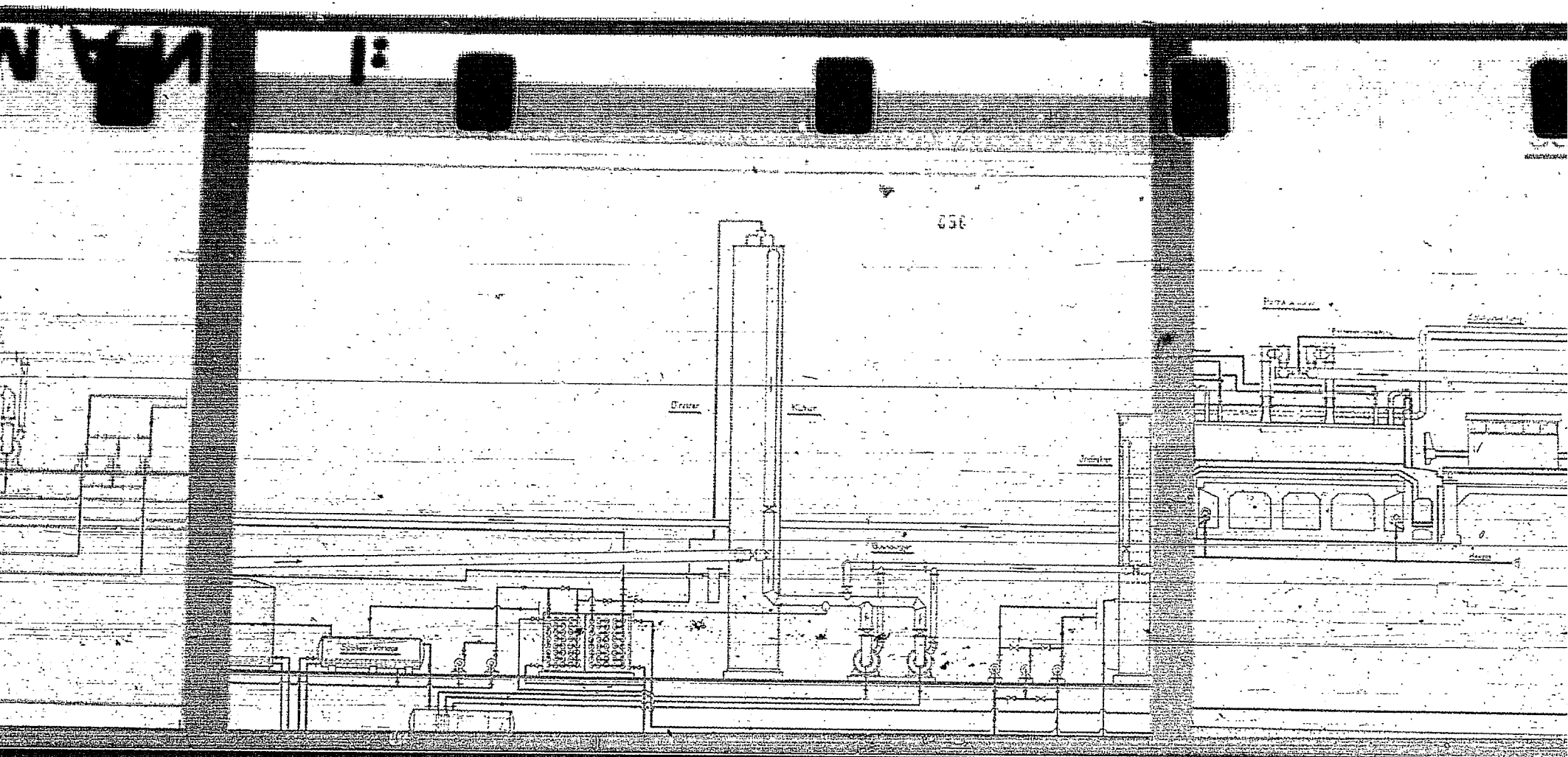





W 6


Pechkokerei
Schema einer Pechkokerei
Pechkaschen
Spülgasleitung
W 6

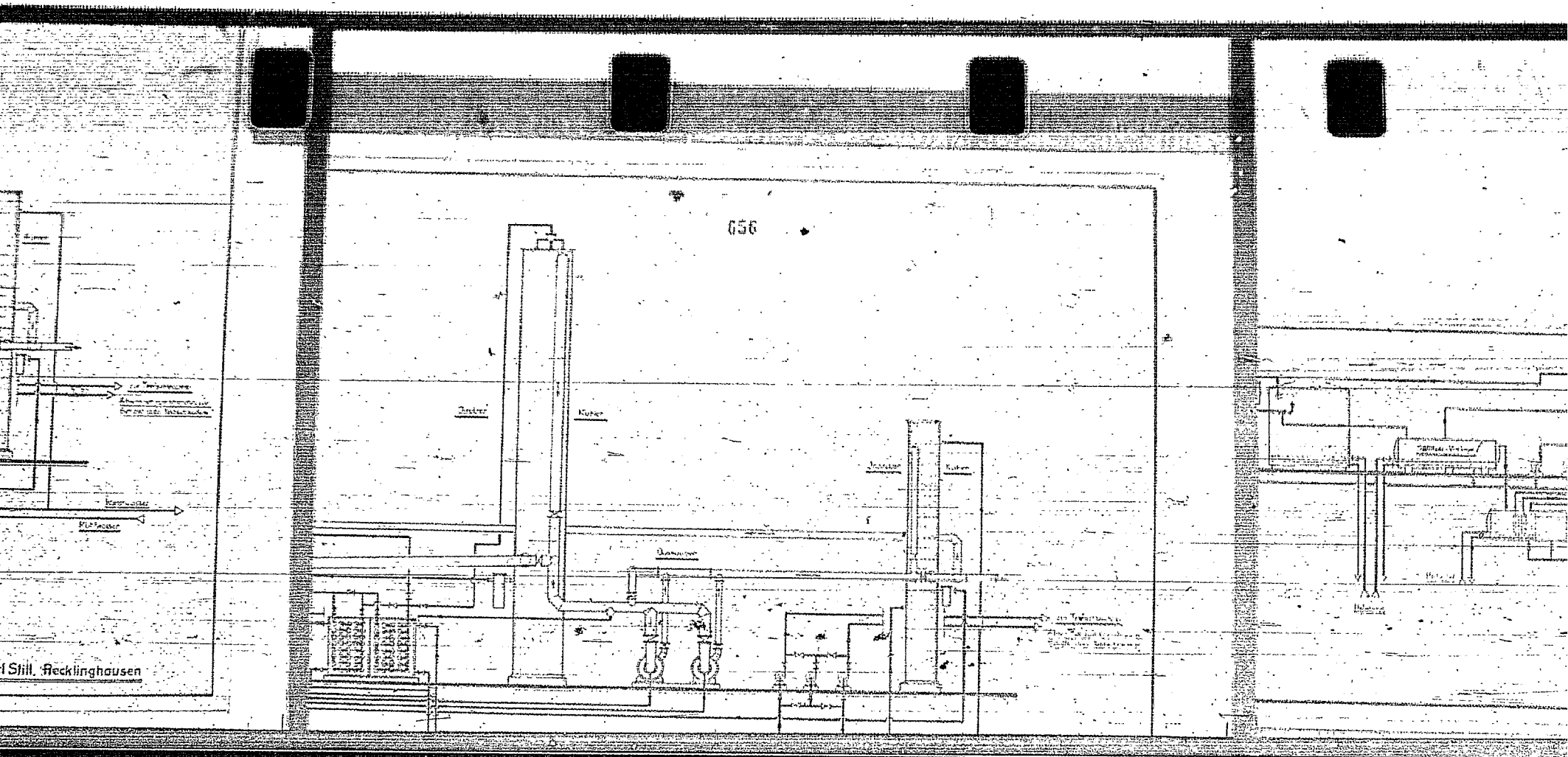

Schema einer Pechkokerei
656



[redacted]

EAST WING

[redacted]


056
Still, Recklinghausen

Carl Still, Recklinghausen

TITLE PAGE

3. Beschreibung einer Anlage zur Zerlegung von 8 t/h eines Hydrierabschlamms für die Hydrierwerke Pölitz.

Description of a plant for processing 8 tons per hour of a hydrogenation residue for the Pölitz Hydrogenation Works.

Frame Nos. 657 - 658

Dr.S/Lz. Recklinghausen, 16.Oktober 1945.

Beschreibung

einer Anlage zur Zerlegung von 8 t/h eines Hydrierabschlamms für die Hydrierwerke Zeitz. -Siehe Schemazeichnung Lab.S. 916.-

Bei dem Ausgangsprodukt handelt es sich um einen sogenannten Hydrierabschlamm, der zu ca. 80 % aus Öl- und Pechanteilen und zu 20 % aus pulvrigen Asche- und Katalysator-Bestandteilen besteht.

Die Destillation des Ausgangsproduktes erfolgt unter Vakuum. Das Ausgangsprodukt wird von einer Pumpe aufgenommen und durch verschiedene Wärmeaustauscher, in denen es durch die Bodenprodukte der Vakuumfraktionierkolonne vorgewärmt wird, über einen Röhrenofen üblicher Bauart in die Vakuumsumpfkolonne eingeführt. Am Boden dieser Sumpfkolonne wird der über ca. 450° (bezogen auf 760 mm Hg) siedende Rückstand unter Benutzung eines Höhenstandreglers abgepumpt und zu einer Verbrauchsstelle der Hydrieranlage gedrückt. Am Kopf der Sumpfkolonne treten die Öldämpfe aus und strömen in eine bei ca. 50 mm Hg betriebene Vakuumfraktionierkolonne über, in der sie in 2 Fraktionen mit den Siedebereichen bis ca. 350° und 350 - 450° (bezogen auf 760 mm Hg) aufgeteilt werden. Vom Fuss der Vakuumfraktionierkolonne wird ein Teil der Mittelfraktion als Rückfluss auf die Vakuumsumpfkolonne zurückgepumpt, während die Produktion von derselben Pumpe durch Wärmeaustauscher und Kühler zu einem vorhandenen Tank der Gesamtanlage gefördert wird. Am Kopf der Vakuumfraktionierkolonne treten die bis ca. 350° siedenden Öle aus und strömen über 2 Ölkühler und einen Wasserkühler zu einer Vorlage, an die die Vakuumeinrichtungen angeschlossen sind. Von dieser Vorlage aus wird ein Teil des Kopfproduktes als Rückfluss auf den Kopf der Vakuumfraktionierkolonne zurückgepumpt, während die laufende Produktion von derselben Pumpe über einen Schlusskühler zu einem vorhandenen Tank der Anlage gedrückt wird. Temperaturregler für den Kopf der beiden Kolonnen sowie Höhenstandsregler für das Bodenprodukt der Vakuumfraktionierkolonne und für das in der erwähnten Vorlage sich sammelnde Kopfprodukt der Fraktionierkolonne sind vorgesehen. Die Vakuumeinrichtungen sind in Stande, ein absolutes Vakuum von 50 mm Hg aufrecht zu erhalten.

Um Verstopfungen durch die festen Anteile des Hydrierschlammes zu vermeiden, sind die Fraktionierkolonnen nicht mit den

b.w.

65 P 19

üblichen Glockenböden, sondern mit gegeneinander versetzten, gelochten Siebböden versehen, wie es in dem beiliegenden Schema Lab.S.916 angedeutet ist.

gen angeschlossen sind. Von dieser Vorlage aus wird ein Teil des Kopfproduktes als Rückfluss auf den Kopf der Vakuumfraktionierkolonne zurückgepumpt, während die laufende Produktion von derselben Pumpe über einen Schlusskühler zu einem vorhandenen Tank der Anlage gedrückt wird. Temperaturregler für den Kopf der beiden Kolonnen sowie Höhenstandsregler für das Bodenprodukt der Vakuumfraktionierkolonne und für das in der erwähnten Vorlage sich sammelnde Kopfprodukt der Fraktionierkolonne sind vorgesehen. Die Vakuumeinrichtungen sind im Stande, ein absolutes Vakuum von 50 mm Hg aufrecht zu erhalten.

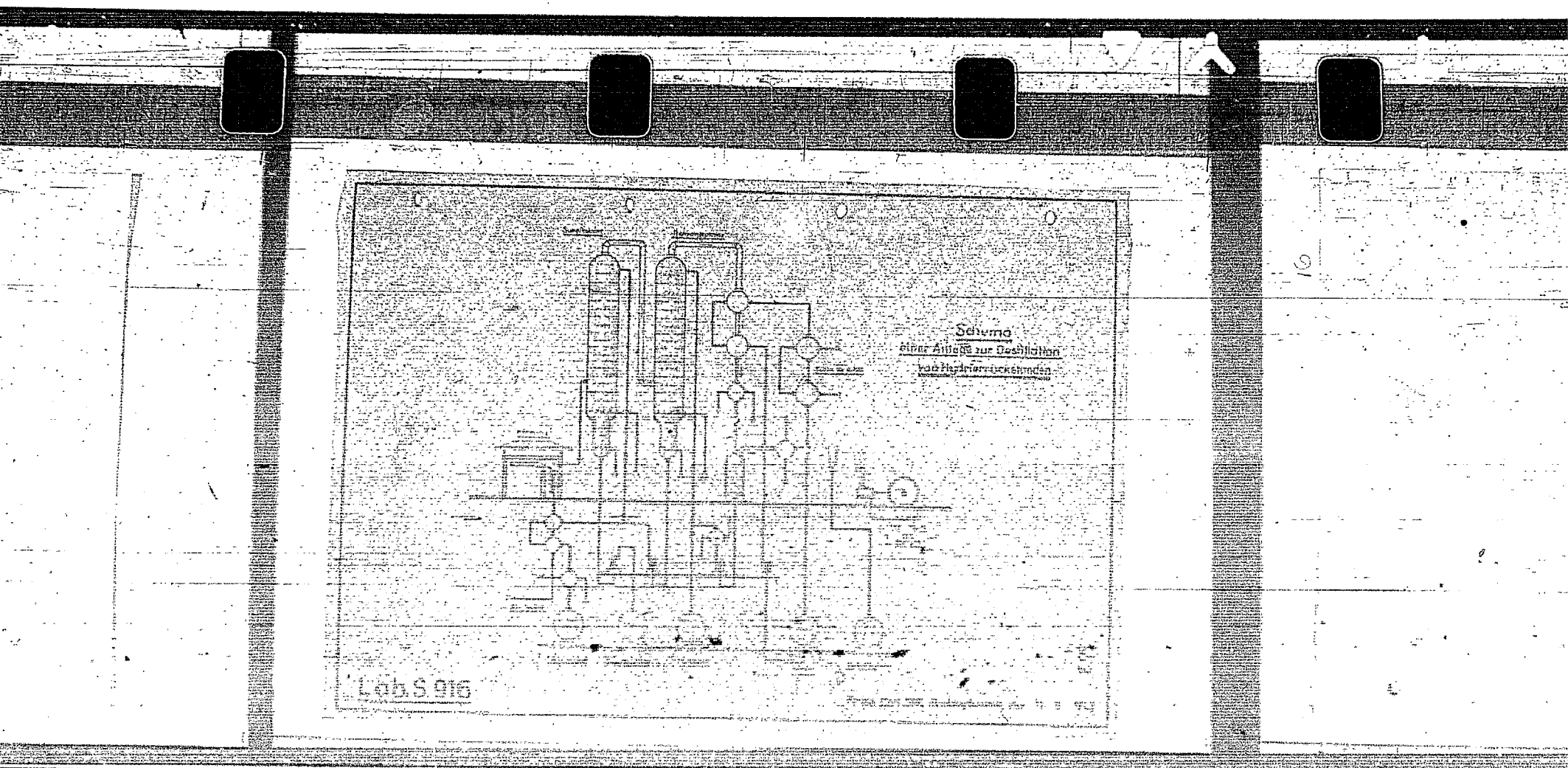
Um Verstopfungen durch die festen Anteile des Hydrierschlammes zu vermeiden, sind die Fraktionierkolonnen nicht mit den

b.w.

157-19

üblichen Glockenböden, sondern mit gegeneinander versetzten, gelochten Siebböden versehen, wie es in dem beiliegenden Schema Lab.S.916 angedeutet ist.

Ohne Genehmigung des Reichsministers für Bewaffnung und Munition darf dieses Dokument weder vervielfältigt noch veräußert werden.


Schema
einer Anlage zur Destillation
von Hydrierrückständen
Lab.S 916

TITLE PAGE

VII. 1. Document received from Dr. Lameck, Essen, Germany, concerning: The treatment of tars made by low temperature according to the process of BIK-Guldenwerke Chemische Fabrik A.G., Berlin-Oranienburg.

Frame Nos. 658 - 662

Treatment of tars made by low temperature carbonization in the process of Ges.f.Kohlentechnik m.b.H., Dortmund-Eving, Branch Oranienburg

The treatment of tars made by low temperature according to the process of Ges.f.Kohlentechnik was developed at the research laboratory at Oranienburg by the chief chemist Dr. Pier[illegible] as it concerns the mode of procedure. The installation was developed by the firm of Heinrich Koppers A.G., Essen, Bronchorst-Greiffenhagen Maschinenfabrik A.G., Berlin, Brabag, Berlin, Fröhlich & Klüpfel, Berlin, Lurgi Apparatebau-Gesellschaft m.b.H., Berlin, Didier-Werke A.G., Berlin, Uhde G.m.b.H., Dortmund, Krupp Grusonwerk A.G., Magdeburg-Buckau, Ludwig Stinnes, Mülheim-Ruhr, Thyssen'sche Gasgesellschaft m.b.H., Mülheim-Ruhr, Wintershall A.G., Berlin, Zeche Hannover, Bochum, Zeche Hansa, Dortmund-Hörde, Zeche Ver. Constantin der Große, Bochum, Zeche Victor, Castrop-Rauxel, Zeche Viktoria Mathias, Essen-Kray, Zeche Zollverein, Essen-Katernberg, Zeche Zollern II/IV, Dortmund-Bövinghausen, Zeche Zollern II/IV, Dortmund-Bövinghausen, Zeche Zollern II/IV, Dortmund-Bövinghausen

1) Treatment by distillation.

When distilling a qualit[illegible] of distillate amounts about 6[illegible] to 35 to 50 per cent. The lower [illegible] distillate are lying between [illegible] of benzine (enter-mole about 60) [illegible]. The pitch may be used as [illegible] of coal in the non-[illegible] for hydrogenation or for the [illegible]. The distillates in treated [illegible] these phenols including their [illegible] by the NaOH-solution for [illegible] and lacquers. The [illegible] use in also running diesel [illegible] alcohol it is possible to [illegible] inflammable ([illegible]

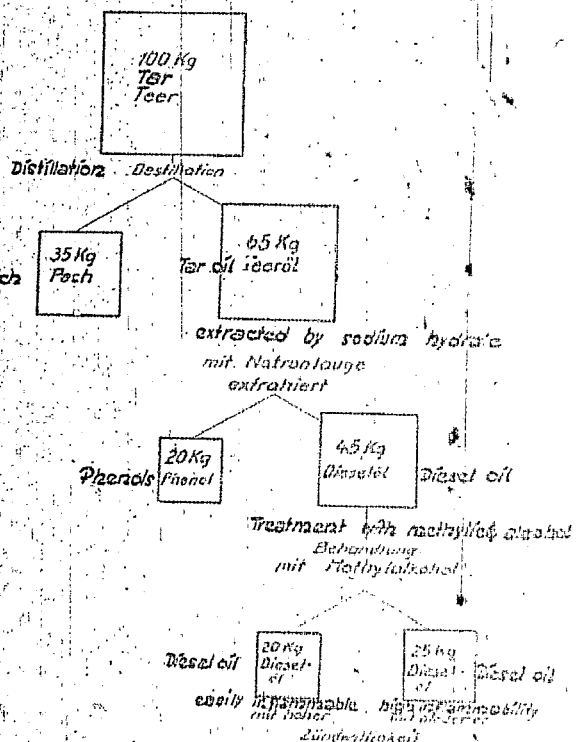
of a high inflammability ([illegible]
The properties of diesel oils are favourably [illegible] qualities of coke to be treated, the qualities [illegible] the conditions of carbonization, i.e. [illegible] process of carbonization. It has been [illegible] qualified tars were obtained by blending [illegible]

2) Process of working.

As there is no difference between the [illegible] and sodium hydrate it is necessary to [illegible]. Then it is possible to extract the phenols by [illegible] distilling the dilution about the remaining [illegible] used as qualities heating oil or as [illegible]. Otherwise the neutral oil may be divided into [illegible] oil ([illegible]) by distillation. It [illegible] further possible to divide this oil into a [illegible] inflammable and another portion of a high [illegible] treatment with methylic phenol.
The working diagrams enclosed [illegible]

Treatment by distillation
Destillationsverfahren

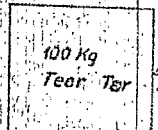
Treatment by distillation
Destillationsverfahren



Verarbeitung v. Steinkohlen-Schwelteer
nach dem Verfahren d. Byk-Gulden –
werke Chemische Fabrik AG

Brennstoff Technik GmbH.

Process of washing
Waschverfahren



Treatment with methylic alcohol
Behandlung mit Methylalkohol

Diesel oil — 20 Kg Diesel-oil — easily inflammable — 25 Kg Diesel oil — Diesel oil with higher inflammability mit höherer Zündwilligkeit

Verarbeitung v. Steinkohlen-Schwelteer nach dem Verfahren d. Byk-Gulden werke Chemische Fabrik A.G.

Brennstoff Technik GmbH.

Process of washing
Waschverfahren

100 Kg Teer Tar

extracted by sodium hydrate
mit Natronlauge extrahiert

Pitch — 11,8 Kg Pech — Phenols — 22,2 Kg Phenol

8,4 Kg Neutralöl — neutral oil

Diesel oil by Distillation

11,5 Kg Pech — Pitch

Total Pitch — 25,7 Kg ges. Pech

Treatment with methylic alcohol
Behandlung mit Methylalkohol

Diesel oil — 23,5 Kg Diesel — easily inflammable — mit höherer Zündwilligkeit

Verarbeitung v. Steinkohlen-Schwelteer nach dem Verfahren d. Byk-Gulden – werke Chemische Fabrik A.G.

Brennstoff Technik GmbH.

...ers mode

Total Pitch ges. Pech

Diesel oil Gasöl

easily inflammable mit hoher Zündwilligkeit

Verarbeitung v. Steinkohlen-Schwelteer nach dem Verfahren d. Byk-Gulden-werke Chemische Fabrik A.G.

Brennstoff Technik GmbH

Total yield of pitch by treatment of tars made by low temperature and coking

Gesamt-Pechanfall b.d. Aufarbeitung v. Steinkohlen-Schwel u. Kokereiteeren

TITLE PAGE

VIII. Documents from Gesellschaft für Teerverwertung, Duisberg, Meiderich.

1. Beiträge zur Kenntnis des Steinkohlenschwelteröls von Dr. O. Kruber. Sonderdruck aus "Oel und Kohle vereinigt mit Petroleum", Heft 45, Seite 770 (1939).
   Contributions to the knowledge of tar oils produced by low temperature carbonization of bituminous coal by Dr. O. Kruber. Special print from "Oel und Kohle vereinigt mit Petroleum", volume 45, page 770 (1939).

   Frame Nos. 663 - 667

Beiträge zur Kenntnis des Steinkohlenschwelteeröls

Von Dr. O. Kruber

(Wissenschaftl. Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich)

Die Erforschung des Steinkohlenschwelteers, die im Weltkriege und in den folgenden Jahren lebhaft eingesetzt hatte, hat nach der Stillegung der letzten „Urteer"-Erzeugungsanlagen vor etwa 15 Jahren naturgemäß ebenfalls auf. Eine ganze Anzahl grundlegender Arbeiten hatte bis dahin wenigstens für technische Belange genügend Aufklärung über die Beschaffenheit und die Zusammensetzung des Schwelteers und seiner verschiedenen Fraktionen erbracht. Gegenwärtig steht der Steinkohlenschwelteer wieder im Mittelpunkte des Interesses. Daher dürfte die Mitteilung einiger, wenn auch größtenteils schon weiter zurückliegender Forschungsergebnisse dieses Gebietes angebracht sein, um so mehr, als durch sie angedeutet wird, daß bei der Verschwelung der Steinkohle auch Stoffe entstehen und erhalten bleiben, welche bei der gewöhnlichen Hochtemperaturverkokung weitgehend oder ganz umgewandelt werden. Für den Hauptteil der vorliegenden Untersuchungen wurde eine mit verdünnter Lauge und Säure neutral gewaschene, um etwa 240° herum siedende Schwelteeröl-Fraktion*) ausgewählt, und zwar deswegen, weil die gleiche um 240° herum siedende neutral-Ölfraktion des Kokereiteers besonders gut bekannt und durchforscht ist. Man weiß, daß diese, die sogenannte Methylnaphthalin-Fraktion des Kokereiteers, beim Anwaschen mit etwa 10 bis 15% konzentrierter Schwefelsäure 10 bis 12% verharzende Stoffe (Indol, homologe Thionaphthene usw.) verliert, welche entweder sehr leicht Sulfonsäuren bilden oder nach der Bedestillation des gewaschenen Öls als Harz im Rückstand bleiben. Außerdem enthält diese Fraktion noch 1 bis 2% schwefelsäurefeste Kohlenwasserstoffe, paraffinischer Natur. Sie besteht also zu 88% aus den beiden Methylnaphthalinen. Anders die neutrale Schwelteeröl-Fraktion gleicher Siedegrenzen: Sie enthält, wie sich durch Fraktionieren leicht feststellen läßt, nur 35 bis 40% Methylnaphthaline, außerdem kommen darin noch 10 bis 15% Paraffine und Naphthene vor. Bei der Schwefelsäurebehandlung dieser Fraktion gehen aber 40 bis 50% hauptsächlich durch Verharzung verloren. Es mußte nun die Natur der verharzenden Stoffe festgestellt werden, die die Ursache des außerordentlich hohen „Waschverlustes" sind. Das neutral gewaschene Öl enthielt sehr wenig Schwefel (0,3%) und nur Spuren von Rückstoff. Wenn man dennoch verharzbare Stoffe, vielleicht vom Typus des Thionaphthens, Indols usw., in einer Menge von etwa 10% als vorhanden annahm, so blieben immer noch mindestens 30% ganz unbekannter, mit Schwefelsäure in irgendeiner Weise stark reagierender, sog. ungesättigter Stoffe übrig.

Zunächst wurde ein Weg zum Abscheiden der wahren Olefine gesucht, auf deren Vorhandensein die Entstehung höhersiedender Kondensationsprodukte bei der Schwefelsäurebehandlung hinwies. Eine der kennzeichnenden Eigenschaften der Olefine ist ihre Anlagerungsfähigkeit. Als Anlagerungsreagens kam in erster Linie rauchende Bromwasserstoffsäure in Betracht, wie schon früher im Kokereiteer, gelegentlich einer Bearbeitung der Begleiter des Benzols mit bestem Erfolge erprobt worden war**). Vorversuche zeigten, daß, wie zu erwarten war, reines Inden unter Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur völlig verharzt. Gelang es also, die im Schwelöl vermuteten Olefine Bromwasserstoffsäure anzulagern, so mußten sich die entstehenden aliphatischen Bromide auf Grund ihres höheren Siedepunktes von dem unverändert gebliebenen Ausgangsmaterial und den polymerisierten Indenen und Cumaronen durch Fraktionieren abtrennen lassen. Diese Voraussetzung wurde durch Versuche bestätigt. Eine größere Menge rein aliphatischer Bromide wurde abgetrennt. Aus den erzielten Ausbeuten [405] ließ sich schließen, daß offene Olefine etwa 10% der um 240° siedenden Schwelteeröl-Fraktion ausmachen. Durch Umsetzung der Alkylbromide, bzw. der aus ihnen hergestellten Jodide mit Cyankalium und Verseifung der entstandenen Nitrile wurden nach Reinigung über das Amid eine feste Monocarbonsäure vom Schmelzpunkt 39° erhalten. Aus den analytischen Daten der Säure und ihres Amids ist zu ersehen, daß die hier vorkommenden Olefine dem Typus des Tetra-Decens ($C_{14}H_{28}$ angehören***). Durch Überleiten der Alkylbromide über gebrannten Kalk bei 300°†) ließen sich durch Bromwasserstoffabspaltung freie Olefine zurückgewinnen. Sie entsprachen im allgemeinen Verhalten zweifellos den ursprünglich im Schwelteeröl enthalten gewesenen, wenn auch Verschiebungen der Doppelbindung beim Abspalten von Bromwasserstoff eingetreten sein konnten. Das Verhalten dieser so gewonnenen Schwelteerolefine, gegenüber konzentrierter Schwefelsäure ist ebenso wenig ausgeprägt „ungesättigt" wie gegenüber Permanganat und Brom.

Die sonst ermittelte Menge von rund 10% an wahren Olefinen in der Schwelteeröl-Fraktion ergab auch unter Annahme eines geringen höheren Prozentgehalts an homologen Indenen, Thionaphthenen, Indol usw., noch lange keine ausreichende Erklärung für den großen Materialschwund und die beträchtliche Entstehung höher molekularer Stoffe bei der Schwefelsäurebehandlung des neutralen Öles. Eine Elementaranalyse desselben gab seinen hohen, 3,6% betragenden Gehalt an Sauerstoff zu erkennen, was bei dem hier in Betracht kommenden Molekulargewicht bindestens 20% an sauerstoffhaltigen Körpern bedeutete. Wenn es nun bei der weiteren Bearbeitung dieser schwefelsäureempfindlichen Stoffe auch wieder nicht gelang, einheitliche und chemisch nach jeder Richtung hin kennzeichnete Körper zu ermitteln und rein darzustellen, so konnte doch sichere Auskunft über die Natur und die Beschaffenheit dieser Stoffe gegeben werden. Folgende Körperklassen wurden festgestellt:

1. homologe Cumarone,
2. homologe Indene und homologe Cumarone,
3. sehr schwach saure, mit verdünnter Lauge in Ölverdünnung nicht mehr reagierende homologe Phenole,
4. cyclisch gebaute sekundäre Alkohole mit einer Doppelbindung von der Formel $C_nH_{2n-3}O$.

Diese Stoffe, von denen nur die letztgenannten, die cyclischen Alkohole und die homologen Indene und Cumarone die Bezeichnung „ungesättigt" (in praktischer Hinsicht, aber auch noch nicht mit Einschränkung) verdienen, dürften wohl zusammen mit den schon erwähnten Olefinen den hohen Waschverlust der Schwelteeröl-Fraktion bedingen. Die hydroxylhaltigen Körper kommen in einer Menge von etwa 10%, die Cumarone, Indene und Cumarone zusammen in etwa doppelt so großer Menge in der untersuchten Fraktion vor. Die Cumarone wurden durch Sulfurierung der Fraktion mit 90%iger Schwefelsäure und nachfolgende vorsichtige Spaltung des erhaltenen Sulfonsäuregemisches abgetrennt. Die dabei noch reichlich mit übergegangenen Methylnaphthaline wurden durch Pikrierung entfernt. Durch Dehydrierung mit Schwefel, oder besser im verjüngten Eisenrohr†) bei 630 bis 650° wurden aus dem keine Pikrate mehr bildenden Spaltprodukt Stoffe gewonnen, die sich ihrem ganzen Verhalten (mit konzentrierter Schwefelsäure, schnelle Verharzung sowie Pikratbildung) sowie den analytischen Daten nach als homologe Cumarone zu erkennen gaben. Wie die Hydrindene in den tiefersiedenden Fraktionen*), kommen also auch die Cumarone im Schwelteeröl vor.

Der Nachweis der hydroxylhaltigen Körper sowie der homologen Indene und Cumarone gelang durch Behandlung des neutralen Schwelteeröls mit Natrium. Schmilzt der verhältnismäßig tiefen Temperatur von 150 bis 160° (gute Öle) bei gutem Rühren recht viel Natrium auf. Das Gemisch der entstandenen Natriumverbindungen (von Indenen, Cumaronen, dann Phenolate und Alkoholate) wurde durch Vakuumdestillation vom Unangegriffenen befreit und dann in Eiswasser eingetragen. Das hierbei ausgeschiedene Öl wurde mit Wasserdampf über-

*) Aus im Drehtrommelbetrieb der Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G. bzw. des Steinkohlenbergwerkes Graf Bismarck erzeugtem Schwelteer herausimmend.

**) *O. Kruber*, Brennstoff-Chem. 13, 187 (1932).

***) Dieser Teil der Arbeit wurde schon im Jahre 1925 ausgeführt, später (Brennstoff-Chem. 7, 3 (1927)) wandte *A. Klein* dasselbe Verfahren zum Nachweis von Olefinen im Schwelteerbenzin an. *H. Weidkorber* wies ebenfalls später (Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2111 (1928)) auf anderem Wege das Undecylen $C_{11}H_{22}$ im Schwelteeröl nach.

†) *T. M. Morgan*, Liebigs Ann. Chem. 175, 177, 307.

††) *F. Fischer, Schrader* und *Zerbe*, Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 6, 129 (1923).

*) *O. Kruber*, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1003 (1924).

getrieben. Nach Destillation wurden die dann angereicherten Hydroxylkörper in Benzoate umgewandelt. Nach Verseifen der Benzoate wurden, soweit es sich durchführen ließ, durch öfteres Ausziehen mit verdünnter Lauge die Phenole von den Alkoholen getrennt. Auf genauere Kennzeichnung der Phenole wurde verzichtet. Sie wurden nur durch Abbau zu Carbolsäure und Kresolen gekennzeichnet.

Wie schon wiederholt hervorgehoben, war das bearbeitete Schwelteeröl neutral gewaschen, d. h. auch mit verdünnter Lauge behandelt worden. Die hier vorliegenden Phenole besitzen aber so außerordentlich schwachsaure Eigenschaften, daß sie bei der Laugewäsche im Öl verbleiben[1]).

Die nach Ausziehen der Phenole angereicherten Alkohole wurden in Phthalestersäuren übergeführt und so gereinigt. Da sich die Estersäuren erst beim Erwärmen der unverdünnten Alkohole mit Phthalsäureanhydrid auf 140° und darüber bildeten, dürften sekundäre Alkohole vorliegen, die ihrem sperrischen Gewicht ($D^{20}_{4} \approx 0{,}9078$) nach wahrscheinlich cyclisch gebaut sind. Nach Analyse und Brechungsindex kommt ihnen die Bruttoformel $C_{11}H_{20}O$ zu. Nach Abtrennen von den phenolischen Begleitern stellen sie ein blumig duftendes Öl dar. Auf die Vorhandensein einer Doppelbindung weist auch das Verhalten der Alkohole gegen Permanganat und Schwefelsäure hin.

Homologe Indene wurden aus dem nicht mit Benzoylchlorid reagierenden Anteil des auf den Natriumverbindungen erhaltenen Öles durch Kondensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat zu Benzylidenindenen nachgewiesen. Sie gaben sich auch, unverdünnt, durch ihre starke Verharzbarkeit mit Schwefelsäure zu erkennen. Nach dem Verfahren des D. R. P.[2]) könnten sie auch durch Verschmelzen mit Kalk aus dem um 240° siedenden Neutralöl direkt angereichert und abgeschieden werden. Auch homologe Cumarone sind in demjenigen bereits einen Anteil des aus den Natriumverbindungen abgeblasenen Wasserdampfdestillates enthalten. Sie müssen also ebenfalls, analog zum Thionaphthen, durch Natrium ersetzbare Wasserstoffatome besitzen. Nachgewiesen wurden sie, was für diese Körperklasse zunächst sehr überraschend war, durch Sulfurieren, Aussalzen der Sulfonsäuren und Spalten der gereinigten sulfonsauren Salze mit Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf[3]).

Zahlentafel 7 gibt eine selbstverständlich nur nach Schätzung ungefähre richtige Zusammenstellung von Vergleichszahlen über die Beschaffenheit der um 240° siedenden Fraktionen des Steinkohlenschwel- und des Kokereiteers:

Zahlentafel 7.

Fraktion des	Methyl-naphthalin	Indol und Thionaphthen	Indene und Cumarone
Schwelteers um 240°	35 bis 40%	—	10 bis 15%
Kokereiteers um 240°	86 bis 90%	8 bis 10%	—

Es braucht nicht erst hervorgehoben zu werden, daß in dieser Übersicht in der Schwelteerfraktion noch eine ganze Reihe weiterer unbekannter Stoffe fehlen, z. B. die auch hier sicher vorkommenden Hydrindene[4]). Aber auch in ihrer einseitigen Unvollständigkeit läßt die Übersicht schon die großen Unterschiede zwischen dem Kokereiteeröl und dem Schwelteeröl, vor allem den Reichtum des Schwelteeröles an gegen Überhitzung unbeständigen Stoffen erkennen.

Die neuzeitlichen Schwelteeranlagen vermeiden noch besser als die früher angewendete Drehtrommel jede Überhitzung des Teeres. Es ist deshalb nicht daran zu zweifeln, daß auch die jetzt erzeugten Steinkohlenschwelteeröle ähnlich zusammengesetzt sein werden.

Auch das Gebiet der rein aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde in der vorliegenden Untersuchung kurz gestreift. In Ergänzung seiner weiter zurückliegenden Arbeit[5]) wurde in einer etwas tiefer (um 200°) siedenden Fraktion das 1,4-Dimethyl-2-isopropylbenzol nachgewiesen, ferner in der von 250° bis 255° siedenden Schwelteerölfraktion Diphenyl und 2,6-Dimethylnaphthalin.

Beschreibung der Versuche.

1. Olefine.

Zu den Versuchen wurde mit verdünnter Lauge und Säure von sauren und basischen Anteilen befreites Schwelteeröl verwendet. Jede Vorwäsche mit stärkerer Schwefelsäure wurde wegen der hierbei unvermeidbaren Verluste an Olefinen unterlassen.

1. Herstellung der Alkylbromide.

6 Bombenröhren mit je 40 cm³ einer neutralen Schwelteerölfraktion (Siedegrenzen: 219° bis 243°, 90%, spez. Gew. 0,935 bei 15°) und je 60 cm³ rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,78) wurden im Bombenofen 10 h lang auf 140 bis 145° erhitzt. Nach Erkalten wurde ein dunkel gefärbte Bromwasserstoffsäure, deren spez. Gew. auf 1,73 gesunken war, im Scheidetrichter abgetrennt, das überstehende Öl mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf bei vermindertem Druck mit kurzer Kolonne fraktioniert. Bei weitem die Hauptmenge ging bei 115 bis 120° (12 mm) über. Nach Abtrennen einer kleinen Zwischenfraktion (bis 145°, 12 mm) wurden 24 g eines bei 165 bis 175° (12 mm) siedenden, narkotisch riechenden, bromhaltigen Öles erhalten, das Gemisch der Alkylbromide, entstanden durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an die im Schwelteer vorhandenen Olefine. $d^{20}_{4} = 1{,}0630$.

0,1588 g Substanz: 0,1088 g AgBr.

$C_{11}H_{21}Br$. Ber. Br 28,98%. Gef. Br 29,87.

Als Rückstand der Destillation der Bromide wurden 20 g einer noch Erkalten harten, cumaronharzähnlichen Masse erhalten. Die Ausbeute an Bromiden, die bei den geschilderten Versuchen rund 9% betrug, sank auf 5 bis 6%, als bei späteren Versuchen, um größere Mengen Öl verarbeiten zu können, die Anlagerung von Bromwasserstoffsäure im Wasserbade in Meßflaschen von $\frac{1}{2}$ l Inhalt vorgenommen wurde. Durch längeres Erhitzen (20 bis 26 h) ließ sich die Ausbeute nicht vergrößern, wohl aber durch nochmalige Behandlung mit frischer Säure. Nach der Erfahrung einer großen Zahl von Versuchen, bei denen die 1l Bromanlagerung mit demselben Öl auch 2- bis 3mal wiederholt wurde, darf geschlossen werden, daß die Olefine etwa 10% der um 240° siedenden Öl fraktion ausmachen.

Es wurden mehrere 100 g der aliphatischen Bromide hergestellt, welche durch wiederholte Destillation bei vermindertem Druck in sehr eng siedende Fraktionen zerlegt wurden. Durch Ersatz des Bromatoms durch den Malonsäurerest oder durch Herstellen von Carbonsäuren nach *Grignard* gelang es nur schwer, kristallisierende Körper zu erhalten. Die zubereiteten Malonsäuren waren zähe Öle, welche erst nach langem Stehen eine geringfügige Ausscheidung leicht schmelzender Kristalle zeigten. Nach *Grignard* werden Carbonsäuren nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten. Als bildeten ebenfalls zähflüssige Öle, welche gegen 195° (13 mm) siedeten. Überdies trat bei der Grignardierung in sehr erheblichem Maße Kondensation ein, was bei der Molekülgröße der vorliegenden Olefine ja zu erwarten war.

2. Umsetzung in die Jodide und Nitrile.

93 g Alkylbromide (Siedegrenzen 170° bis 178° bei 12 mm, spez. Gew. 1,05 bei 15°) wurden mit einer Lösung von 90 g Jodnatrium in 400 cm³ Aceton 5 h auf dem Wasserbade erwärmt. Es hatte sich alsdann reichlich Bromnatrium ausgeschieden. Die Hauptmenge des Acetons wurde hierauf abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Nach Abtrennen eines kleinen Vorlaufs gingen die Jodide als durch geringe Jodabscheidung braun gefärbtes Öl von 184° bis 186° (18 mm) über. Ausbeute 95 g; spez. Gew. 1,148 bei 15°.

Die erhaltenen 95 g Jodide wurden mit 400 cm³ Alkohol und einer Auflösung von 50 g Cyankalium in 50 cm³ Wasser versetzt und 16 h lang auf dem Wasserbade gekocht. Nach Verdünnung mit Wasser wurde das Reaktionsprodukt mit Äther

[1]) Auch im Kokereiteer wurde (in kleiner Menge) ein solches Phenol, das Durenol, aufgefunden. Vgl. *J. R. P.* 344696; *G. f. Teerverwertung m. b. H.* und *O. Kruber*; ferner: *O. Kruber* und *A. Schmitt*, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2277 (1931).

[2]) *G. f. Teerverwertung m. b. H.* und *R. Weißgerber*.

[3]) *R. Weißgerber* und *O. Kruber*, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1551 [1920].

[4]) Es sei hier darauf hingewiesen, daß auch das Cumaron selbst schon auf diesem Wege gewonnen wurde: *D. R. P.* 315546; *G. f. Teerverwertung m. b. H.* und *O. Kruber*.

[5]) *O. Kruber*, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1008 [1924].

aufgenommen und nach Trocknen im Vakuum überdestilliert. Es wurden dabei 24 g eines wahrscheinlich durch Abspaltung von Jodwasserstoff veränderten Vorlaufs abgetrennt (110 bis 170° bei 15 mm, spez. Gew. 0,835 bei 15°) und hierauf 43 g eines noch stark jodhaltigen, im wesentlichen aus Nitrilen bestehenden Hauptfraktion erhalten, welche fast ganz bei 175° (15 mm) überging. Spez. Gew. 0,88 bei 15°. Setzt man zu Stelle der Jodide die Methylamide direkt mit Cyankalium um, so sind die durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstehenden Verluste noch viel größer.

3. Verseifung der Nitrile und Bromide der Carbonsäure $C_{10}H_{17}O_2$ über die Amide.

Die Nitrile wurden mit alkoholischer Kalilauge durch 20 stündiges Kochen auf dem Wasserbade verseift. Nach Verdünnen mit Wasser wurde dann ausgeäthert und die klare Lauge mit Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschiedenen Carbonsäuren wurden mit Äther aufgenommen und nach Trocknen destilliert. Nach Abtreiben eines Vorlaufs, der bei schnellem Steigen des Thermometers von 160 bis 200° bei 15 mm abging (10 g), wurden 25 g einer Hauptfraktion erhalten, welche bei 210 bis 212° (18 mm) siedete und nach kurzem Stehen breiartig fest wurde. Durch Umlösen der abgesaugten festen Anteile aus Alkohol 6 g, schmelzend zu einer reinen Säure zu gelangen. Leichter wird die Reinigung über die Amide:

6 g des halbfesten Säurekrystalles wurden mit der 10fachen gewichtsmenge Thionylchlorid 3 h lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorides wurde der Rückstand in konzentriertem Ammoniak eingetragen. Nach Vertreiben des Ammoniaks auf dem Wasserbade wurde die nach Abkühlung feste Amid durch Absaugen und Trocknen auf Ton von allen Anteilen getrennt (3 g). Nach Umlösen aus wenig Alkohol wurden kurze, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 98° erhalten (1,5 g).

0,1367 g Substanz: 0,3758 g CO_2, 0,1373 g H_2O.
0,1337 g Substanz: 7,2 cm³ N (25°, 755 mm).

$C_{10}H_{19}ON$. Ber. C 74,63 %, H 12,56 %, N 8,81 %.
Gef. C 74,34 %, H 12,59 %, N 8,94 %.

0,3 g des Amides wurden nach *Bauer*[1]) verseift. Nach Lösung in 1,5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure wurde bei Abkühlung eine Lösung von 0,3 g Natriumnitrit in der 8fachen Menge Wasser zugetropft. Nach kurzem Anwärmen wurde noch 2 mal auf dem Wasserbade stehengelassen, hierauf mit Wasser verdünnt. Die sich ausscheidende Säure wurde mit Ton getrocknet und aus wenig Alkohol umgelöst (0,25 g). Sie bildet weiße, perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 59°.

0,1214 g Substanz: 0,3299 g CO_2, 0,1388 g H_2O.
$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 71,35 %, H 12,40 %.
Gef. C 74,11 %, H 12,94 %.

4. Herstellung freier Schwefelsäure durch Abspaltung von HBr aus den Bromiden.

Durch Überleiten über gebrannten Kalk, der auf 300° erhitzt wird, läßt sich der Bromwasserstoff wieder abspalten. Dabei werden Olefine zurückgebildet, welche im allgemeinen Verhalten zweifellos den ursprünglich im Schwefelöl enthalten gewesenen zur Seite stehen dürften, wenn auch durch die Abspaltung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff Verschiebungen der Doppelbindung eingetreten sein können.

50 g der Bromide (spez. Gew. 1,0530 bei 15°, Siedepunkt 171 bis 174° (12 mm)) wurden im Verlaufe einer Stunde in ein mit erbsengroßen Stücken gebrannten Kalkes gefülltes Verbrennungsrohr getropft, welches im Ofen auf etwa 300° erhitzt wurde. Die rückgebildeten, ungesättigten Kohlenwasserstoffe sammelten sich in der Vorlage mit etwas Reaktionswasser an. Ausbeute: 31 g.

Die Olefine stellen ein schwach und wenig berauschend riechendes Öl dar, welches bei 12 mm von 118 bis 125° bei gewöhnlichem Druck von 267 bis 269° übergeht. Spez. Gew. 0,812 bei 15°. Beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt es sich ziemlich beträchtlich. Es tritt dabei keine eigentliche Harzbildung auf. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das etwas dickflüssiger gewordene Öl wieder aus. Ebenso wenig ausgesprochen „verseifungsfest" wie gegen Schwefelsäure ist das Verhalten der Olefine gegen Permanganat und Brom.

II. Homologe Camazulene.

Das neutral gewaschene Schwefelöl der bereits angegebenen Siedegrenzen zeigte folgende Elementarzusammensetzung: 87,31 % C, 8,50 % H, dazu 0,3 % S und Spuren von N, es enthielt also fast 4 % Sauerstoff.

1. Herstellung der Camazulene durch Verseifung und Hydrolyse des Methylsulfinchlorides.

6 kg dieses Öles wurden unter Rühren langsam mit der 1½fachen Gewichtsmenge 60% iger Schwefelsäure versetzt. Die Temperatur des Gemisches stieg dabei auf 35°. Nach 3stündigem Rühren wurde das Gelbgrüne gemisch unter Kühlung mit 4 l Wasser versetzt, das nicht gebundene Öl nach Scheidung der Schichten von der darunter befindlichen verdünnten Säure getrennt und dieses bei jeder Temperatur von 120 bis 180° (Ölbade) mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Das im Laufe mehrerer Stunden abgetrennte Öl, 1350 g, bestand zum größten Teil aus Methylsulfinchlorid, zu einem kleineren Teil aber, wie sich später herausstellte, aus unverseifbaren, schwefelhaltigen Verbindungen. Durch wiederholtes Behandeln mit überschüssiger Pikrinsäure auf dem Wasserbade wurde das Methylsulfinchlorid als Pikrate ausgeschieden und entfernt. Nach Destillation des übrigen, hellen Öles erhielten wir nicht pikrierbare Anteile wurden 334 g, das bei 15 mm (Siedegrenzen 98 bis 102°) überging. Es zeigte keine Pikrate mehr, bildete aber noch ein kristallisierendes Nitrosochlorid, welches bei Schwefelsäure bei 110° schmolz. Es wurde deshalb nochmals mit Pikrinsäure behandelt, um unverseifbare, schwefelhaltige Verbindungen zu entfernen. Durch wiederholtes Schütteln mit überschüssiger Pikrinsäure auf dem Wasserbade wurde das Methylsulfinchlorid als Pikrate ausgeschieden und entfernt. Nach Destillation des übrigen, hellen Öles erhielten wir nicht pikrierbare Anteile wurden 334 g, das bei 15 mm (Siedegrenzen 98 bis 102°) überging. Es zeigte keine Pikrate mehr, bildete aber noch ein kristallisierendes Nitrosochlorid, welches

von 2 bis 3½ h völlig in Lösung ging. Das unangegriffene Öl wurde hierauf bei verminderter Druck unter Erhitzen im Ölbade abdestilliert. Gegen Ende der Destillation traten Dämpfe auf, und es wurden an der Wand des Vorlagekolbens Wassertropfen sichtbar.

Das übergegangene Öl, 2,6 kg, dessen spez. Gewicht sich durch die Einwirkung des Natrums nur wenig geändert hatte (0,930), wurde mit kurzer Kolonne fraktioniert. Dabei wurden 45 g eines bei gewöhnlichem Druck von 130 bis 190° siedenden Vorlaufs vom spez. Gew. 0,86 bei 16° erhalten. Dieser Vorlauf erwies sich als stark ungesättigt; er enthält aber noch in geringer Menge homologe Benzole. Es konnte eine zwar nicht ganz einheitliche, aber doch recht scharf bei 165° siedende Fraktion herausgeschnitten und in dieser Pseudocumol in Gestalt seines Trinitroderivats nachgewiesen werden. Diese Kohlenwasserstoffe sind sehr wahrscheinlich durch Abspalten von Wasser aus Alkoholen entstanden.

Der Rückstand in der Blase, ein gelb-braunes Pulver, welches kein freies Natrium mehr enthielt, wurde mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Das im Laufe mehrerer Stunden übergegangene Öl (470 g, spez. Gew. 0,97 bei 15°), welches mit Schwefelsäure lebhaft unter teilweiser Verkohlung reagierte — es enthielt beträchtliche Mengen an Indenen —, wurde nach *Einhorn* unter Zugabe von 1 l trockenem Pyridin mit überschüssigem Benzoylchlorid (300 g) behandelt. Es entstand dabei ziemlich viel Benzoesäureanhydrid, nach dessen Abtrennung das überstehende Öl in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, mit Wasser gewaschen und zur Entfernung des nicht benzoylierten Anteils der Fraktion destilliert wurde. Es wurden 110 g eines dickflüssigen Kohlenwasserstoffgemisches erhalten, welches aus den noch mit Benzoesäureanhydrid verunreinigten Benzolen bestand. Diese wurden durch kurzes Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift. Hierauf wurde ausgeäthert und nach Trocknen mit Kaliumcarbonat destilliert. Es wurden 85 g eines wasserhellen, angenehm riechenden Öles erhalten, welches bei 15 mm zwischen 118 und 130°, in der Hauptsache bei 125° überging. Spez. Gew. 0,9315 bei 15°. Es stellt das Gemisch der mit sehr schwach saurer Phenolen verunreinigten Alkoholen aus dem Schwelteer dar.

Am Boden des Kolbens der Wasserdampfdestillation blieb ein zähflüssiger Harzklumpen (320 g) zurück, welcher dem analytischen Befunde nach durch weitergehende Natrium-Einwirkung auf sauerstoffhaltige Körper entstandene Kondensationsprodukte darstellt. Nur ein sehr kleiner Teil der im rohen Schwelteröl in Wirklichkeit vorhandenen Hydroxylkörper konnte so unzersetzt gefaßt werden. Auch durch häufiges wiederholtes Ausschütteln mit verdünnter Lauge gelingt es nicht völlig, die den Alkoholen beigemengten Phenole zu entfernen. Diese besitzen außerordentlich schwach saure Eigenschaften, was auch schon darauf hervorgeht, daß sie bei ihrer Gewinnung mit Wasserdampf aus stark alkalischer Lösung übergetrieben wurden[11]). Es wurde wegen Materialmangels darauf verzichtet, die hier vorliegenden Phenole näher zu untersuchen, nachdem es leicht gelungen war, sie durch Überhitzen im verzinnten Eisenrohr in Carbolsäure und Kresole überzuführen.

b) Reinigung und Kennzeichnung der Alkohole.

Hier schien die Überführung in Phthalestersäuren am besten geeignet. Es zeigte sich bald, daß primäre Alkohole nicht vorliegen konnten, denn beim Erwärmen der Alkohole in Benzol oder anderen ähnlich siedenden Lösungsmitteln wurde keine Spur einer Bildung von sauren Estern beobachtet.

Die sauren Ester bilden sich erst, wenn man die unverdünnten Alkohole länger mit Phthalsäureanhydrid auf Temperaturen über 140° erhitzt.

55 g rohe Alkohole ($d_4^{20} = 0,9300$, $n_D^{20} = 1,48634$), welche durch oft wiederholtes Ausschütteln mit verdünnter Lauge möglichst von Phenolen befreit waren, wurden mit der doppelten Menge fein gepulvertem Phthalsäureanhydrid 3 h im Ölbade auf 160 bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die kristallinisch erstarrte Masse mit 8%iger Sodalösung verrieben und hernach das Ganze mit Äther ausgeschüttelt. Unter dem Äther schied sich über der überschüssigen, kaum gefärbten Sodalösung eine ölige braune Schicht aus, die eine saponifizierte Lösung der Natriumsalze der sauren Ester darstellte. Sie wurde nach Abtrennen der unteren Lauge- und oberen Ätherschicht mit Wasser verdünnt, noch 3mal ausgeäthert zur Entfernung unangegriffen gebliebener Alkohole, darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Phthalestersäuren schieden sich als dickflüssiges Öl aus, welches in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat und nach Verdampfen des Äthers längere Zeit im Vakuum getrocknet wurde.

Da Kristallisation nicht zu erzielen war, wurde das Öl mit verdünnter Kalilauge kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der bei der Verseifung erhaltene, schwach nach Alkohol riechende wurde mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert, mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Es wurden 14,6 g eines wasserhellen, angenehm blumig duftenden Öles erhalten, welches von 118 bis 123° (12 mm) (235 bis 240° bei 750 mm) überging: $d_4^{20} = 0,9078$, $n_D^{20} = 1,47289$). Ferner 7,5 g, welche ein wenig höher siedeten (124 bis 126° 12 mm, $d_4^{20} = 0,9051$, $n_D^{20} = 1,47191$).

Die sicht an Phthalsäureanhydrid gebundenen, durch Kaltlösen abgetrennten Alkohole wurden ebenfalls getrocknet und destilliert. Es wurden 20 g erhalten, welche von 125 bis 128° (18 mm) übergingen. $n_D^{20} = 1,51333$, $d_4^{20} = 0,9850$. Wieder aus diesen noch an den Phthalsäure gebunden gewesenen Alkoholen gelingt es durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 160° Wasser im wesentlichen Umfang abzuspalten. Die aus ihnen gewonnenen Xanthogenatsäureester[12]) zersetzen sich bei der Destillation kaum, was auch für die sekundäre und gegen die tertiäre Natur der Alkohole spricht.

Eine Hexenanalyse der ersten Fraktion (aus den Phthalestersäuren gewonnen) Alkohole (11,6 g) ergab folgende Werte:

I. 0,1401 g Substanz: 0,39 g CO_2, 0,170 g H_2O.
II. 0,0937 g Substanz: 0,261 g CO_2, 0,100 g H_2O.

	$C_{11}H_{24}O$.	Ber. C	77,92 %	H 14,29 %
		I. Gef. C	77,53 %	H 14,74 %
		II. Gef. C	77,81 %	H 11,94 %

Molekularrefraktion: Gef. 77,67; Ber. für $C_{11}H_{24}O$ [1] 47,24.

Es liegen hier also sekundäre Alkohole von der Bruttoformel $C_{11}H_{24}O$ vor, welche ihrem spez. Gewicht nach optisch gesättigt sind und die, wie ihr Brechungsindex zeigt, eine Äthylenbindung enthalten müssen.

Auf das Vorhandensein von Doppelbindungen weist auch das Verhalten der Alkohole gegen Permanganat und Schwefelsäure hin. Permanganat entfärbt sofort. Beim Schütteln mit konzentrierter (aber auch schon mit 90%iger) Schwefelsäure tritt Dunkelrotfärbung, Erwärmung und Harzbildung ein.

2. Homologe Cumarone.

110 g nicht benzoylierbares Wasserdampfdestillat der Natriumschmelze (spez. Gew. 0,95 bei 15°) wurden mit 6 Mörsern langsam mit der gleichen Menge konz. Schwefelsäure versetzt. Es trat Dunkelrotfärbung, Erwärmung auf (wie bei Indenen) und schließlich Verdickung des Reaktionsgemisches ein, welches alsdann unter Rühren in überschüssige, kalt gesättigte Kochsalzlösung eingetragen wurde. Nach Stehen über Nacht schieden sich undurchsichtige Natriumsalze aus, welche abgesaugt und einmal aus wenig Wasser umkristallisiert wurden (35 g). Am Boden des Gefäßes schieden sich reichliche Mengen Harz, wahrscheinlich von homologen Indenen herührend, aus. Das Salz, das nicht einheitlich aussah, wurde mit 70%iger Schwefelsäure versetzt und im Ölbade mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Bei 170° trat Spaltung ein, und es wurde ein eigenartig riechendes Öl erhalten, das schwerer als Wasser war. Es siedete unzersetzt bei etwa 240° (13,5 g, spez. Gew. 1,006 bei 15°). Das Öl wurde in alkoholischer Lösung pikriert. Aus dem Gemisch der entstandenen Pikrate wurden nach 2maligem Umlösen aus Alkohol glänzende, orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 89° erhalten (2 g).

0,0687 g Substanz: 9,8 cm^3 N (24°, 755 mm).

$C_{17}H_{15}O_8N_3$.	Ber. N	10,80 %
	gef. N	11,00 %

Das Pikrat wurde mit verdünnter Natronlauge übergossen und mit Wasserdampf behandelt. Es wurde nach Destillation ein wasserhelles Öl erhalten (3 g), welches bei 239 bis 240° siedete und unzweifelhaft ein homologes Cumaron darstellt. $d_4^{20} = 1,0264$, $n_D^{20} = 1,51790$.

0,1990 g Substanz: 0,5976 g CO_2, 0,1350 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O$.	Ber. C	82,50 %	H 7,50 %
	Gef. C	81,93 %	H 7,61 %

3. Homologe Indene.

Der Nachweis dieser in einer nur wenig über siedenden Schwerölfraktion schon lange bekannten Stoffe[13]) erfolgte, nachdem sich die starke Verharzungsneigung des nicht benzoylierbaren

[11]) Über Phenole mit ihrem Charakter widersprechenden Eigenschaften vgl. *Jahns*, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 816 (1881); *Klapp*, ebenda 22, 1337 (1889); *Störmer* und *Kippe*, ebenda 36, 3164 (1903) usw.

[12]) *Tschugaeff*, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3332 (1899).

[13]) *R. Weißgerber*, Brennstoff-Chem. 5, 308 (1924).

Wasserdampfdestillats der Natriumschmelze mit Schwefelsäure erwärmt hatte, durch Kondensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von Kaliumäthylat. Die Benzylidenindene schieden sich nach kurzem Stehen, belegt mit feinkristallinisch aus. Durch Verschmelzen der neutralen Schwefelerölfraktion mit Kali nach der Arbeitsweise des D.R.P. 348867 wurden homologe Indene in stark angereicherter Form in einer Ausbeute von 8 bis 9% erhalten.

IV. Aromatische Kohlenwasserstoffe.

1,3,4-Dimethyl-2-isopropylbenzol.

Als Sulfurierprodukt des schon früher im Schwelteer aufgefundenen[1]) 2-Methyl-5-äthylcumols wurde nun auch das 1,4-Dimethyl-2-isopropylbenzol in der um 200° siedenden Fraktion nachgewiesen: 400 g einer dicht bei 200° siedenden neutralen Fraktion (spez. Gew. 0,910 bei 15°), welche durch Sulfurieren und Wiederabblasen vorgereinigt war, wurden erneut fraktioniert sulfuriert mit je 63 g Schwefelsäuremonohydrat. Nach anfänglich nicht oder nur schlecht kristallisierenden Sulfonsäuren wurden der bei Prismen schließlich die nach 2maligem Umlösen aus verdünnter Schwefelsäure einheitlich aussahen (10 g) und ein aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln kristallisierender Sulfamid gaben. Schmelzpunkt 118°.

0,1512 g Substanz: 8,75 cm³ N (20°, 756 mm).

$C_{10}H_{15}O_2NS$. Ber. N 6,17%. Gef. N 6,65%.

Die aus der Sulfonsäure abgesprengte Kohlenwasserstoff (3,6 g) ist ein wasserhelles, leicht flüssiges Öl. Es siedet bei 192° bis 198° (uncorr.) und besitzt einen schwachen, wenig ausgeprägten Geruch. d_4^{20} = 0,8736; n_D^{20} = 1,50158.

0,1124 g Substanz: 0,3828 g CO_2, 0,1163 g H_2O.

$C_{11}H_{16}$. Ber. C 89,19%, H 10,81%.
Gef. C 88,93%, H 11,00%.

0,2 g des Kohlenwasserstoffes wurden unter Eiskühlung mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Aluminiumspänen versetzt. Das dabei in lebhafter Reaktion entstandene Bromid wurde nach Umlösen aus Alkohol-Toluol in langen glänzenden Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 252 bis 253°. Mischprobe mit Tetrabrom-p-xylol gaben Schmelzpunkt 253°; ergab keine Schmelzpunktserniedrigung. Bei der Bromierung wurde also die längste Seitenkette, dem analytischen Befunde nach ein C_3H_7-Rest, abgespalten.

2. Diphenyl.

Das Auffinden dieses Kohlenwasserstoffes in der um 250° siedenden Fraktion des Schwelteers ist von Bedeutung, weil er selten der im Schwelteer im allgemeinen nur spärlich vorhandenen Grundstoffe darstellt, der überdies auch im Kokereiteer nur in kleiner Menge vorkommt. Es erscheint möglich, daß das Diphenyl im Schwelteer in verhältnismäßig größerer Menge auftritt und erst bei der Hochtemperaturverkokung weitgehend in Phenol aufgespalten wird[2]).

1700 g einer neutralen Schwelteerölfraktion, welche zu 90% von 242 bis 251° überging (spez. Gew. 0,9064 bei 15°), wurden bei 40° mit der gleichen Gewichtsmenge Monohydrat 5 h lang verrührt. Das absolut unangegriffene Öl, 495 g, spez. Gew. 0,84 bei 15°, wurde nochmals wie vorher sulfuriert. Das hierbei entstandenen Sulfonsäuren wurden mit 100 cm³ Wasser verrieben, worauf sich beim Erkalten eine feste Säure in langen, glänzenden Nadeln ausschied, 38 g, welche schon nach einmaligem Umlösen aus verdünnter Schwefelsäure durchaus einheitlich aussahen und daher mit 10%iger Schwefelsäure versetzt und abgeblasen wurden. Die Wasserdampfübergang des Kohlenwasserstoffs trat erst bei 180° (Ölbadtemperatur) ein. Es ging dann festes Diphenyl über, 15 g, welches durch Schmelzpunkt (72°) und Mischprobe gekennzeichnet wurde.

Das Gemisch der Sulfonsäuren, welche bei der Sulfurierung der 1700 g Schwelteeröl entstanden war, wurde in der üblichen Weise mit überhitztem Wasserdampf abgeblasen. Dabei blieb im Destillationskolben eine schwarze, harte Harzschicht von 500 g zurück. Das übergegangene Öl hinterließ nach dem Fraktionieren 115 g eines zähflüssigen, über 300° siedenden Rückstandes, so daß mehr als ein Drittel des Ausgangsmaterials bei der Schwefelsäurebehandlung verharzt oder kondensiert wurde.

3. 2,6-Dimethylnaphthalin.

Bisher wurde nur das 1,6-Dimethylnaphthalin im Schwelteer nachgewiesen[3]). Es ist kaum daran zu zweifeln, daß auch die übrigen schon aus dem Kokereiteer bekannten Isomeren in derjenigen 260° siedenden Schwelteerfraktion vorkommen werden.

Ausgegangen wurde von 6,9 kg einer neutralen Öldestillation der Siedegrenzen 250 bis 255°, 90% spez. Gew. 0,872 bei 15°. Der aromatische Anteil betrug etwa 40%, welcher durch Sulfurieren mit Monohydrat bei Zimmertemperatur herausgezogen, aus den entstandenen Sulfonsäuren abgeblasen und hernach mit Kolonne bei verminderter Druck wiederholt fraktioniert wurde. Es wurden so 510 g einer Fraktion erhalten, welche, das spez. Gew. 0,9815 bei 15° zeigte und zu 90% von 258 bis 263° siedete. Nach kurzem Kühlen mit Eis schied diese Fraktion fast Kohlenwasserstoffe aus, welche abgesaugt (20 g) und 2mal aus Alkohol umkristallisiert wurden. So wurden dann 5 g glänzende, nach Anis riechende Blättchen erhalten, Schmelzpunkt 111 bis 113°. Mischprobe mit 1,6-Dimethylnaphthalin ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Bei der Schwefelsäurebehandlung auch dieser Schwelteerölfraktion gingen 40 bis 45% der Ausgangsmaterials durch Verharzung und Kondensation verloren.

[1]) *O. Kruber*, Ber. d. d. chem. Ges. 57, 1008 (1924).
[2]) *H. Schrader*, Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle 5, 463 (1922).
[3]) *R. Weißgerber* und *E. Moschel*, Brennstoff-Chem. 4, 83 (1923).

Nachdruck — auch auszugsweise — ist nur mit Genehmigung der Schriftleitung gestattet.

Druck: Märkische Druckanstalt W. Hansel K.-G., Berlin N. 65.

TITLE PAGE

2. Versuchsbericht über eine diskontinuierliche Destillation von Schwelteer aus Waldschacht-Kohle in der Versuchsanlage der Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H. Duisberg-Meiderich.
Test report of a discontinuous distillation of low temperature carbonization tar from Waldschacht coal in the test plant of the Ges. für Teerverwertung m.b.H. Duisberg-Meiderich.

Frame Nos. 668 - 672

Versuchsbericht:
über eine diskontinuierliche Destillation von Schwelteer aus Waldschacht-Kohle in der Versuchsanlage der Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H. Duisburg-Meiderich

Im Auftrag des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau wurden am 5. und 6. Juli 1944 6,8 to Schwelteer aus Waldschacht-Kohle, die von der Braunkohle-Technik A.-G. Berlin (Leptol) zur Verfügung gestellt worden waren, diskontinuierlich aus einer Retorte destilliert.

Versuchsdurchführung.

Nach der Entwässerung des Teeres in einer anderen Apparatur wurde aus einer etwa 6 m³ fassenden gasbeheizten Retorte weitgehend destilliert. Das Carbolöl wurde bis zu einem Siedepunkt von 200° bei 10% Destillat über eine 10 m-Kolonne fraktioniert, anschliessend das Heizöl mit kurz geschlossenem Destillationsrohr bis zu einer Krw.Pkt. des Pechs von 71° abgetrieben.

Versuchsergebnisse.

Die Destillation ergab folgende Mengenbilanz:

Wasser	293 kg	4,3%
Leichtöl	330 kg	4,9%
Carbolöl -200°/10%	754 kg	11,1%
Heizöl	1961 kg	28,8%
Pech Krw.Pkt. 71°	3685 kg	54,0%
Verlust	407 kg	6,0%
Teerverarbeitung	6770 kg	100,0%

Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H.

Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H.

Destillationsanalyse:	-10%	=	186,5°
	-20%	=	189,0°
	-30%	=	191,0°
	-40%	=	193,0°
	-50%	=	195,0°
	-60%	=	196,5°
	-70%	=	199,0°
	-80%	=	202,0°
	-90%	=	207,0°

Heizöl

Wassergehalt	-	
d_{20}	1,0154	
Viskosität bei 20°	3,33	E
bei 50°	0,88	E
Stockpunkt	+1°	
" nach ern. Rühren	+1o°	
Kälteverhalten bei 0°	frei von Ausscheidungen	
Paraffingehalt	5,6%	(Phenol-Meth)
Flammpunkt im Pff.Tiegel	121°	
" Siedeschlogg. "	1o3°	
Benzinunlösl.	0,392%	
Xylol - "	-	
Conradsontest	0,271%	
Aschegehalt	0,014%	
Säure Oele	39%	
Mineralsäuren u.Salze	frei	
Elementaranalyse		
C-Gehalt	84,46%	
H-Gehalt	8,43%	
S-Gehalt	0,38%	
Oberer Heizwert	9183 Kcal/kg	
	9324 Kcal/Nm³	
Unterer Heizwert	8739 Kcal/kg	
	8874 Kcal/l	

Xylol -

Conradsontest	0,271%
Aschengehalt	0,014%
Saure Gele	5%
Mineralsäuren u.Alkalien	frei

Elementaranalyse

C-Gehalt	84,46%
H-Gehalt	8,4 %
S-Gehalt	0,38%

oberer Heizwert	9183 Kcal/kg
	9324 Kcal/l
Unterer Heizwert	8739 Kcal/kg
	8874 Kcal/l

Destillation:

-10%	=	239,0-251,0°
-20%	=	269,0°
-30%	=	287,5°
-40%	=	275,5°
-50%	=	285,5°
-60%	=	299,0°
-70%	=	312,5°
-80%	=	326,5°
-90%	=	339,0°
-95%	=	354,0°

Rückstand:

Erw.Pkt.	71°
Verkokungsrückstand	20,48%
Asche	1,66%
Festst offe (Kresol-Petrolin-Unlösl.)	2,77%

Abdestillierung:

Der Teer konnte infolge der geringen Menge nicht kontinuierlich im Röhrenofen destilliert sondern musste diskontinuierlich in einer Retorte verarbeitet werden. Diese Tatsache muss bei einem Vergleich mit früheren Ergebnissen, besonders bezüglich der Gel- und Pechausbeuten, berücksichtigt werden.

Das Carbolöl wurde im Gegensatz zu früher nur bis 208° abgenommen. Es enthält infolgedessen nur noch die wertvollsten Phenole - Carbolsäure und Kresole - während die Ausbeute an Heizöl gesteigert wurde. Das spez. Gewicht des Heizöls wurde allerdings dadurch erniedrigt.

Bei einer laboratoriumsmässigen Destillation, bei der das Carbolöl bis 220° abgenommen wurde, hatte das Heizöl ein spez. Gewicht von 1,029. Nach unseren früher gemachten Erfahrungen würde bei einer schonend durchgeführten Röhrenofen-Destillation ein noch etwas höheres spez. Gewicht, nämlich etwa 1,03, erreicht werden. Dabei würden Viskosität, Stockpunkt und Benzin-Unlöslichen etwas schlechtere Werte ergeben.

Die für das Heizöl gefundenen Werte untersuchungen durchgeführt sind, sowie die von der Erlaubnisurkunde für Heizöle geforderten Mindestanforderungen. Die dem

677

Die für das Heizöl gefundenen Werte unterschreiten durc
weg weitgehend die von der Kriegsmarine für Marineheizö
geforderten Mindestbedingungen. Nur das spez. Gewicht i
viel zu niedrig.

Soweit nicht grössere Mengen dieses Teeres anfallen, dü
es zwedkmässig sein, den im allgemeinen guten und dünn-
flüssigen Teer nach der Entwässerung zur Gewinnung der
wertvollsten niedrigsiedenden Phenole leicht zu toppen u
dann dem Marineheizöl direkt beizumischen.

Duisburg-Meiderich, den 10.Juli 1944

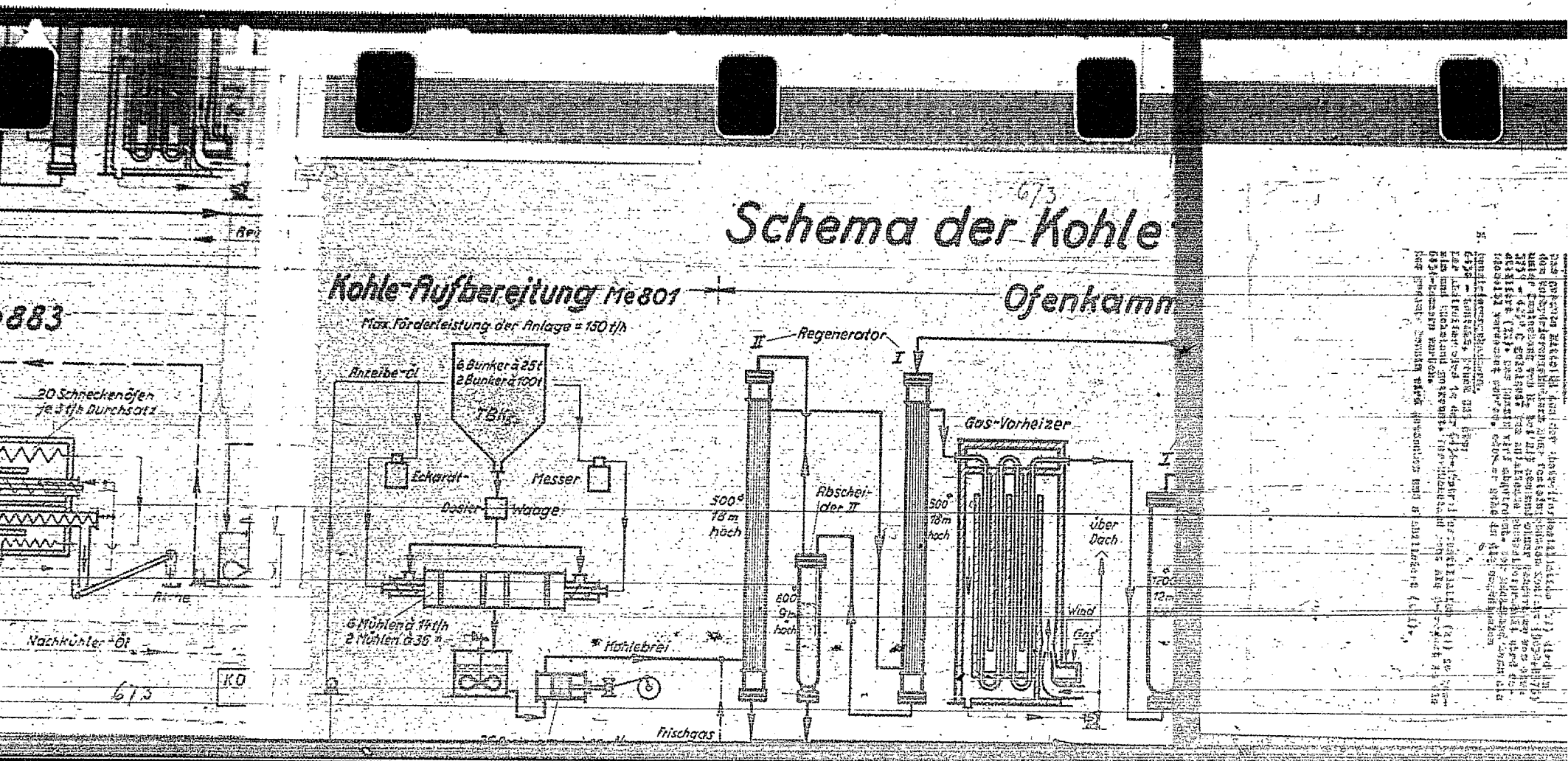
H. Spilker

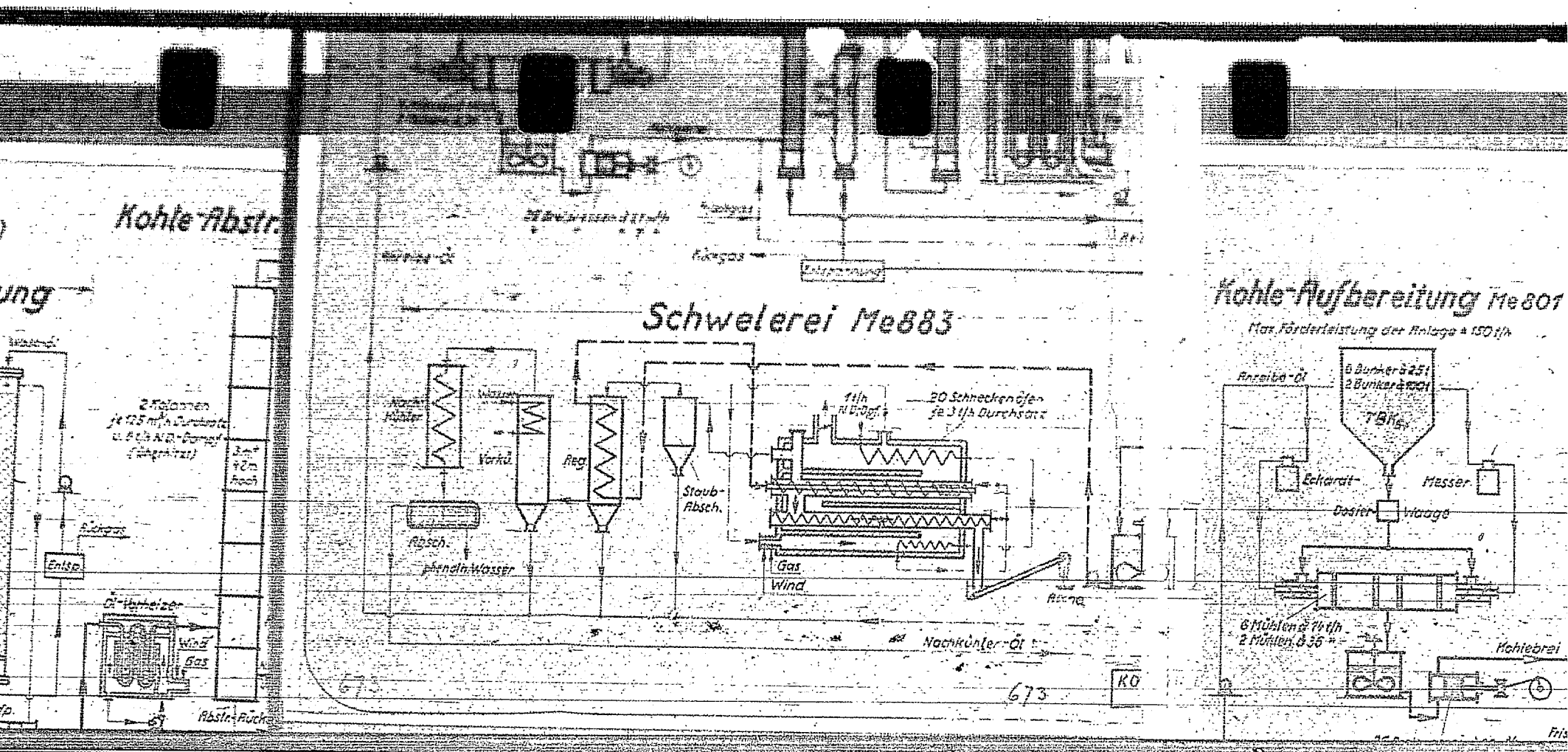
TITLE PAGE

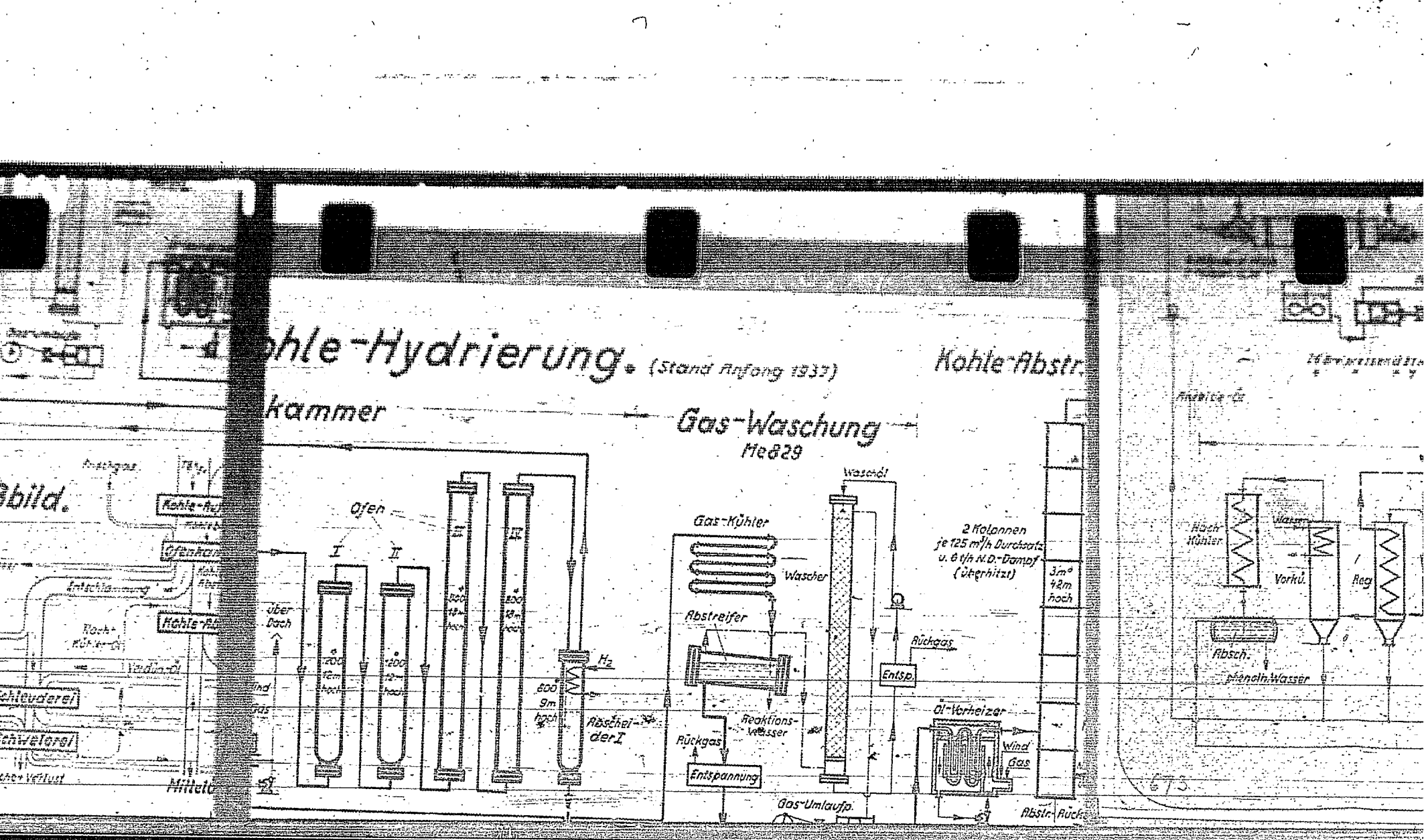
IX. Documents and drawings from I.G. Farbenindustrie, Leuna Plant, Merseburg.

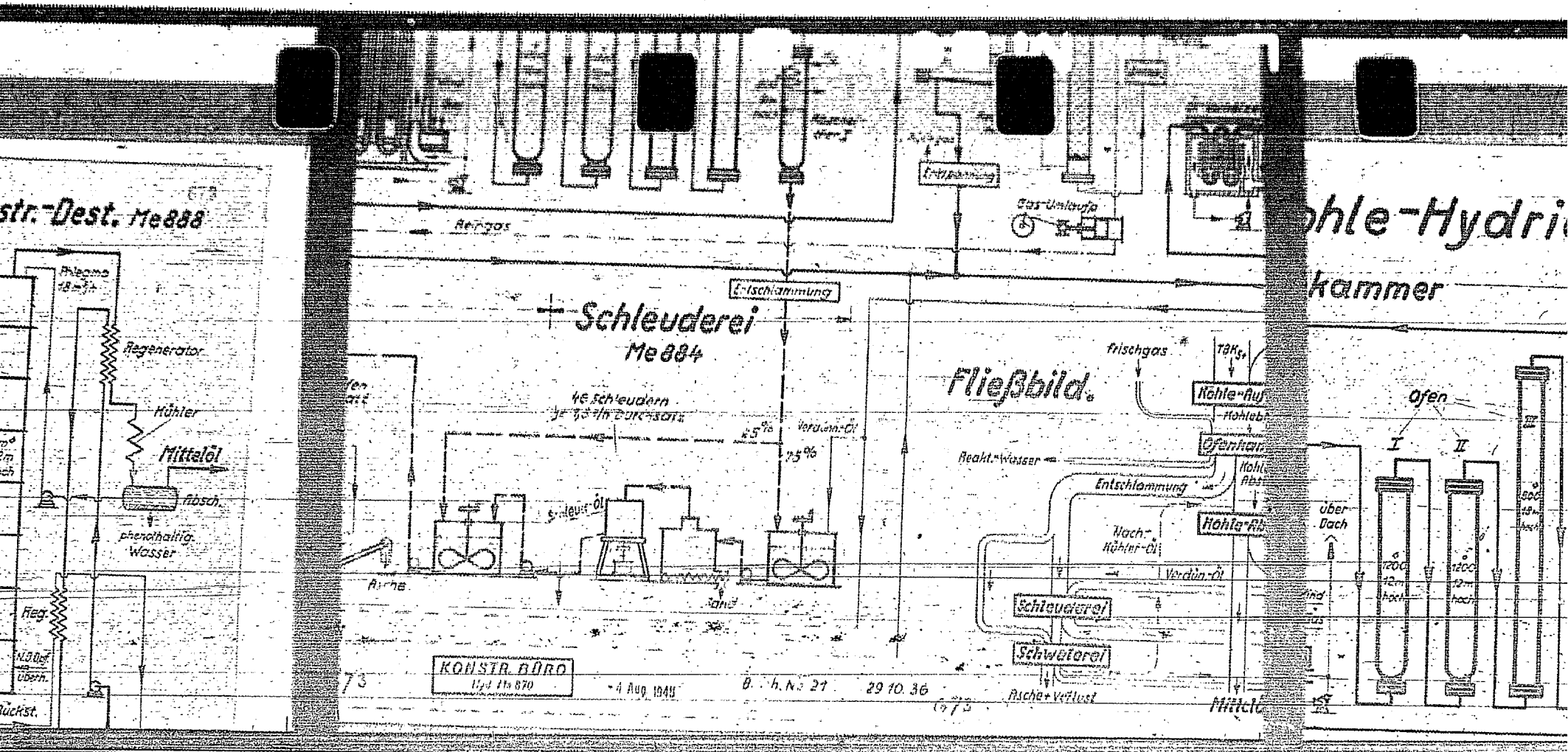
1. Beschreibung und Plan der Kohlehydrierung. Description and diagram of the coal hydrogenation.

Frame Nos. 672A - 673


673
Schema der Kohle
Kohle-Aufbereitung Me 801
Max. Förderleistung der Anlage = 150 t/h
Ofenkamm
Regenerator
II
I
6 Bunker à 25t
2 Bunker à 100t
Anteibe-öl
Eckarat-
Messer
Dosier-
Waage
6 Mühlen à 11t/h
2 Mühlen à 36 "
Kohlebrei
Frischgas
Gas-Vorheizer
500°
18m
hoch
Abscheider II
600°
9m
hoch
über Dach
Wind
Gas
20 Schneckenöfen
je 3 t/h Durchsatz
Nachkühler-öl
KO
673


Kohle-Abstr.
Schwelerei Me883
Kohle-Aufbereitung Me801
Max. Förderleistung der Anlage = 150 t/h
Rückgas
Entsp.
Öl-Vorheizer
Wind
Gas
Abstr.-Rück.
Vorkü.
Reg.
Staub-Absch.
Abgas
Nachkühler-Öl
Anreibe-Öl
Eckardt-
Dosier-
Messer
Waage
Kohlebrei
673
KO


ohle-Hydrierung. (Stand Anfang 1937)
Kohle-Abstr.
kammer
Gas-Waschung
Me 829
bild.
Ofen
I
II
III
IV
Gas-Kühler
Wascher
Waschöl
Abstreifer
Reaktions-wasser
Rückgas
Entspannung
Entsp.
2 Kolonnen je 125 m³/h Durchsatz u. 6 t/h N.D.-Dampf (überhitzt)
3m⌀ 42m hoch
Öl-Vorheizer
Wind
Gas
Gas-Umlaufp.
Abstr.
Rück
Über Dach
Abscheider I
H₂
Mittelöl
Vorkü.
Absch.
phenolh. Wasser


str.-Dest. Me 888
Phlegma
Regenerator
Kühler
Mittelöl
Rösch.
phenolhaltig. Wasser
Reg.
Rückst.
Schleuderei
Me 884
Fließbild.
Entschlammung
Abgas
Gas-Umlauf
Frischgas
Kohle-Auf
Ofenkam.
Reakt.-Wasser
Entschlammung
Kohle-Ab
Wasch-Kühler-Öl
Verdün.-Öl
Schleuderei
Schwelerei
Asche+Verlust
Ofen
I
II
über Dach
Mittelö
KONSTR. BÜRO
Ing. Hs 870
4 Aug. 1949
B. ... h. Nr. 21
29 10. 36