

4. Dezember 1941

Erfahrungsaustauschbesprechung am 4. Dezember 1941  
in Ludwigshafen/Rhein.

<u>Anwesend:</u>	Dr. Kranepohl	Reichsamt für Wirtschaftsausbau
	Dr. Schmid,	Brabag, Berlin
	Schwitzer,	" Böhlen
	Markmann,	
	Heinig,	" Magdeburg
	Bielke,	
	Roser,	" Zeitz
	Makuch,	
	Dr. Jacob,	Gelsenberg Benzin A.G.
	O. I. Egli,	
	Dr. Wissel,	Hydrierwerke Pölitz A.G.
	Dr. Schmitt,	
	O. I. Zimmermann,	
	Dr. Urban,	Hydrierwerk Scholven A.G.
	D. I. Müller,	
	Dr. Winkler,	Ruhröl G.m.b.H.
	Dr. Frese,	
	Dr. Müller,	Sudetenländische Treibstoffwerke AG
	Dr. Peukers,	Union Rheinische Braunkohlen-
	Dr. Hahn,	Kraftstoff AG.
	Wieland,	Wintershall AG
	Dr. Kuppinger,	I. G. Farben: Ammoniakwerk Merseburg
	Dr. Schulze,	GmbH, Leuna Werke
	O. I. Cron,	
	Dr. Gmelin	" Oppau
	Dr. Wilde,	
	O. I. Berger,	" TA Lu
	O. I. Koch,	
	D. I. Hampke,	
	D. I. Schabbert,	
	Dr. Fier,	" Hochdruckversuche Lu
	Dr. Becker,	
	Dr. Bueren,	
	Dr. Dinkler,	
	Dr. Gies,	Dr. Nennenmacher,
	Dr. Hamacher,	Dr. Gettinger,
	Dr. v. Harbmann,	O. I. Raichle,
	Dr. Hübner,	Dr. Hank,
	Dr. Lueker,	Dr. Reitz,
	Dr. v. Muffling	Dr. Simon.

Übersicht:

I. Bericht von Pöhlitz über den Hergang des Ausfalls der Kohle-  
kammern. Mitteilungen über ähnliche Vorkommnisse auf anderen  
Werken, insbesondere über das Auftreten von Verstopfungen  
durch Bildung von Gashydraten, Ammonkarbonat usw.  
Technische Massnahmen zur Vermeidung von Gashydraten.

Seite 3 - 11

II. Literatur über Gashydrate.

Seite 12 und  
Anlage 1

III. Kontrolle der bei Verstopfung auftretenden  
Druckdifferenzen

Seite 12-13 und  
Anlage 2

IV. Diskussion über sonstige Erfahrungen bei Störungen  
in Hochdruckkammern (Notentschlammung, Lockflamme,  
Verbindung zwischen den Öfen).

Seite 14-16.

I. Nach einleitenden Begrüßungsworten von Dr. Pier berichtet Dr. Wiessel über den Hergang des Ausfalles der Kohlekammern 13 und 15 in Pölitz.

Pölitz hat vier Kohlekammern, je zwei Kammern hängen an einem Kreislauf. Die Druckdifferenz im Kreislauf betrug 60 atm. Die Druckdifferenz der Kohlekammern betrug 30 atm je Kammer. Druckseitig wird der Gaskreislauf der Kohlekammern in zwei parallelen Strängen gefahren, getrennt von dem Gaskreislauf der beiden Teerkammern; saugseitig wird das Gas der Teerkammern nicht mehr getrennt gefahren, sodass also drei parallele Stränge vorhanden sind. Der Frischwasserstoff wird auf der Druckseite der Umlaufpumpen zugeführt.

Etwa acht Tage vor dem Unfalltag war durch Ausfallen des Wasserwerkes wegen Schwammisbildung im Kanal ein scharfes Zurückfahren notwendig geworden, wobei grössere Unregelmässigkeiten im Kammerbetrieb auftraten. An dem Unfalltag selbst waren Störungen nicht beobachtet worden. Gegen 11 Uhr trat plötzlich bei den Kohlekammern 13 und 15 Zurückfallen des Gasdurchganges und des gesamten Kaltgases ein. Die Menge Eingangsgas, die durch die Kammern geht, betrug 25 000 cbm, die Menge Kaltgas in einer Kammer etwa 30 000 cbm, in der anderen etwas weniger. Alle Erstmassnahmen, wie Ventilaufreissen an den Frischgas- und Kaltgaszugängen, brachten keine Besserung. Es wurde sofort auf Anreibeöl umgestellt; die Kreislaufdifferenz wurde höher gefahren. Pölitz hat die Möglichkeit, die Kreislaufdifferenz auf 100 atm zu fahren, während sie normalerweise auf 60 atm gehalten wurde. Innerhalb der nächsten sechs Minuten stieg die Temperatur in den Öfen auf 27,2 bzw. 27,8 MV an. Obgleich sich das Umstellen auf Anreibeöl noch in dem ersten Ofen ausgewirkt hat, hat es doch nicht genügt, um die Temperatur ganz heruntersudrücken. Nach etwa sechs Minuten kam der Gasdurchgang plötzlich wieder, die Kammern gingen durch, nach 2-3 Minuten riss in der einen Kammer das Rohr vom zweiten zum dritten Ofen, 1/2 Minute später in der zweiten Kammer das Übergangsrohr vom dritten zum vierten Ofen. Die Notentschlammung war betätigt worden, das Durchgehen konnte jedoch nicht mehr verhindert werden.

Als Ursache haben Untersuchungen, die hinterher angestellt wurden, ergeben, dass wahrscheinlich Kohlenwasserstoffhydrate für das schlagartige Zurückgehen des Gasdurchganges verantwortlich sind. Beim Entspannen des Kreislaufs am nächsten Tage wurden Stücke von Gashydrat gefunden. Nachdem der Kreislauf druckleer war, wurden durch Gasanalyse Kohlenwasserstoffe festgestellt, deren Vorhandensein auf Zersetzung der Gashydrate zurückzuführen ist. Noch einige Tage nach dem Unfall wurden Gashydrate herausgeblasen. Der Kreislauf in Pölitze wird mit Wassereinspritzung gefahren. Das Wasser wird vor der Ölwäsche aus dem Kreislauf abgeschieden.

Besonders zu bedauern ist, dass in der daneben stehenden Kammer 14, in der Leute arbeiteten, zwei Schlosser durch schwere Brandwunden tödlich verunglückten. Es wurde beschlossen, dass für Leute, die in einer Kammer neben einer laufenden Kammer in möglicher Gefahr arbeiten, Warnungssignale vorgesehen werden.

Anschliessend an den Bericht wurden Lichtbilder vorgeführt, die die beiden beschädigten Kammern zeigten.

Dr. Pier: Der offizielle Bericht über den Hergang des Unfalles ist allen Teilnehmern der Besprechung zugeschiedt worden. Zur Erklärung hat man in erster Linie an eine Verstopfung des Gaskreislaufes gedacht; tatsächlich haben Untersuchungen die Anwesenheit von Gashydrat ergeben.

Dr. Pier schlägt dann vor, dass die Vertreter der einzelnen Werke über ihre Erfahrungen mit Gashydraten berichten. Gleichzeitig wäre es wichtig, über die Entfernung des Ammoniak und über Ammonkarbonat-Bildung zu sprechen. Es ist bekannt, dass oberhalb einer gewissen Temperatur, 55-40°C, keine Gashydrate mehr beständig sind, gleichgültig welche Wasserkonzentration und welche Kohlenwasserstoffkonzentration vorliegen. Aus Literatur und Erfahrungen der amerikanischen Ölindustrie ist bekannt, dass sich die verschiedenen Gashydrate gegenseitig beeinflussen. In Gegenwart von Ammoniak, Öl oder Alkohol sind die Gefahren der Gashydratbildung verringert. Auch durch ausserordentlich grosse Wassermengen werden die Gashydrate beseitigt. Doch wird es praktisch sein, so wenig Wasser wie möglich anzuwenden. Mit Erhöhung

der Temperatur steigt die Wasserdampfkonzentration im Kreislauf, dadurch entsteht höherer Partialdruck. Wenn dann bei einem langen Kreislauf irgendwo eine Kühlung eintritt, kommt es zur Kondensation des Wasserdampfes und damit ist die Möglichkeit zur Gashydratbildung gegeben

Dr. Simon berichtet über die Störungen, die in der Gross- und Kleinapparatur Ludwigshafen durch Propanhydratbildung aufgetreten sind. Die erste Störung, die auf Propanhydrat zurückgeführt wurde, trat ein beim 100 Liter-Ofen im Juni 1938. Der Ofen wurde bei 700 atm mit Krackrückständen gefahren, Kreislaufgasmenge 185 cbm/Std. Das Kreislaufgas enthielt ungefähr 18 % Kohlenwasserstoffe, das mittlere  $\alpha$  war 1,4. Es trat eine Druckdifferenz auf, die zunächst nicht lokalisiert werden konnte. Man nahm an, dass die Störungen auf die Bildung von Ammonsalzen zurückzuführen sei und erhöhte die Wasserspülung hinter dem Abscheider und Regenerator auf 1,5 kg/Std. Wasser hinter dem Abscheider, 1,5 kg/Std. hinter dem Regeneratoreingang und 2,5 kg/Std. hinter dem Produktabtreiber. Aber diese Massnahme blieb erfolglos. Man musste den Ofen kalt fahren und abstellen. Die Durchgangs-

prüfungen liessen den Ort der Verstopfungen nicht erkennen. Die Überlegungen führten dazu, dass es voraussichtlich Gashydrate sind, die die Störungen verursachen. Gleich nach dem Anfahren trat erneut Druckdifferenz auf. Beim Zurücknehmen des Druckes von 700 auf 200 atm verschwand die Druckdifferenz jedesmal wieder.

Das liess eindeutig auf Gashydrate schliessen. Mit einem normalen angeschlossenen Kolbendifferenzsmanometer konnten nur die Druckdifferenzen als zwischen Produktabstreifer und Ausgangsleitung hinter der Wasserwäsche liegend bestimmt werden. Es wurden deshalb diese Leitungen beheizt, ausserdem wurde die Wasserspülung hinter dem Abstreifer von 2,5 kg/Std. auf 1 x 100 g/Schicht zurückgenommen. Danach traten keine Druckdifferenzen mehr auf.

Es wurden zur Verhinderung solcher Störungen zwei Massnahmen getroffen:

- 1) die gesamten Leitungen werden auf 40°C geheizt,
- 2) die Wassereinspritzung wird möglichst weit zurückgenommen.

Ein zweiter Fall von Gashydratbildung wurde beobachtet beim Heizöl-Crossversuch in der 700 atm-Kammer 804 im September 1941.

Um die Bildung von Gashydrat zu vermeiden, waren die Leitungen vom Produktabstreifer bis zum Eingang der Ölwäsche auf der ganzen Strecke auf 40°C geheizt; ausserdem wurde warmes Wasser hinter dem Produktabstreifer eingespritzt in einer Menge von 100 Liter/Std., um die Ammonkarbonatbildung zu vermeiden.

Während des Betriebes der Kammer (Heizöl-Grossversuch) stellte sich im allgemeinen in dem Leitungstück Produktabstreiferausgang - Ölwäscheeingang eine Druckdifferenz von etwa 4 atm ein. Die Ölwäsche selbst zeigte keine messbare Druckdifferenz. Diese Druckverhältnisse im Kammerausgang hielten sich während der Dauer des ganzen schwebeligen Versuches annähernd konstant bis auf eine Ausnahme: Die Differenz der Kammer stieg von etwa 25 atm auf etwa 29 atm. Die Gaseingangswaagen zeigten Unregelmässigkeiten, sodass Gefahr bestand, dass die Gaseingänge nicht mehr gehalten werden konnten. Die Kammer wurde auf Anreibeöl umgestellt. Die Untersuchung ergab, dass die Druckdifferenz in dem Leitungstück zwischen Produktabstreifer und Ölwäsche lag. Dieses Leitungstück war durch Versagen eines Kondensstopfes kalt geworden. Nach Beseitigung dieser Störung und Wiederwarmwerden der Leitung ging die Druckdifferenz auf ihren Normalwert zurück und der Betrieb konnte ohne Schwierigkeit fortgesetzt werden. Es wurde mit einer Kreislaufgasmenge von 4350 cbm/Std. gefahren. Das Kreislaufgas setzt sich wie folgt zusammen:

10 %	Methan
2 %	Ethan
1 %	Propan
0,5 %	Butan.

Ein dritter Fall der Propanhydratbildung trat auf bei der DHD-Kammer beim Auffüllen des Ofens mit Entspannungsgas. Die Aussentemperatur war sehr niedrig, gearbeitet wurde bei 50 atm.

Dr. K. Winkler berichtet über die Störungen in Welheim durch Propanhydrat. Beim Anfahren der Sumpfphase bei 650 atm im Herbst 1937 war der Gaskreislauf nicht geheizt. Es wurde Wasser in den Gaskühler und in den Kreislauf zur Vermeidung von Ammonkarbonatverstopfungen eingespritzt. Kurz nach dem Anfahren trat, ohne dass die Aussentemperatur besonders niedrig gewesen wäre, im Kreislauf in der 70er Leitung Propanhydratbildung auf. Das Propanhydrat konnte in Stangen aus den Leitungen herausgezogen werden. Seitdem wird der ganze Kreislauf auf 30-35° aufgeheizt und kein Wasser mehr in den Kreislauf eingespritzt. Es wird darauf geachtet, dass kein flüssiges Wasser im Kreislauf ist unter der Annahme, dass sich nur dann Gashydrat bildet, wenn Wasser in flüssiger Form vorhanden ist. Nach dieser Massnahme sind keine

Propanhydrat-Störungen mehr aufgetreten.

Um Ammonkarbonat-Bildung zu vermeiden, hat Welheim jetzt im Kreislauf keine Kohlensäure mehr, nur noch Ammoniak. Dies wird dadurch erreicht, dass das  $\text{CO}_2$ -haltige Frischgas erst kurz vor der Druckflasche des Kreislaufes oder unmittelbar vor dem Kammereingang zugegeben und alles  $\text{CO}_2$  vor dem Abstreifer ausgewaschen wird.

Ein zweiter Fall von Störungen durch Gashydratbildung trat im Dezember 1940 in der Gasphase ein. Welheim fährt mit verhältnismässig dichten Gas (0,340-0,450) und hat keine Ölwäsche. Die Wasserstoffkonzentration beträgt 53-55 %, der Druck 650 atm. Der Gaskühler ist zweifach parallel geschaltet. Man erklärt sich die Störungen so, dass die Strömung durch ein Kühlersystem ausblieb und dadurch die Leitungen kalt wurden. Das Propanhydrat wuchs in die Leitungen hinein. Es konnte beseitigt werden, indem man Dampf durch den Kühler führte.

Ein dritter Fall trat Ende Dezember 1940/Anfang Januar 1941 bei einer neu montierten Sumpfkammer auf; die Kammer wurde zum ersten Mal mit Kreislaufgas aufgefüllt. Wegen Gasknappheit wurde die Kammer nicht mit Wasserstoff, sondern mit Kreislaufgas gefüllt. Alle Möglichkeiten zur Propanhydratbildung waren gegeben. Die Druckdifferenz der Kammer stieg beim Anfahren plötzlich von 3 auf 41 atm. In den Regeneratoren, im Ofen, in den Leitungen, überall fand man Propanhydrat, das sich aus den Kohlenwasserstoffen und dem Wasser der Isolierungen gebildet hatte. Das Auftauen der Leitungen dauerte ca. 14 Tage. Seitdem gilt die Regel, dass man eine neue, noch feuchte Kammer nicht mit Kreislaufgas füllen darf.

In den Vereinigten Staaten entwässert man die Kohlenwasserstoffgase grundsätzlich vollkommen, obwohl es viel Geld kostet.

Dr. Fress ergänzte die Angaben von Dr. Winkler auf Grund der Angaben des verteilten Berichtes, in dem die Vorkommnisse zusammen gestellt sind.

Dr. Kuppinger berichtet von Störungen durch Gashydratbildung im Jahre 1936 in der Gasphase Leuna beim Fahren mit 5058 bei der Vorhydrierung. 1938 traten die gleichen Erscheinungen in Bari auf und zwar in grossem Ausmass, auch bei der Vorhydrierung. In beiden Fällen trat in der Kreislaufgasleitung Saugseite Gashydratbildung ein, wenn die Kammern nur gering belastet waren und viel gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet wurden. Sie konnte vermieden werden, wenn die Wassereinspritzung in den Regenerator abgestellt wurde.

Dr. Urban: In Scholven wurde nirgends die Bildung von Gashydraten beobachtet. Für die Vermeidung von Gashydraten liegen die Verhältnisse bei 300 atm günstiger als bei 700 atm. Scholven hatte Störungen an den parallelgeschalteten Gaskühlern vor der Ölwäsche, die jedoch offenbar auf Ammonkarbonat zurückzuführen waren. Jetzt ist die Regelung getroffen, dass ein Mann alle Viertelstunde die Kühler ansieht, ob sie nicht zu kalt sind.

Die Standmessung und sämtliche Messleitungen werden in Scholven dauernd geheizt. Die Abstreiferprodukte werden durch Drosselung der Produktkühler bei 55/65°C gehalten, sonst tritt Schaumphase ein.

Der Kreislauf ist nicht geheizt und auch nicht isoliert. Scholven hat aber infolge der früheren Bauweise als erstes Steinkohlenhydratwerk kurze Kreisläufe (nur 100-150m), während man heute bei der Errichtung neuer Werke eine möglichst weite Auseinandersetzung der einzelnen Bauten fordert. Die Kammern liegen in Scholven nahe bei dem relativ heissen Umlaufpumpenbau. Der Kreislauf liegt zwischen den Bauten ziemlich geschützt.

In die Sumpffasekammern werden eingespritzt etwa 800 Liter Wasser/Std. und Kammer, in der Gasphase die gleiche Menge. Scholven muss Wasser in den Kreislauf einspritzen, weil sonst Ammonsals nicht genügend herausgeht. Das Frischgas wird vor der Saugflasche zugegeben.

Auch in der Gasphase wurde in Scholven bisher kein Gashydrat beobachtet. Die Abstreifertemperatur beträgt 25-35°C wegen mangelnder Kühlung. Die Rückkühlwerke, die nur für zwei Kammern ausgelegt waren, sind zu knapp für vier Kammern.

Dr. Urban erwähnt ferner von früher, dass bei der Grossapparat-Kammer 603 in Ludwigshafen oft Verstopfungen in den parallelen Röhren der Kühler auftraten.

Dr. Jach berichtet über Störungen in Gelsenberg. Gelsenberg wurde vor zwei Jahren angefahren. Zu einem Zeitpunkt, als noch kein Wasser in die Kammer eingespritzt wurde, traten in dem Gaskühler Störungen auf, die durch Wassereinspritzung beseitigt werden konnten. Es wurde die Bildung von Ammonkarbonat festgestellt.

Im November 1939 hatte die damals einzige laufende Kammer plötzlich kein Kaltgas mehr. Die Kammer wurde sofort entschlammt. Nach der Notentschlammung wurde die Kammer nochmals mit Gas aufgefüllt. Die Kreislaufleitung wurde auseinander genommen, aber weder Ammonkarbonat noch Propanhydrat festgestellt. Eine Erklärung wurde nicht gefunden. Auch in dem Waschern sind Störungen infolge Druckdifferenz vorgekommen. Bei der Untersuchung wurde gefunden, dass sich die Raschigringe ganz zusammengepresst hatten. Auch hier wurde weder Ammonkarbonat noch Propanhydrat gefunden. Vielleicht hatte sich kurz vor dem Wascher Propanhydrat gesteckt, das dann durchgerissen war.

In der Gasphase ist nichts derartiges vorgekommen.

Seit einiger Zeit sind keine Kreislaufstörungen mehr vorgekommen, vielleicht deshalb, weil die Gaskühler so gefahren wurden, dass vor der Waschanlage Temperaturen von 30/35°C gehalten wurden. Das Produkt verlässt den Abstreifer mit einer Temperatur von fast 60°C und wird im Gaskühler nur auf 35°C heruntergekühlt. Die Leitungen zwischen Abstreifer und Kreislauf sind beheizt. Ebenso werden Iste und Umgänge im Kreislauf beheizt. Gelsenberg spritzt in seinen Kreislauf 500 Liter Wasser/Stunde und Kammer ein. Vor dem Kammerkühler werden 1000 Liter je Stunde eingespritzt. Am Ausgang der Kammer und Eingang der Kreislaufgasseite sind 0,05 % Ammoniak und 2,1 % Kohlensäure, d.h. Kohlensäure ist im Überschuss.

Dr. Reger berichtet über einen Vorfall in Seitz aus dem Januar 1940. Eine in Reserve stehende Kammer für TH war während der Freistperiode repariert worden. Als sie dann mit Gas aufgefüllt wurde (15 000 atm Sanddurchgang), trat starke Druckdifferenz auf. Die Druckdifferenz konnte im Laufe einiger Stunden erniedrigt, aber nicht ganz beseitigt werden; die Kammer wurde wieder geöffnet. Der Krümmer des Eingangs zu Ofen 2 zeigte starke Durchgangverengung. Die Verstopfung bestand aus einer schnee-ähnlichen Masse und lieferte beim Auftauen eine Menge Gas. Das Gas wurde untersucht und ergab folgende Analyse:

20 % Schwefelwasserstoff  
 23 % Methan  
 4,7% Ethan  
 27 % Propan  
 20 % Butan  
 3,7% höhere Kohlenwasserstoffe.

Wasser wird nicht eingespritzt. Der Kreislauf hat eine Temperatur von 30°C. Im Betrieb werden sonst keine Störungen festgestellt.

Dr. Penkert: Der Gaskreislauf Rheinbraun hat im Kühler acht Parallelstränge, Druck 500 atm; 15 % Kohlenwasserstoffe im Kreislaufgas; G-Zahl = 1,5. Der Abtreiber muss wegen Schlammes sehr hoch, d.h. bei 70°C gehalten werden. In die Kammer werden 1000 kg/Std. Wasser eingespritzt. Das Kreislaufgas ist hinter dem Abtreiber mit Wasserdampf gesättigt. Im Kreislaufgaskühler wird auf 25°C heruntergekühlt. Dabei sowie auch an verschiedenen Stellen des Kreislaufes wurden Wasserabscheidungen beobachtet. Wines Tages wurde festgestellt, dass einige der acht Stränge des Gaskühlers keinen Durchgang mehr hatten. An den verstopften Stellen wurde Wasser zugesetzt und Dampf eingeleitet; damit wurden alle Stränge wieder frei. Seitdem wird die Kühleraustrittstemperatur auf 30°C gehalten, und Verstopfungen sind nicht mehr aufgetreten. Der Gehalt des Kreislaufgases an Ammoniak beträgt nur einige mg, der Kohlenstoffgehalt 1-3 %.

In der Gasphase sind bei 300 atm keine Störungen zu verzeichnen gewesen.

Dr. Hahn berichtet über Störungen in der Standmessung. Diese wurden beseitigt, indem die Leitungen beheizt wurden und ausserdem Frischgas als Spülgas verwendet wurde.

Dr. Schmitt: In der kalten Jahreszeit Ende Januar 1941 stieg bei der 6434-Kammer, die mit geringer Belastung gefahren wurde, ohne dass die Temperatur zurückgenommen wurde, die Druckdifferenz im Produktkühler plötzlich an. Das Auftreten der Druckdifferenz war aber kein zwingender Grund zum Abstellen der Kammer. Als nach einiger Zeit durch Produktmangel Gelegenheit geboten war, die Kammer zu untersuchen, wurden Gashydrate gefunden. Das Gashydrat trat auf bei einem Druck von 300 atm und einer Temperatur von 15°C. Die Wassereinspritzung betrug 500 Liter/Std. in dem letzten Regenerator, 1000 Liter/Std. hinter dem Produktkühler und 500 Liter/Std. je Kammer im Kreislauf. Diese hohe Wassereinspritzung wird durchgeführt, um den Ammoniakgehalt im Kreislauf auf 1-2 mg/cm zu senken.

In der Teersumpfkammer bei 700 atm trat zu Anfang beim Verarbeiten von Generatorsteer wahrscheinlich in der Nähe des Kreislaufkühlers Verstopfung auf. Die Abstreifertemperatur lag bei 30/35°C. Bei niedrigerem Druck gelang es, den Gasedurchgang wiederherzustellen. Es wurde auf das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffhydraten geschlossen. Der Abstreifer wurde dann bei 50/60°C gefahren, und es wurden keine Verstopfungen mehr beobachtet.

II. Dr. Nennensmacher gibt eine Literaturübersicht über Gashydrate. Das Referat ist als Anlage 1 beigelegt.

III. Dipl. Ing. Schappert berichtet über den Gaskreislauf bei 700 atm, besonders vom Standpunkt der Messtechnik aus. Das Referat ist als Anlage 2 beigelegt.

Dr. Ullrich: Scholven hat eine Druckdifferenzmessung der gesamten Kammer, es wird die Druckdifferenz der Ölwäsche einschließlich der Kreislaufgaskühlung gemessen, wo eine Gashydrathbildung möglich wäre. Der Zugang um die Ölwäsche kann bei Störungen durch Schnellverschlussventil betätigt werden. Diese Ventile befinden sich auf einem kleinen Raum von 2 qm, sodass es möglich ist, sie innerhalb weniger Sekunden auch von Hand zu betätigen. Die Beheizung dieser kleinen Fläche ist vorgesehen und leicht durchzuführen.

Scholven hat auf der Kohle-Seite keine elektrischen Ventile, sondern Ölgesteuerte Ventile. Ölgesteuerte Ventile haben sich auf der Kohle-Seite besser bewährt.

Dr. Kuppinger zeigt eine schematische Darstellung des Leuna-Kreislaufes. Der Kreislauf ist ungefähr zusammen 1200 m lang. Druck 250 atm. Die Druckdifferenzen werden in Leuna mit gewöhnlichen Manometern der Firma Sekardt gemessen. Die Druckdifferenz beträgt in Leuna nur 27-28 atm. In jeder Kammer ist ein Zeigermanometer. Bei 200 atm zeigen diese Manometer genügend genau an, andere Messungen sind nicht eingebaut. Dr. Kuppinger erwähnte, dass Leuna anstelle der von Dipl. Ing. Schappert vorgeschlagenen Mengennmessungen in den parallelen Leitungen eine Mengennmessung in der Kreislaufgaszweigleitung hätte. Dipl. Ing. Schappert befürchtete, dass diese Messung sehr starken Stößen ausgesetzt sei, während die vorgeschlagenen Mengennmessungen in den parallelen Strängen genügend abgepuffert seien.

Brabag: Bei der Brabag sind grundsätzlich die gleichen Messeinrichtungen wie in Leuna. Die Kreislaufdruckdifferenzmessungen werden nach dem Leuna-System gemessen.

Dr. Fraga: In Welheim werden die Kreislaufdruckdifferenzen doppelt gemessen. Welheim hat zwei schreibende luftgesteuerte Manometer. An diesen Manometern werden aber viele Trägheitserscheinungen beobachtet. Sie schlagen bei einer eintretenden Druckdifferenz gut aus, aber z.B. bei 50 atm Druckdifferenz dauert es 2-3 Minuten, ehe die Manometer den Endausschlag erreicht haben.

Obering. Egli berichtet über die Trägheit der luftgesteuerten Manometer. Systematische Messungen ergaben bei stärkeren Druckdifferenzen Verzögerungen von 2-4 Minuten bis zur Erreichung des Endausschlages, während die Kolbendifferenzmanometer nur eine Verzögerung von wenigen Sekunden haben. Herr Egli schlägt daher vor, an den wichtigsten Stellen der Kreislaufdruckdifferenzhaltung ein luftgesteuertes und ein Kolbendifferenzmanometer parallel einzubauen.

Der Bedienungsmann reguliert am einfachsten nach dem luftgesteuerten Manometer. Er ist jedoch in der Lage, abnormale Druckspitzen an dem Kolbendifferenzmanometer zu erkennen. Gelsenberg hat überlegt, ob man dem Mann, der die Druckdifferenzhaltung bedient, die Freiheit gibt, die Druckdifferenz der Umlaufpumpen zu erhöhen, wenn Störungen auftreten. Man kam aber zu der Ansicht, dass der Mann durch das selbständige Verändern der Umlaufpumpendruckdifferenzen mehr Schaden als Nutzen kann.

IV. Dr. Jacobi: Bei Gasdurchgangstörungen wird sofort ent-  
entschlamt. Es wird zuerst der erste Ofen jeder Kammer ent-  
entschlamt, dann Ofen 2, 3 und 4.

Dr. K. Winkler/Dr. Fraga: In Welheim entschlamt man gleich-  
falls zuerst den ersten Ofen. Welheim hat keine elektrisch ge-  
steuerten Ventile. Die Ventile müssen von Hand bedient werden.  
Für die Notentschlammung des ersten Ofens müssen zwei Ventile ge-  
öffnet werden. Danach werden die Ofen 2, 3 und 4 entschlamt.

Dr. Urban: Schmelzen betätigt immer, wenn Temperaturerhöhungen in den Öfen auftreten, die Notentschlamung. Es werden alle Öfen gleichzeitig entschlammt. Meist kann man bereits nach sechs Stunden schon wieder mit der vollen Kreismenge fahren.

Dr. Pier regte an, im Zusammenhang mit dem Unfall in Pulitz zu überlegen, ob man nicht wieder Zündstellen in den Kammern vorzieht. Auch wies er auf die Erfahrung hin, dass in den meisten Fällen eine Entzündung beim Ausströmen von Gas oder brennbaren Flüssigkeiten zustande komme. Hierüber entspann sich eine längere Diskussion, in der unter anderem

Dr. K. Winkler ausführte, dass je höher der Druck ist, desto leichter sich die austretenden Gase entzündeten. In einem Fall habe sich jedoch das austretende Gas in einer 700 atm-Kammer in Leuna zu spät entzündet. Die Entzündung der Gemischwolke hatte eine sehr grosse Fernwirkung.

Dr. Pier: Aus den Bildern, die Dr. Wissel zeigte, geht hervor, dass man sich überlegen muss, wie man die senkrechten Rohrleitungen in den Kammern entweder sichern kann oder wie man die Öfen auf dem kürzesten Weg oben miteinander verbindet. Man sollte die senkrechten Stücke möglichst vermeiden.

Obering. Berger skizziert einen Vorschlag, die langen heissen Verbindungsleitungen dadurch zu vermeiden, dass man die Steigleitungen in die Öfen mittels Tauchrohren legt und die Öfen lediglich durch kurze Verbindungsleitungen oben miteinander verbindet. Die Länge der Verbindungsstücke wird so nur  $\frac{1}{3}$  der jetzigen Steigleitungen betragen.

Konstruktiv ist die Durchführung ohne weiteres möglich. Besondere Sorgfalt muss in diesem Falle auf die Wärmeausdehnungen der heissen Verbindungsrohre gelegt werden.

Das Tauchrohr müsste zwecks Vermeidung von Verkokung an mittleren Rande des Ofens nach unten geführt werden, ähnlich wie dies beim Heissabscheider der Fall ist.

Es wurde auch der Vorschlag gemacht, jeweils das aus dem Ofen austretende Mehrstück absichtlich zu verschwächen, um sogenannt eine Flattscheibe "beim Durchgehen der Ofen" zu schaffen.

Eine derartige Verschwächung ist möglich und praktisch ausführbar, wenn lediglich der obere Sektor (halber Umfang) eines Passrohres auf eine Länge von etwa 1 m auf Hundrohrwandstärke abgefräst wird.

Anlagen.

Was ist in der Literatur über Gashydrate bekannt.

Referat Dr. Nonnenmacher auf der Erfahrungsaustauschsitzung  
am 4.12.1941 in Ludwigshafen a.Rh.

Man hat sich vor allem in Amerika in den letzten 10 Jahren sehr eingehend darum bemüht, ein klares Bild über die Eigenschaften der Gashydrate zu bekommen. Der Grund hierfür ist verständlich; denn das Auftreten von Gashydraten in Naturgas führenden, eingegrabenen Rohrleitungen führte zu erheblichen Störungen und Unterbrechungen. Ihre möglichst billige Verhütung war daher ein dringendes Gebot. Gashydrate sind schon lange bekannt. Die ersten Vertreter dieser Verbindungen entdeckte 1810 Humphry Davy beim Abkühlen von feuchtem Chlorgas auf  $0^{\circ}\text{C}$  <sup>1)</sup>. Es bildete sich eine kristallinische Substanz, das Chlorhydrat. In den Jahren von 1868 - 1890 fand Villard <sup>2)</sup>, daß auch Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan, Propan, Äthylen und Acetylen befähigt sind, Gashydrate zu bilden. Heute kennt man eine große Zahl von Gasen oder Dämpfen, die Hydratbildner sind. Von den gesättigten Kohlenwasserstoffen sind es noch Isobutan und wahrscheinlich auch n-Butan, nicht dagegen höhere Glieder. Auch  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CH}_3\text{SH}$  bilden Hydrate. Über die Eigenschaften dieser Verbindungen ist folgendes bekannt: Es sind weisse, kristallinische, brennbare Stoffe, die wie Eis ein größeres Volumen als Wasser besitzen. Werden die Bedingungen ausgesetzt, bei denen sie nicht stabil sind, so entweicht das im Hydrat gebundene Gas und ruft ein knackendes Geräusch hervor. Der Dampfdruck der Hydrate ist geringer als der des Wassers bei gleicher Temperatur. Wird z.B.

1) S. Lit. (1)  
2) S. Lit. (1)

feuchtes Propan, das bei  $3,5^{\circ}\text{C}$  mit flüssigem  $\text{H}_2\text{O}$  im Gleichgewicht steht, (wobei Bedingungen vorliegen, bei denen das Hydrat die stabile Phase ist) zu Hydrat umgesetzt, so sinkt der Kondensationspunkt des Gases um  $7^{\circ}\text{C}$ .

Eine genauere experimentelle Untersuchung des Methan- und Äthanhydrates wurde von den amerikanischen Forschern O.L. Roberts, E.R. Brownscabe und L.S. Hore <sup>1)</sup> durchgeführt.

Von W.J. Wilcox, D.B. Carson und D.L. Katz <sup>2)</sup> wurde darüberhinaus noch das Propanhydrat und n-Butanhydrat untersucht.

Das Reaktionsgefäß der zuerst genannten Forscher bestand aus einem starkwandigen, engen Glasrohr, das oben geschlossen, unten offen war. Es war mittels einer Stopfbüchse auf einem Stahlblock montiert. Zur Einstellung einer bestimmten Temperatur war es mit einem Glasmantel umgeben, in dem eine Kühlflüssigkeit bestimmter Temperatur umgepumpt werden konnte. Die Apparatur war so eingerichtet, daß das Glasrohr von unten mittels Kapillaren evakuiert und mit Quecksilber gefüllt werden konnte. Die Füllung des Glasrohres mit Wasser und Methan bzw. Äthan erfolgte ebenfalls mit Hilfe von Kapillaren. In das Glasrohr war von unten ein Draht durch eine Stopfbüchse eingeführt, der elektromagnetisch auf und ab bewegt werden konnte. Die Bildung von Gashydrat erfolgt nämlich nicht immer spontan, wenn die Möglichkeit der Bildung durch Einstellung des Druckes und der Temperatur gegeben ist. Die Bildung ist vielmehr mit erheblichen Hemmungen verbunden, die nur durch kräftiges Schütteln, Stossen oder Rühren aufgehoben werden können. Trotz des Rührers war es bei den Versuchen nötig, zunächst einmal bei gegebener Temperatur mit dem Druck durch Heben des Quecksilberspiegels erheblich über den Gleichgewichtszustand zwischen Gas und Wasser einerseits, Gas und Hydrat andererseits zu gehen, ehe sich spontan ein Kristallisationskeim bildete. Der Gleichgewichtspunkt wurde dann durch Einstellen verschiedener Drucke ermittelt. Je nachdem man mit dem Druck über oder unter dem Gleichgewichtsdruck war, fand eine Volumabnahme durch weitere Hydratbildung oder eine Volumzunahme durch Hydratersetzung statt.

1) S. Lit. (4) und (6)  
2) S. Lit. (7)

In Abbildung 1 sind die Schmelzkurven von Methan-, Äthan-, Propan- und n-Butanhydrat dargestellt. Der Druck ist im logarithmischen Maßstab eingezeichnet, um annähernde Gerade zu erhalten. Aus der Schmelzkurve des Methanhydrats ergibt sich, daß es bei  $0^{\circ}\text{C}$  bei Drucken oberhalb 2,8 at, bei  $10^{\circ}\text{C}$  oberhalb 8 at und bei  $20^{\circ}\text{C}$  oberhalb ca 250 at existenzfähig ist. Die kritische Temperatur, oberhalb der bei noch so hohen Drucken keine Methanhydratbildung mehr möglich ist, beträgt  $21,5^{\circ}\text{C}$ . Die Schmelzkurven des Äthan-, Propan- und n-Butanhydrats unterscheiden sich von der des Methanhydrates dadurch, daß sie von einer bestimmten Temperatur an außerordentlich steil verlaufen, d.h. oberhalb dieser Temperatur praktisch temperaturunabhängig sind. Beim Äthanhydrat liegt dieser Punkt bei  $14,5^{\circ}\text{C}$ , beim Propanhydrat bei  $5,6^{\circ}\text{C}$  und beim n-Butanhydrat wahrscheinlich bei etwa  $1^{\circ}\text{C}$ . Oberhalb dieser Temperaturen sind die Hydrate unter den praktisch vorkommenden Drucken nicht mehr existenzfähig. Das Auftreten dieser Knickpunkte ist dadurch bedingt, daß beim Äthan-, Propan- und n-Butanhydrat im Gegensatz zum Methanhydrat der Zerfall schon unterhalb der kritischen Temperaturen der betreffenden Kohlenwasserstoffe auftritt. Die Knickpunkte stellen Quadrupelpunkte dar, in denen der betreffende Kohlenwasserstoff in gasförmigem und flüssigen Zustand, sein Hydrat und flüssiges Wasser im Gleichgewicht untereinander stehen. Auf der Schmelzkurve unterhalb des Quadrupelpunktes stehen Gas + Wasser einerseits, Gas + Hydrat andererseits im Gleichgewicht, auf der Schmelzkurve oberhalb des Quadrupelpunktes dagegen flüssiger Kohlenwasserstoff + Wasser einerseits, flüssiger Kohlenwasserstoff + Hydrat andererseits.

In Abbildung 2 ist das gesamte Druck-Temperatur-Diagramm der Methanhydratbildung aus Methan und Wasser dargestellt. Danach kann Hydratbildung erst auftreten, wenn der Kondensationspunkt des Methan-Wasserdampfgemisches überschritten wird. In Anwesenheit der flüssigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase findet z.B. bei  $1^{\circ}\text{C}$  und 40 atm sicher Hydratbildung statt. Wird nun die Entwässerung soweit durchgeführt, daß das Wasser nur noch in der

Gasphase vorhanden ist, so bedeutet dies: Die Gleichgewichtskurve zwischen Methan und Wasserdampf einerseits und Methan und flüssigen Wasser andererseits verläuft oberhalb des gewählten Punktes des Phasendiagramms und das Hydrat ist in dem Gebiet, das von dieser Gleichgewichtskurve und der (ursprünglichen) Schmelzkurve des Methanhydrates gebildet wird, nicht mehr existenzfähig.

Die genauere Auswertung der Phasendiagramme der Hydrate ergibt, daß diese Verbindungen die Formel  $KW \cdot 7 H_2O$  haben. Auf einen cbm Kohlenwasserstoff entfallen mithin fast 5 kg  $H_2O$ . Erst bei mehr als 5 kg  $H_2O$ /cbm KW tritt neben dem Hydrat  $H_2O$  in flüssiger Phase auf. Eine Beseitigung von Verstopfungen in Rohrleitungen durch Hydratbildung kann mithin durch Wassereinspritzung erst bei Anwendung großer Mengen erreicht werden. Über die Hydrate von Kohlenwasserstoffgemischen liegen bis jetzt erst wenige systematische Untersuchungen vor. In Abbildung 3 sind von zwei Naturgasen die Kurven, längs denen Hydratbildung einsetzt, nach einer Untersuchung von Wileox, Carson und Katz dargestellt. Demnach findet bei einem Gas, das neben 86,4 % Methan, 6,47 % Äthan, 3,5 % Propan und 2,13 % Butan enthält, Hydratbildung noch bei  $25^{\circ}C$ , d.h.  $3,5^{\circ}$  oberhalb der kritischen Temperatur des Methanhydrates, statt. Offensichtlich besitzen Kohlenwasserstoffgemische mit einem hohen Prozentgehalt an Methan einen Quadrupelpunkt der Hydratbildung, der oberhalb des kritischen Punktes des Methanhydrates liegt. Jedoch läßt sich durch Extrapolation der vorhandenen Versuchsergebnisse schließen, daß sicher oberhalb  $35^{\circ}C$  Hydrate irgendwelcher Kohlenwasserstoffgemische bei den praktisch vorkommenden Drucken nicht mehr existenzfähig sind.

Nach den Gesagten ist es klar, daß für die Praxis vor allem die folgenden drei Möglichkeiten, Hydratbildungen zu vermeiden, in Frage kommen: Druckerniedrigung, Heizung der Rohrleitungen oder Entwässerung des Gases.

Die Entwässerung der Gase kann in der Weise durchgeführt werden, daß in die betreffende Rohrleitung eine wasserentziehende Flüssigkeit, z.B. Alkohol oder eine  $CaCl_2$ -Lösung, einge-

spritzt wird. Nach einer Angabe von Hammerschmidt<sup>1)</sup> konnte im Falle einer Naturgas führenden Leitung noch bei 40 atm und 1,7 - 3,3°C Hydratbildung durch Zugabe einer 18 %  $\text{CaCl}_2$ -Lösung verhindert werden. Der in Amerika am meisten begangene Weg ist jedoch der, die Trocknung der Gase in besonderen Anlagen durch Kühlen und Komprimieren oder durch Trockenmittel oder durch eine Kombination beider Methoden durchzuführen. In Abbildung 4 sind die charakteristischen Daten eines Trocknungsprozesses mit  $\text{CaCl}_2$ -Lösung angegeben. Soll z.B. der Taupunkt eines Gases von 7,1°C auf -3,9°C gesenkt werden, so ist die Anwendung einer 35 %igen Lösung nötig. Die Schwierigkeiten des Verfahrens beruhen in dem Auftreten von Korrosionen. Um sie zu vermeiden, muß darauf geachtet werden, daß keine unedlen Metalle mit der Lösung in Berührung kommen und kein Sauerstoff Zutreten kann. Auch arbeitet man zweckmäßig mit schwach alkalischer Lösung. Außer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung werden großtechnisch 96 %iges Diäthylenglykol, 85 %iges Glycerin, ferner  $\text{LiCl}$ - und  $\text{ZnCl}_2$ -Lösungen verwendet. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Taupunktserniedrigung bei Arbeitstemperaturen von 32°C und 4,4°C.

Tabelle.

Lösung	Taupunktgniedrigung bei	
	32°C	4,4°C
$\text{LiCl}$	37	22
$\text{ZnCl}_2$	31	22
Diäthylenglykol (96%)	28	25
Glycerin (85%)	18	17
Calciumchlorid	17	13

Neuerdings wird in Amerika in einigen Anlagen auch schon Gebrauch gemacht von festen Adsorbentien wie  $\text{CaCl}_2$ , Silikagel, Natriumhydroxyd und Aluminiumoxyd. Man erreicht auf diese Weise eine praktisch vollständige Entfernung des Wasserdampfes.

ges. Nonnenmacher

1) S. Lit. (2) und (3)

Literaturverzeichnis.

- 1) Schröder "Geschichte der Gashydrate,"  
S.ä.chem.u.chem.techn.Vorträge 29, 1927, S.1-98.  
(dasselbst auch ausführliche Angabe der Literatur bis 1927).
- 2) E.G. Hammerschmidt  
"Gashydrate."  
Amer. Gas Ass. Monthly 18, 1936, S. 273.
- 3) E.G. Hammerschmidt  
Nat. Petr. News, Mai 1940, R 162.
- 4) O.L. Roberts, R.E. Brownson and L.S. Hors.  
"Methan- und Athanhydrate."  
Oil and Gas Journ. Dezember 1940, S. 37
- 5) A.P. 2 225 959 Dezember 1940.
- 6) O.L. Roberts und Mitarbeiter  
Petr. Eng. Vol. 12, Nr. 6, März 1941, S. 56.
- 7) W.J. Wilcox, D.B. Carson and D.L. Kats.  
"Natural Gashydrates."  
Ind. Eng. Chem. Vol. 33, Nr. 5, Mai 1941, S. 662.

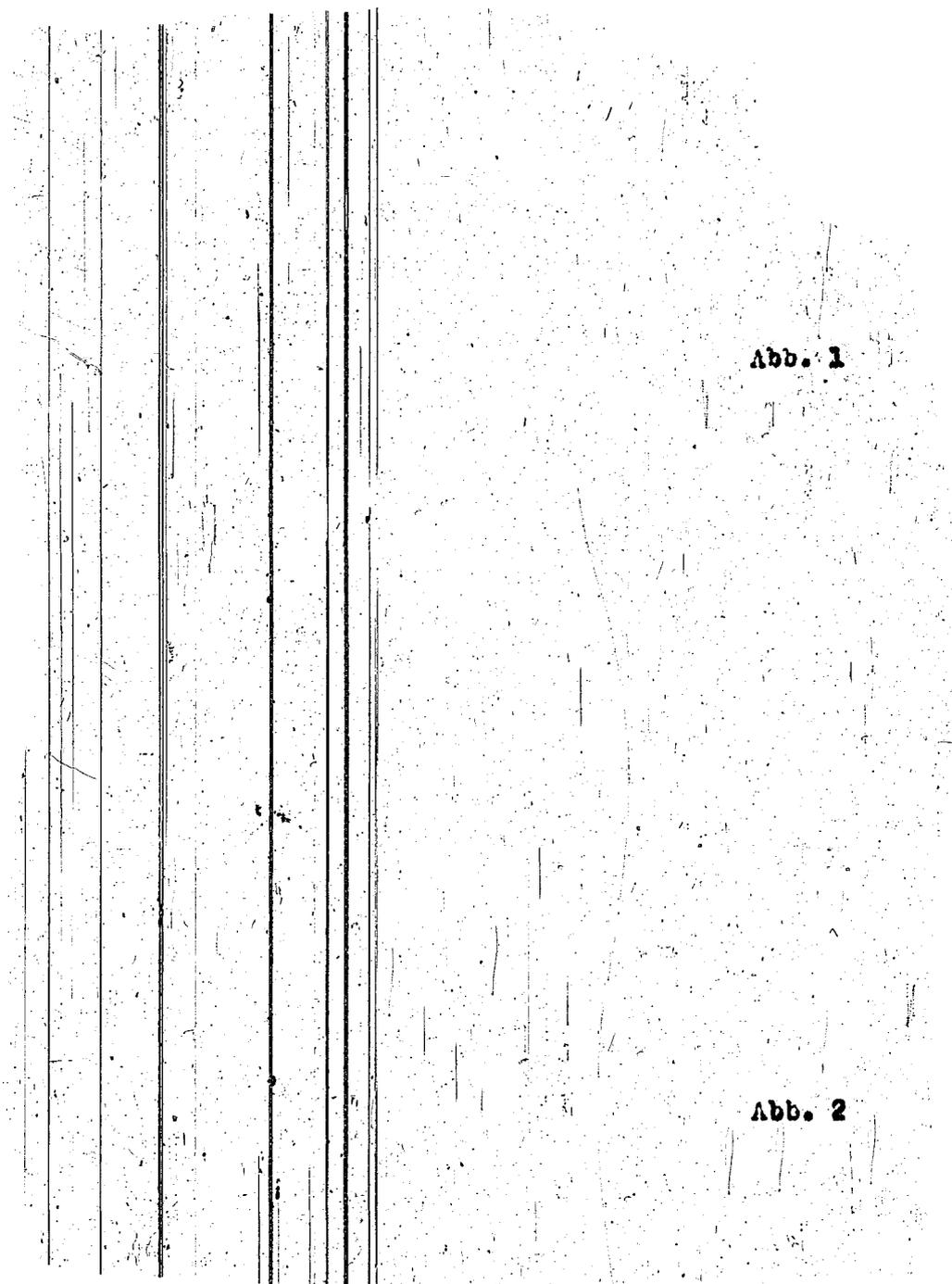


Abb. 1

Abb. 2

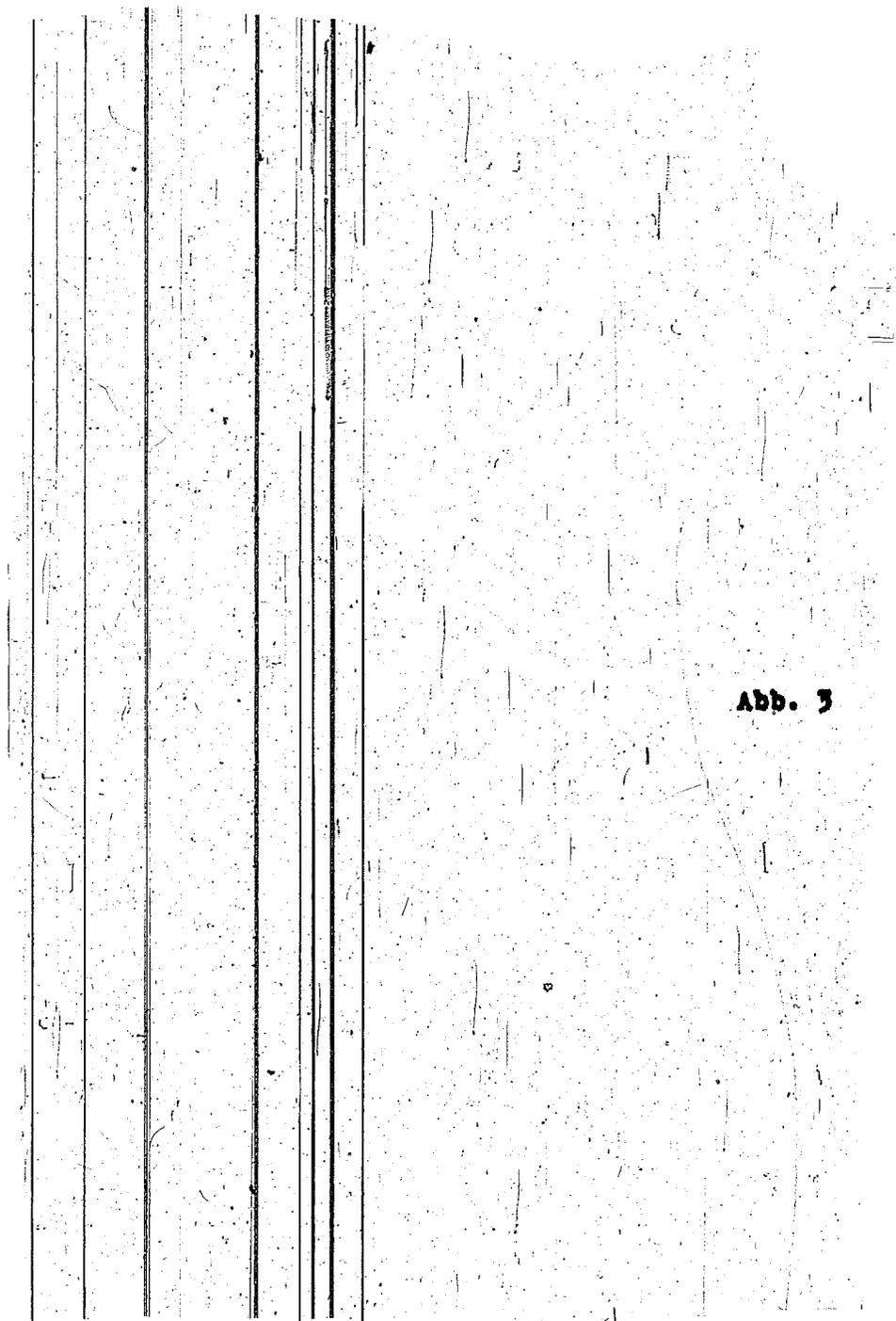


Abb. 3

Der Gaskreislauf bei 700 at Hydralkammern,  
besonders vom Standpunkt der Kamertechnik.

( Referat Dipl.-Ing. Schappert auf der Erfahrungsaustausch-  
Sitzung am 4.12.1941 in Ludwigshafen a.Rh. )

Die Kreislaufaufführung ist auf Bild I vereinfacht schematisch dargestellt, jedoch unter Zugrundelegung der Stettiner Verhältnisse:

Gasumlaufpumpen,  
Kammern einschl. Abstreifer,  
Ölwäsche.

Meist hängen in einem Gaskreislauf mehrere Kammern parallel, so wie auch die Ölwäsche meist aus mehreren Aggregaten besteht. Da man nun über eine bestimmte Dimension der Kreislaufleitungen nicht hinausgeht, z.B. 180er Leitung bei den 700 at-Anlagen, so werden die Kreislaufleitungen parallel verlegt, wobei die Ringschaltung bevorzugt wird. Die Gasumlaufpumpen werden über den Umgang kurz geschlossen, wobei der Hauptzweck des Umgangs der ist, überschüssiges Gas der Kammer aufzunehmen oder fehlendes abzugeben durch entsprechendes Regulieren des Ventils. Im Prinzip gilt jedoch immer dieses vereinfachte Schaltbild:

Die wichtigsten Drücke in diesem System werden immer laufend beobachtet, meist registriert. Die absoluten Drücke  $P_1$  und  $P_4$  interessieren zunächst als Höchst- und Tiefdruck im ganzen System.

Die Druckdifferenz  $P_1 - P_4 = \Delta P_4$  wird nach der Anzeige eines Differenzdruckschreibers gehalten. Dieser Differenzdruck, dessen obere Begrenzung durch die Leistung der Gasumlaufpumpen gegeben ist, richtet sich nach der Kammer mit der größten Druckdifferenz, schon um nicht unnötig elektrische Energie zu verbrauchen. Es sei erwähnt, dass die Umlaufpumpen für die 700 at-Anlage zunächst für einen Differenzdruck von 100 at ausgelegt waren, später jedoch

für 70 at und es wird zu überlegen sein, ob auf Grund dieser Besprechung der Differenzdruck wieder auf etwa 75 oder 80 at erhöht werden soll.

Natürlich ist die Druckdifferenz jeder Kammer von Wichtigkeit, die im Grossen und Gansen vom Durchsatz abhängt, wenn nicht Unregelmässigkeiten, wie z.B. Verstopfungen oder Verkrustungen höhere Druckdifferenzen hervorrufen. Diese Druckdifferenz kann nun entweder direkt als Differenzdruck oder durch Aufzeichnen der beiden absoluten Drücke Kammer-Ein- und Ausgang auf ein Diagramm ermittelt werden.

Das Kammeringangsventil stellt einen variablen Widerstand dar und ist umso weniger gedrosselt, je höher die Druckdifferenz der Kammer liegt. Während daher der Druck  $P_2$  in einem System mit mehreren Kammern entsprechend den verschiedenen Druckdifferenzen der Kammer selbst schwanken kann, ist der Druck  $P_3$  am Ausgang jeder Kammer praktisch gleich, da die Ölvische einen konstanten Widerstand darstellt und die Umlaufpumpen-Saugseite ebenfalls bei einem konstanten Druck arbeitet.

Es lassen sich daher rechnermässig 2 Differenzdrucke bilden, die von gewissen Interesse sind:

- 1.)  $\Delta P_1$ ; neben den druckseitigen Kreislaufleitungen mit ihren Armaturen und Ventilen muss der Hauptanteil dieses Widerstandes im Eingangsventil liegen. Es hat sich als Regel herausgebildet, dass dieser Differenzdruck des Eingangsventils etwa mindestens 10-15 at betragen soll, damit das Kaltgas mit genügendem Überdruck den Ofen auströmen kann. In einzelnen Fall kann jedoch dieser Differenzdruck auch unterschritten werden, wenn z.B. mehr Regeneratoren als gewöhnlich eingebaut sind oder auch der Vorheizler selbst einen grossen Widerstand darstellt. Damit steht das Kaltgas beim Eintritt in den ersten Ofen unter einem Überdruck von rund 80-85 at. Fällt nun dieser Überdruck aus irgendeinem Grund schlagartig auf die Hälfte zusammen, so ist klar, dass die auströmende Gasmenge ebenso plötzlich erheblich zurückgeht, bis durch entsprechendes Öffnen der Kaltgasventile die notwendige Kaltgasmenge wieder herge-

stellt ist. Es ist daher der Wunsch verständlich, auch diese Druckdifferenz des Eingangsventils jederzeit beobachten zu können. So hat z.B. Pülitz seit einiger Zeit bereits geplant, an dieser Stelle bei jeder Kammer ein Differenzmanometer einzubauen.

- 2.) Die andere, fast ebenso wichtige Druckdifferenz  $\Delta p_g$  umfasst neben den saugseitigen Kreislaufleitungen vor allem die Ölwäsche, die ebenso wie die Kammeranlage aus mehreren Aggregaten besteht. Der verschiedene Widerstand der einzelnen Wascher wird durch das Eingangsventil zu jedem Washer kompensiert und es ist klar, dass man mit dieser Art der Regelung nur bis zu einer gewissen Grenze gehen kann, da sonst die Steigerung dieser Druckdifferenz auf Kosten des notwendigen Kammerdrucks geht, der, wie oben gesagt, für die Kaltgasversorgung bestimmend ist. Wenn es auch nicht gerade lebenswichtig ist, diese Druckdifferenz etwa zu registrieren, so dürfte es doch zweckmässig sein, diesen Differenzdruck wenigstens aus den Absolutdrücken  $P_3$  und  $P_4$  laufend auszuwerten, um eine allmähliche sich einstellende Veränderung rechtzeitig erkennen zu können. So hat man daher auch in Pülitz schon Wochen vor der Störung, als man durch stärkere Temperaturschwankungen im Kreislaufgaskühler Unregelmässigkeiten in den Strömungsverhältnissen vermutete, die Druckdifferenz der gesamten Wäsche einschliesslich Gaskühler registrierend gemessen und fand, dass der Wert höher liegt als man theoretisch erwarten dürfte. Dieser erhöhte Widerstand bereitete zwar noch keine Betriebschwierigkeiten, da man die Gesamt-Druckdifferenz der Umlaufpumpen noch bedeutend (bis 100 at) steigern konnte. Immerhin deutete diese festgestellte Erhöhung der regulären Druckdifferenz auf vielleicht schon vorhandene, wenn auch noch geringe Ansätze. Es dürfte daher vielleicht zu empfehlen sein, diese in Stettin nur vorübergehend eingebaute Messung zum mindesten überall dort vorzusehen, wo mit Verstopfungen mit Gashydraten oder Ammoncarbonat zu rechnen ist.

Um nun bei parallelen Kreisläufen rasch und sicher beurteilen zu können, welcher der beiden Stränge mehr oder weniger verstopft ist, könnte man daran denken, die durch die einzelnen Stränge gehenden Gasmengen mit Drosselscheiben zu messen, sowie ja auch bei einer elektrischen Parallelschaltung die Strommessung in jedem einzelnen Strang gestattet, die elektrischen Widerstände in jedem Strang zu ermitteln. Man müsste dabei auf das in den Kreislauf kontinuierlich eingespritzte Wasser Rücksicht nehmen. Dabei ist es gar nicht so sehr notwendig, die jeweiligen Mengen genau zu messen, sondern es genügt, vergleichbare Ausschläge zu erhalten. Man könnte auch daran denken, die Drosselscheiben in einen Nebenschluss unterzubringen, sodass man sie gelegentlich herausnehmen und untersuchen kann.

Es wird nun zweckmässig sein, den Druckdifferenzmanometer für  $\Delta P_g$ , ferner die Drosselscheiben der beiden Stränge mit der Druckdifferenzhaltung räumlich zusammenzulegen. Der Mann an der Differenzhaltung ist dann imstande, die normalen Druckschwankungen, die also durch das Regeln der Gasmengen an den Kammer entstehen, zu unterscheiden von Druckschwankungen, die durch Verstopfungen entstehen. Denn die Massnahmen, die in diesen beiden Fällen zu ergreifen sind, sind einander entgegengesetzt: Bei der ersten Art der realen Druckerhöhung wäre das Umgangventil zu öffnen, bei der durch Verstopfung hervorgerufenen müsste zunächst die Druckdifferenzleistung der Umlaufpumpen ausgenutzt werden, die dann vielleicht imstande ist, die Verstopfung wegzudrücken.

Auf dem Schaubild IX sind die Druckverhältnisse aufgezeichnet, wie sie sich für einen Gaskreislauf ergeben, in dem 3- und 4-fach Kammer zusammen angeordnet sind. Da die Belastung der 4-fach-Kammer  $\frac{1}{3}$  höher ist als die der 3-fach-Kammer, so ist die Druckdifferenz rund 50 % höher, wenn man davon absieht, dass die Eingangsgasmenge nicht auch um  $\frac{1}{3}$  höher zu sein braucht.

In diesem Beispiel beträgt die Druckdifferenz an den Gasumläufpumpen	55 at.
Es ist daher bei einer Pumpenleistung von	70 at
noch eine Druckreserve von	15 at
vorhanden.	

Die 55 at teilen sich nun wie folgt auf:

- |                                       |       |
|---------------------------------------|-------|
| 1.) Kreislauf-Druckleitungen          | 2 at. |
| 2.) Kreislauf-Saugleitung und Ölwanne | 6 at. |

Die Druckdifferenzen der Kammern mögen  
schwanken zwischen 18 und 32 at.  
Demnach schwanken auch die Vorbrücke  
an dem Eingangsventil zwischen 29 und 15 at.

Die schraffierte Fläche bedeutet jeweils  $\Delta p_2$ , d.h. die  
Druckdifferenz Kammerzugang-ausgang und zwar ist diese Druck-  
differenz nochmals aufgeteilt:

- die obere einfach-schraffierte Fläche bedeutet  
Druckdifferenz Regeneration + Vorheizung,
- die mittlere doppelt-schraffierte Fläche bedeutet  
Druckdifferenz der Öfen,
- und die untere einfach-schraffierte Fläche Druck-  
differenz Regenerations-Rückweg + Kühler + Abstreifer.

Es ergeben sich 3 wichtige Gesichtspunkte hieraus:

1. Der Kammer-Vordruck wird unterstützt durch die vor den Öfen  
liegende Druckdifferenz, da ja das Kaltgas zu den Öfen ge-  
wissermaßen kurz geschlossen ist.
2. Die Kammer mit dem geringsten Widerstand, also dem grössten  
Vordruck, liegt hinsichtlich des Wasserstoffpartialdrucks  
infolge dieses erhöhten Vordrucks ungünstiger als die Kam-  
mern mit grösseren Widerstand.

Zusammenfassend lässt sich sagen:

Die normale Ausrüstung des 700 at Gaskreislaufes hinsichtlich  
der Druckmessinstrumente, also

- Absolutdrucke Umlaufpumpen Druck-Saugseite,
- Kreislauf-Druckdifferenz,
- Druckdifferenz jeder Kammer,

genügt vollkommen, um den normalen Betriebsanforderungen ge-  
wachsen zu sein. Um jedoch auch dem in Pölitz eingetretenen erst-  
maligen Fall, dass sich Kreislaufleitungen schlagartig verstopfen  
begegnen zu können, werden zusätzliche registrierende Instrumente  
vorgeschlagen:

1. Druckdifferenzmessung des Eingangsventils jeder Kammer,
2. Druckdifferenzmessung der gesamten Waschanlage,

3. evtl. Einbau von je 1 Drosselscheibe in jeden parallelen Strang auf der Saugseite des Gaskreislaufes.
4. Die Kreislaufdruckdifferenz doppelt zu messen und zwar mit zwei auf verschiedenen Messprinzipien beruhenden Instrumenten, s.B. einem luftgesteuerten und einem Kolbendifferenzmanometer.

gez. Schappert.

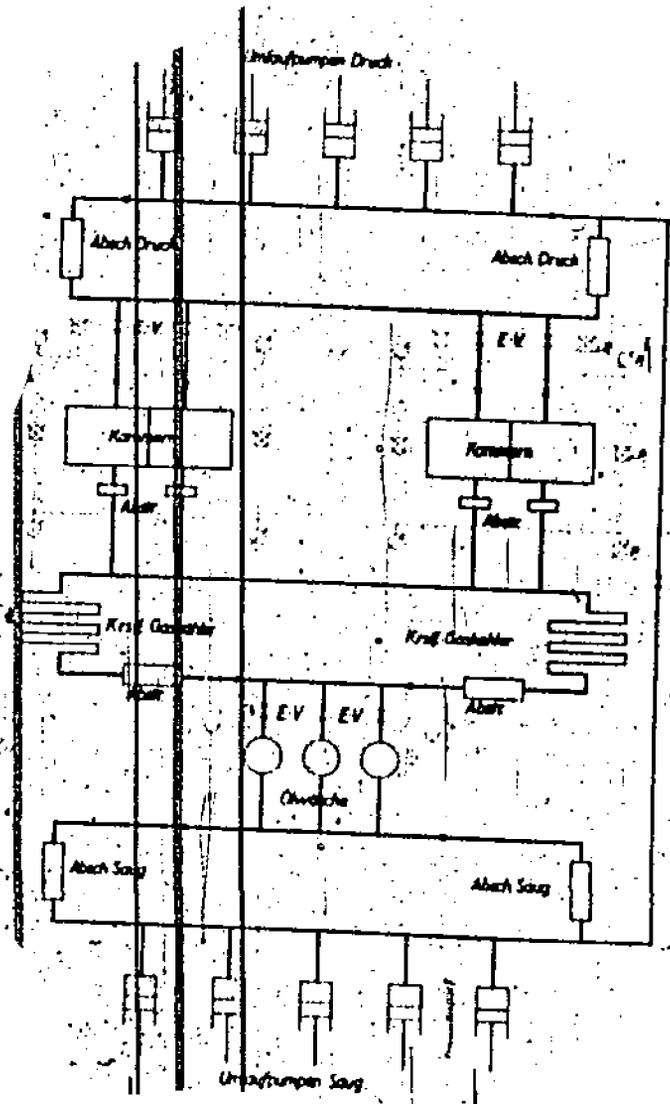
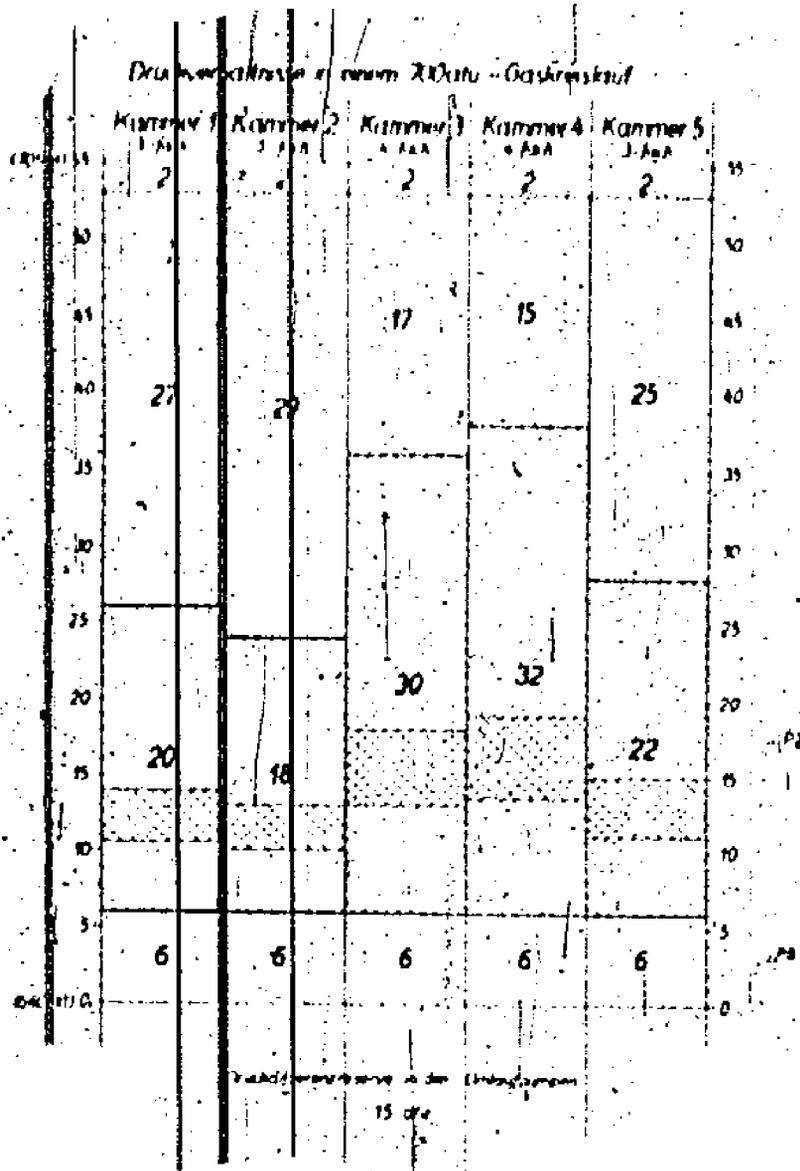


Abbildung I

Druckverhältnisse in einem X-Datu - Gasrohrlauf



**Abbildung IX**