

# Verfuche über gegenseitige Lösungsfähigkeit von Teerölen

Von J. Plückerhain, Hamburg.

Die bei der Destillation des Steinkohlenteers anfallenden Teeröle (Mittel-, Schwer- und Anthrazenöl) sind infolge ihrer chemisch gleichartigen Zusammensetzung an sich in jedem Verhältnis miteinander mischbar. Die genannten Öle enthalten jedoch kristallisierbare Körper, die je nach der Zusammensetzung der betreffenden Öle und der Temperatur in mehr oder minder großen Mengen sich aus diesen Ölen auscheiden und dann zu mancherlei Beanstandungen Veranlassung geben können. Es handelt sich hierbei in der Hauptsache um das vorwiegend im Mittel- und Schweröl enthaltene Naphthalin und um die aus verschiedenen Verbindungen bestehenden sogenannten Anthrazenrückstände des Anthrazenöls. Der Anteil der in diesen Ölen in Lösung verbleibenden kristallisierbaren Verbindungen ist von deren Zusammensetzung und von der jeweils eingehaltenen Temperatur weitgehend abhängig.

Außerdem hat sich herausgestellt, daß das von etwa 180 bis 240 °C siedende Mittelöl, selbst wenn es mit Naphthalin gesättigt ist, noch insofern ist, größere Mengen an Anthrazenrückständen in Lösung zu halten. Umgekehrt kann ein mit Anthrazenrückständen gesättigtes Anthrazenöl ohne Erhöhung der Temperatur zusätzliche Mengen an Naphthalin in nennenswerten Mengen lösen.

Diese Eigenschaft der Teeröle war vor einigen Jahren für den Teerdestillationsbetrieb der Norddeutschen Kohlen- und Cokeswerke<sup>1)</sup> von besonderer praktischer Bedeutung, da aus verschiedenen Gründen Veranlassung vorlag, ohne Verschlechterung der vorgeführten Meßdaten dieser Öle, möglichst große Mengen an Naphthalin- und Anthrazenrückständen in ihnen zu lösen. Die in der Arbeit von W. Demann<sup>2)</sup> über die gegenseitige Lösungsfähigkeit verschiedener Öle gemachten Mitteilungen geben deshalb Veranlassung, die feinerzeit in unseren Betrieben durch-

geführten Verfuche kurz zu beschreiben, da sie eine umfassende Befestigung des betreffenden Teiles der in dieser Arbeit hierüber gemachten Mitteilungen darstellen.

Es handelt sich um Verfuche, unter verschiedenen Bedingungen der Temperatur und der Mischung die Aufnahmefähigkeit von Mittel- und Anthrazenöl für Anthrazen bzw. Naphthalin zu prüfen und dabei das Optimum derjenigen Mischungen zu finden, bei deren Einhaltung möglichst große Mengen dieser beiden genannten Körpergruppen in Lösung gebracht werden können.

In einem ersten Verfuch wurde nach Zahlentafel I ein Anthrazenöl I, das der Anthrazenfraktion entnommen war und bei 24stündiger Auskühlung bei 0 ° noch 6% Anthrazenrückstände enthielt, mit einem bei 0 fatzfreien Mittelöl I in verschiedenen Mischungsverhältnissen gemischt. Die in Zahlentafel I angegebenen Mischölproben wurden nach gründlichem Vermischen 24 Stunden auf 0 ° gekühlt und bei dieser Temperatur abgetrennt. Die sich dabei z. T. auscheidenden Anteile wurden gewogen und als gesunderer Rückstand in % bezogen auf die jeweilige Mischung, angegeben. Diesen Werten wurden die sich aus den jeweiligen Mischungsverhältnissen ergebenden errechneten Rückstandsmengen gegenübergestellt. Die Unterschiede des errechneten und des gefundenen Rückstandes ergeben die im einzelnen Fall durch die Mischung zusätzlich gelösten Anteile.

Die Verfuchsergebnisse zeigen, daß bereits bei einem Gehalt der Mischung an Mittelöl I von 30%, die im Anthrazenöl enthaltenen Rückstände voll in Lösung blieben. Der Verlauf der bei den einzelnen Mischungen beobachteten Rückstandsbildung wird durch Abbildung I (Seite 24) veranschaulicht. Die Linie AB gibt den errechneten Rückstandgehalt der Mischungen an; die Fläche BCD begrenzt die durch Verfuche festgestellte Rückstandsbildung, so daß die Fläche ACD den infolge der Beimischung von Mittelöl I in Lösung gegangenen Teil der Rückstandsbildner, aufgetragen über dem Mischungsverhältnis, darstellt.

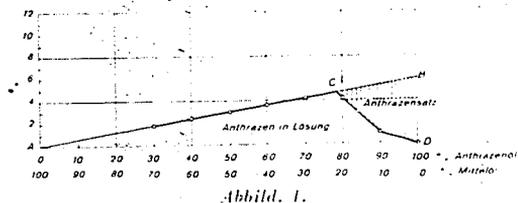
Zahlentafel I.

Destillation	Prozent										
	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	
Satzfreies Mittelöl I (26,1% saure Öle)	180	240	250	Anfang	70	60	50	40	30	20	10
Anthrazenöl I mit 6% Rückstand	223	300	360	Anfang	30	40	50	60	70	80	90
Gefundener Rückstand										0,6	1,5
Errechneter Rückstand					1,8	2,1	3,0	3,6	4,2	4,8	5,1
In Lösung geblieben					1,8	2,1	3,0	3,6	4,2	4,2	0,9

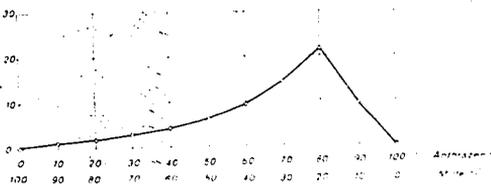
1) G. Prüfer: Betriebserfahrungen mit der kontinuierlichen Teerdestillation mit Bohrenöfen. Technische Mitteilungen Krupp 5 (1937) S. 10-13.

2) W. Demann: Glückauf 76 (1940) S. 61-68.

31A



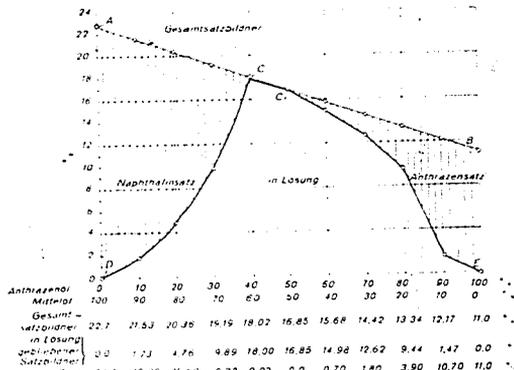
Abbild. 1.



Abbild. 1a.

Rechnet man sich aus diesen Angaben die in Lösung gegangenen Anthrazenrückstände, umgerechnet auf jeweils 100 Teile Mittelölaufsatz, um (vgl. Abbild. 1a), so liegt das Optimum der löfenden Wirkung des Mittelölaufsatzes unter den hier eingehaltenen Bedingungen bereits bei einem Mifchungsverhältnis Mittelöl 1 Anthrazenöl 1 von 20:80. Bei dieser Auswertung ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei steigendem Zufatz an Mittelöl über dieses Mifchungsverhältnis hinaus die zur Verfügung stehenden Anteile an errechneten Anthrazenrückständen gleichlaufend mit dem abkinkenden Gehalt dieser Mifchungen an Anthrazenöl abkinken.

Für die Inlöfinghaltung der Rückstände bedarf es jedoch grundsätzlich nicht der Satzfreiheit des einen oder anderen Mifchungspartners, wie die Veruche nach Zahlentafel 2 und Abbildung 2 zeigen. Zur Klärung der hiermit zusammenhängenden Fragen wurde statt eines bei 0 ausgekühlten und satzfreien

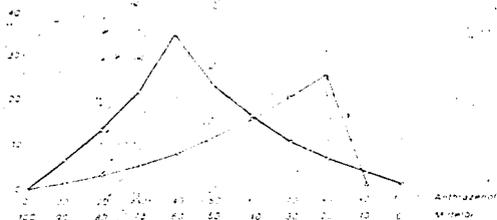


Abbild. 2.

Mittelöls, wie es bei Veruch 1 verwendet wurde, ein Mittelöl 2 verwendet, das unter den bereits beschriebenen analytischen Bedingungen einen Gehalt an Roh-naphthalin bei 0 von 22,7% hatte. Dieses Mittelöl 2 wurde mit einem Anthrazenöl 2 gemifcht, das unter den gleichen Bedingungen Aufseheidung von Anthrazenrückständen in der Höhe von 11% zeigte. Ein Vergleich der gefundenen mit den errechneten Rückstandsmengen zeigt, daß in allen Mifchungen beträchtliche Anteile an Naphthalin und Anthrazen in Lösung gehalten wurden. Kennzeichnend ist, daß bei dem Mifchungsverhältnis 50:50 keinerlei Rückstand gefunden wurde, so daß etwa bei diesem Mifchungsverhältnis das Optimum einer gegenseitigen löfenden Wirkung beider Öle aufeinander liegen dürfte. Bei den gefundenen Rückständen wurde hierbei unterstellt, daß bei Gehalten an Anthrazenöl unterhalb 50% lediglich Naphthalin und oberhalb 50% lediglich Roh-anthrazen auskristallisiert. In Abbildung 2 begrenzt die Gerade AB den in den Ölmifchungen errechneten Gefamtrückstand, während die Flächen ACD bzw.

Zahlentafel 2.

Defillation	Prozent												
Mittelöl 2 mit 22,7% Naphthalin	C 100	2 250	100	90	80	70	60	50	30	20	10	0	
Anthrazenöl 2 mit 11% Anthrazen	253 Anfang	360 81	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Gefundener Rückstand													
Naphthalin	22,7	19,8	15,6	9,3	0,02			0,7	1,8	3,9	10,7	11,00	
Anthrazen												0	
Errechneter Rückstand													
Naphthalin	22,7	20,13	18,16	15,89	13,62	11,35	9,08	6,81	4,51	2,27			
Anthrazen		1,1	2,2	3,3	4,1	5,5	6,6	7,7	8,8	9,9	11,00		
Summe	22,70	21,53	20,36	19,19	18,02	16,85	15,68	14,42	13,34	12,17	11,00		
In Lösung geblieben													
Naphthalin		0,63	2,56	6,59	13,6	11,35	9,8	6,81	4,51	2,27			
Anthrazen		1,1	2,2	3,3	4,1	5,5	5,9	5,9	1,7				
Summe		1,73	4,76	9,89	18,0	16,85	15,7	12,71	9,21	2,27			



Abbild. 2a.

BCE die Höhe der gefundenen Naphthalin- bzw. Anthrazenrückstände begrenzen. Die Fläche DGE umschließt dann den bei der Mischung in Lösung gegangenen Rückstand an Naphthalin und Anthrazen zusammen.

Die Kurves DGE läßt erkennen, daß größere Anteile beider Öle erforderlich sind, um die Auskristallisation sowohl von Naphthalin als auch von Anthrazenrückständen vollkommen zu vermeiden. Denn zwischen C und C<sub>1</sub> berührt sie die Kurve ACB des errechneten Rückstandsgehaltes. Innerhalb dem der Strecke CC<sub>1</sub> entsprechenden Zwischenraum der Mischungsverhältnisse 40:60 und 50:50 des Anthrazenöls 2 mit dem Mittelöl 2 liegen daher auch die optimalen Mischungsverhältnisse beider hier verwandten Öle vor. Man erfährt auch daraus, daß die lösende Wirkung des Mittelöls 2 auf die Anthrazenrückstände des Anthrazenöls 2 trotz des eignen hohen Gehaltes an Rohnaphthalin noch recht hoch ist und gegenüber den Versuchen nach Abbildung 1 und Zahlentafel 1 nicht nachgelassen hat. Andererseits zeigt sich aber bei diesen Versuchen weiterhin, daß durch die Einwirkung des Anthrazenöls erhebliche Mengen des im Mittelöl enthaltenen Naphthalins gelöst worden sind. So wurden z. B. in der Mischung 40% Anthrazenöl 2, 60% Mittelöl 2, fast 13,6% Naphthalin und gleichzeitig etwa 4,1% An-

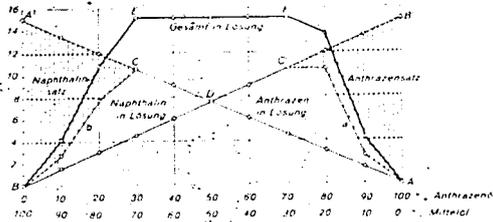
thrazenrückstände gelöst. Eine weitergehende Auswertung der gegenseitigen optimalen Lösung, d. h. von Naphthalin durch Anthrazenöl 2 und von Rohanthrazen durch das Mittelöl 2, bereitet grundsätzliche Schwierigkeiten. Sie werden dadurch verurfacht, daß die oben gemachte Annahme nicht exakt nachgewiesen werden kann, nämlich daß bei den Mischungen mit Anthrazenöl 2-Gehalten unterhalb 50%, nur Naphthalin auskristallisiert (vgl. Zahlentafel 2). Eine in gleicher Weise wie bei Abbildung 1a vorgenommene Auswertung der optimalen Lösung von Naphthalin durch Anthrazenöl 2 (Kurve b', Abbild. 2a) bzw. von Rohanthrazen durch Mittelöl 2 (Kurve a', Abbild. 2a) würde, bezogen auf jeweils 100 Teile Zusatz an Anthrazenöl 2 bzw. an Mittelöl 2, ergeben, daß das Optimum der naphthalinlösenden Wirkung bei dem Verhältnis Mittelöl 2:Anthrazenöl 2 wie 20:80 mit rund 25% des Anthrazenöls und der rohanthrazenlösenden Wirkung bei dem Verhältnis 60:40 mit rund 34% des Mittelöls 2 liegt.

Da die Höhe der so errechneten optimalen Lösung von der recht unterschiedlichen Höhe des Gehaltes beider Mischungspartner an Satzkörpern beeinflusst sein konnte, wurden daher bei Versuch 3 Öle mit gleichen Gehalten an Körpern, die bei 0 auskristallisieren, gemischt, und zwar ein Anthrazenöl 3 und ein Mittelöl 3; beide wurden durch entsprechende Behandlung auf einen Gehalt an Anthrazenrückständen bzw. an Rohnaphthalin von 15%, die bei 0 auskristallisieren, in gleicher Weise eingestellt. Die Versuchsergebnisse sind in Zahlentafel 3 zusammengefaßt. In ähnlicher Weise wie bei Zahlentafel 1 wurde dem in Naphthalin und Rohanthrazen unterteilt gefundenen Rückstand der in gleicher Weise unterteilte errechnete Rückstand gegenübergestellt. Es wurde hierbei unter Vorwegnahme der später zu erklärenden Ergebnisse dieser Versuche unterteilt, daß die bei geringeren Gehalten an Anthrazenöl 3 bzw. an Mittelöl 3 gefundenen Auscheidungen, da sie stets kleiner sind als der errechnete Rückstand, ausschließlich aus-

Zahlentafel 3.

Destillation	Prozent																							
	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0		
Mittelöl 3*) mit 15% Naphthalin	180	2																						
	250	90																						
Anthrazenöl 3 mit 15% Anthrazen	215	Anfang																						
	360	80																						
Gefundener Rückstand																								
Naphthalin		15,0	10,83	4,17																	1,5	10,8	15,0	
Rohanthrazen			0																					
Summe		15,0	10,83	4,17																	1,5	10,8	15,0	
Errechneter Rückstand																								
Naphthalin		15,0	13,5	12,0	10,5	6,0	7,5	6,0	4,5	3,0	1,5													
Rohanthrazen			1,5	3,0	4,5	9,0	7,5	9,0	10,5	12,0	13,5	15,0												
Summe		15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0												
In Lösung gelieben																								
Naphthalin			2,67	7,83	10,5	9,0	7,5	6,0	4,5	3,0	1,5													
Rohanthrazen			1,50	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5	10,5	2,7													
Summe			4,17	10,83	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	13,5	4,2													

\*) Das Öl enthält 26% saure Öle

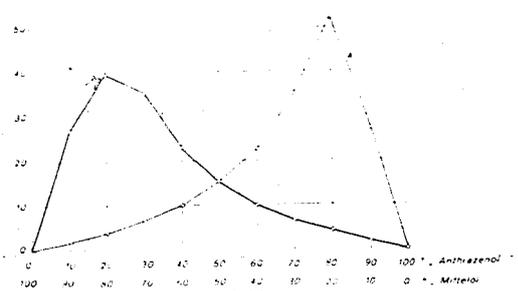


Abbild. 3.

denjenigen Anteilen bestehen, die rechnermäßig in weitaus größerer Menge in den betreffenden Mischungen vorliegen. Dieser Schlussfolgerung ist ungeachtet der Tatsache, daß sie nicht exakt nachgewiesen werden kann, insofern eine Berechtigung nicht abzuspüren, als innerhalb des mittleren Bereichs der Mischungsreihe keinerlei Auscheidungen mehr auftreten.

Der Unterschied zwischen den gefundenen und errechneten Rückstandsmengen gibt wieder den auf Rohnaphthalin und Rohanthrazenrückstände aufgeteilten in Lösung gegangenen Rückstand an.

Auch bei diesem Versuch ergibt sich das gleiche Bild wie beim vorhergehenden, bei dem das Öl wirklich dem Betrieb entnommen worden war. Durch einen Zusatz von 30% Mittelöl wurde das gefamte im Anthrazenöl 3 enthaltene Rohanthrazen, das sind 10,5% dieser Mischung, in Lösung gehalten. Die Umkehrung der Mischung, 30% Anthrazenöl 3 mit 70% Mittelöl 3, zeigt das gleiche Ergebnis. Die Einwirkung des Mittelöls 3 auf die Inlösunghaltung des Rohanthrazens ist dabei etwas stärker als die des Anthrazenöls 3 auf das Naphthalin. Während bei einem Zusatz von 20% Mittelöl 3 nur noch 1,5% Anthrazenrückstand festgestellt wurde, betrug der Rückstand an Naphthalin bei der umgekehrten Mischung 4,17%. In der Abbildung 3 sind die Ergebnisse des Versuchs 3



Abbild. 3a.

wiedergegeben. Das Schaubild gibt eine übersichtliche Darstellung der Mischvorgänge über den in Lösung gebliebenen Rückstand bzw. den Satz. Der Naphthalinanteil der Mischreihe wird durch die Linie AA' begrenzt, der Anthrazenanteil durch die Linie BB' und deren Gehalt an Gesamtrückstandsbildnern, d. h. an Naphthalin und Rohanthrazen, durch die Linie AB'. Die Flächen innerhalb der Linien ABC und BAC stellen den von den Ölmischungen in Lösung gehaltenen Naphthalinanteil bzw. Anthrazenanteil dar. Es wird während das nicht in Lösung gegangene Naphthalin und Anthrazen von den schraffierten Flächen ABC und BAC dargestellt werden. Der Inhalt der Fläche BEFA stellt die in den einzelnen Mischungen gelösten Gesamtmengen an Naphthalin und Rohanthrazen dar. Es ergibt sich, daß beiderseits einer über dem Mischungsverhältnis 50:50 gedachten aufgetragenen senkrechten Linie beide Seiten der in Abbildung 3 dargestellten vorgenannten Kurven und Flächen im großen und ganzen spiegelbildlich gleich sind. Daraus ist zu folgern, daß die gegenseitige lösende Einwirkung beider Mischungs-partner mit gleichen Gehalten an Rückständen, die bei 0 auskristallisieren, praktisch gleich ist.

Zahlentafel 4.

Defillation	Prozent											
	C	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Mittelöl 1*) mit 25% Naphthalin	180 Anfang 240 30	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Anthrazenöl 1 mit 25% Anthrazenrückständen	300 Anfang 360 30	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Gefundener Rückstand												
Naphthalin		25,0	18,15	14,03	10,45	5,11	0,19	2,23	8,08	11,93	19,98	25,0
Anthrazen		25,0	18,15	14,03	10,45	5,11	0,19	2,23	8,08	11,93	19,98	25,0
Summe		25,0	36,30	28,06	20,90	10,22	0,38	4,46	16,16	23,86	39,96	50,0
Errechneter Rückstand												
Naphthalin		25,0	22,5	20,0	17,5	15,0	12,5	10,0	7,5	5,0	2,5	
Anthrazen		25,0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	22,5	25,0
Summe		25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
In Lösung geblieben												
Naphthalin			4,35	7,33	8,7	10,38	12,5	10,0	7,5	5,0	2,50	
Anthrazen			2,5	3,59	6,75	9,38	12,31	12,77	9,12	6,7	5,02	
Summe			6,85	10,97	15,45	19,86	24,81	22,77	16,62	11,77	7,52	

\*) Das Öl enthält 20% freie Öl

3417

In der Abbildung 3a (Seite 26) wurde wiederum der Versuch unternommen, die lösende Einwirkung des Mittelöl-3 auf die im Anthrazenöl-3 enthaltenen Anthrazenrückstände und des Anthrazenöl-3 auf das im Mittelöl-3 enthaltene Rohnaphthalin, bezogen auf 100 Teile Mittelöl-3 bzw. 100 Teile Anthrazenöl-3, für die einzelnen Mischungsverhältnisse festzustellen. Die Kurven a' und b' zeigen, daß das optimale Lösungsvermögen sowohl gegen die Anthrazenrückstände als auch gegen Naphthalin bei den Mischungsverhältnissen 20:80 liegt. Die Kurven lassen allerdings erkennen, daß das Lösungsvermögen des Mittelöls 3 gegenüber den Anthrazenrückständen etwas größer ist als das des Anthrazenöls gegenüber dem im Mittelöl enthaltenen Naphthalin. Es sei vorweggenommen, daß diese Erscheinung auf den Gehalt des Mittelöls 3 an lauren Ölen zurückzuführen ist.

Aus der Abbildung 3 ist weiterhin ersichtlich, daß die gegenfeitige Lösungs-fähigkeit der beiden Mischungs-partner bei weitem noch nicht erschöpft ist. Denn von einer Erschöpfung des Lösungsvermögens kann man erst sprechen, wenn bei allen Mischungsverhältnissen noch größere Mengen an Auscheidungen auftreten.

Es wurde daher ein weiterer Versuch 4 mit einem Mittelöl 4 und einem Anthrazenöl 4 durchgeführt, die zunächst wieder von Naphthalin- und Anthrazenrückständen befreit und darauf anstatt mit je 15%, wie bei dem vorhergehenden Versuch, mit 25% Naphthalin- bzw. Anthrazenrückständen versetzt wurden. Die Ergebnisse gehen aus Zahlentafel 4 (Seite 26) und Abbildung 4 hervor.

Wie daraus ersichtlich ist, mit 0,19% Anthrazen nur das Mittelöl des Mischungsverhältnisses 50:50 so gut wie fast frei. Es ergibt sich ferner, daß mit steigendem Zusatz an Mittelöl vom Mischungsverhältnis 50:50 ab die Lösungs-fähigkeit des Mittelöls 4 gegen Anthrazen etwas geringer ist als unter gleichen Bedingungen die des Anthrazenöls gegen Naphthalin. Hinsichtlich des Zwecks der Aufstellung des Versuches 4 kann man die Feststellung treffen, daß das Lösungsvermögen der Öle unter den vorliegenden Bedingungen gerade noch ausreicht, um ihre Rückstände in Lösung zu halten und

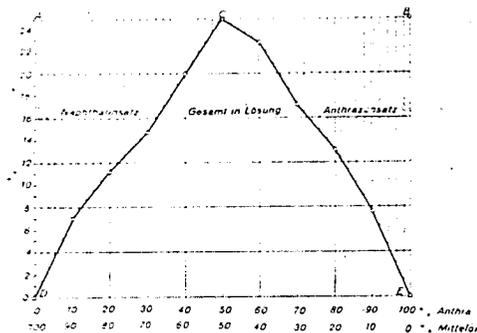


Abbildung 4.

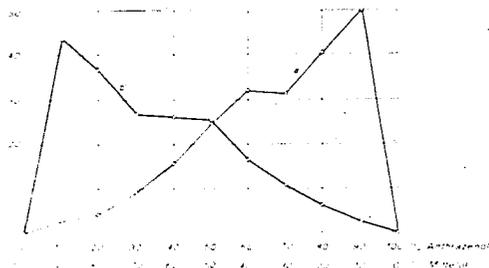


Abbildung 4a.

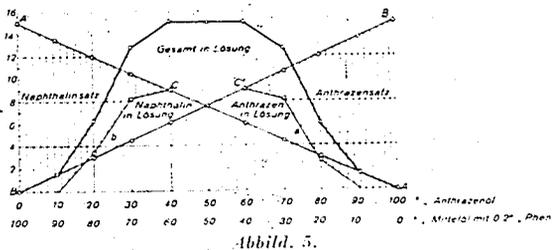
daß ferner das Lösungsvermögen der beiden Öle gegen ihre Rückstände fast gleich groß ist.

Das optimale Mischungsverhältnis liegt sowohl für das Mittelöl 4 als auch für das Anthrazenöl 4 bei den Mischungsverhältnissen 10:90 (Abbildung 4a). Die Verschiebung gegenüber den Ergebnissen der vorhergehenden Versuche ist ausschließlich durch den höheren Gehalt beider Mischungs-partner an Rückständen zu erklären.

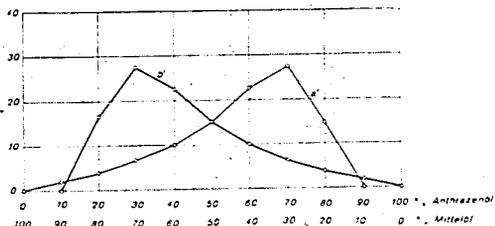
Zahlentafel 5.

Destillation	Prozent											
	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0	
Phenolfreies Mittelöl mit 15% Naphthalin	190	260	330	400	470	540	610	680	750	820	890	960
Anthrazenöl mit 15% Anthrazen	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
Gefundener Rückstand												
Naphthalin	15,0	13,5	12,0	10,5	9,0	7,5	6,0	4,5	3,0	1,5	0	
Anthrazen	0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5	12,0	13,5	15,0	
Errechner Rückstand												
Naphthalin	15,0	13,5	12,0	10,5	9,0	7,5	6,0	4,5	3,0	1,5	0	
Anthrazen	0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5	12,0	13,5	15,0	
Summe	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	
In Lösung gelassen												
Naphthalin			3,3	3,22	3,0	2,75	2,4	2,1	1,8	1,5	1,2	
Anthrazen		1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5	12,0	13,5	15,0	
Summe		1,5	6,3	7,72	9,0	10,25	11,4	12,6	13,8	15,0	15,0	

3574



Abbild. 5.



Abbild. 5a.

Durch eine Verordnung der Reichsstelle für Mineralöl<sup>3)</sup> derzufolge die fauren Öle dem Mittelöl entzogen werden mußten, wurde die Frage aufgeworfen, welchen Einfluß die fauren Öle auf den hier geprüften Lösungsvorgang besitzen. Zur Klärung dieser Fragen wurden dem Mittelöl 3 die fauren Öle durch erschöpfende Behandlung mit Natronlauge reiflos entzogen und das so erhaltene Mittelöl 5 mit einem Anthrazenöl 5, das in feiner Zufammenfetzung von der des Anthrazenöls 3 praktisch keine Abweichungen zeigte, in verschiedenen Verhältnissen gemischt (vgl. Zahlentafel 5, Seite 27, und Abbild. 5). Es ist erheblich, daß die

Lösungsfähigkeit des phenolfreien Mittelöls 5, verglichen mit der des stark phenolhaltigen Mittelöls 3, erwartungsgemäß erheblich kleiner ist. Während bei einem Zufatz von 20% des phenolhaltigen Mittelöls 3 zum Anthrazenöl 3 10,5% Anthrazen in Lösung gehalten wurden, sind bei dem gleichen Mischungsverhältnis vom phenolfreien Mittelöl 5 nur noch 2,9% Anthrazen in Lösung gehalten worden. Die Abbildung läßt ferner erkennen, daß das Lösungsverhältnis der beiden beteiligten Öle im Gegenfatz zum Verlauf 3 fast ganz gleich geworden ist: denn die Flächen A'BC und ABC' sind praktisch gleich groß.

Trägt man auch für die Versuchsergebnisse der Zahlentafel 5 die relativen Lösungswerte auf, so ergibt sich Abbildung 5a. Wie die beiden Kurven a' und b' zeigen, liegt sowohl beim Mittelöl 5 als auch beim Anthrazenöl 5 das Optimum der lösenden Wirkung bei den Mischungsverhältnissen 30:70.

Die Zahlentafel 6 zeigt einen Mischverfuch eines Anthrazenöls 6 und eines Schweröls, deren Rückstände zunächst ausgekühlt wurden und denen dann wieder je 15% Naphthalin bzw. Anthrazen zugefetzt wurden.

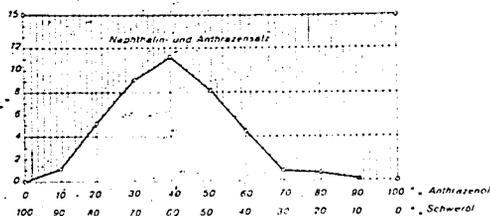
Die Auskühlung der Verfuchserihen und das Abnutfchen der Rückstände erfolgte wie bei den vorhergehenden Verfuchen 3 bis 5. Die Lösungsfähigkeit dieser beiden Öle ist, wie nicht anders zu erwarten war, geringer als beim Anthrazenöl 3 und Mittelöl 3. In allen Mischungen sind noch ungelöste Mengen beider Rückstandsbildner vorhanden. Nur in der Mischung 40% Anthrazenöl, 60% Schweröl 1 ist das Naphthalin bis auf einen kleinen Rest gelöst geblieben, während das Anthrazen nur zur Hälfte seines Anteils in Lösung ging. Die Lösungsfähigkeit des Schweröls 1 gegen Anthrazen ist erheblich geringer als die des Anthrazenöls gegen Naphthalin: in der Mischung 30% Schweröl mit 70% Anthrazenöl blieb kein Anthrazen gelöst, während in der umgekehrten Mischung 6,08, das sind 57% des Naphthalinanteils, in Lösung blieben. Die Abbildung 6 (Seite 29) läßt den erheblich geringeren Einfluß des Schweröls 1 auf die Inlösunghaltung der Rückstände

<sup>3)</sup> Brennstoff-Chemie 17 (1936) S. 39.

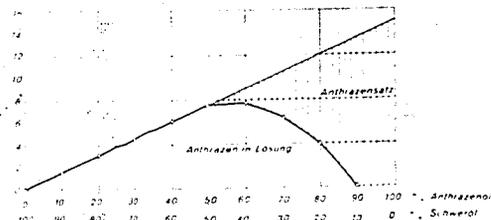
Zahlentafel 6.

Destillation	Prozent												
	C	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0	
Schweröl 1 mit 15% Naphthalin	232 Anfang 300 90												
Anthrazenöl mit 15% Anthrazen	273 Anfang 360 88	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
Gefundener Rückstand													
Naphthalin													
Anthrazen													
Summe		15,0	13,88	9,88	5,71	3,73	6,80	10,53	14,19	14,40	2,85	15,0	
Errechneter Rückstand													
Naphthalin		15,0	13,5	12,0	10,5	9,0	7,5	6,0	4,5	3,0	1,5 <sup>o</sup>	0	
Anthrazen		0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5	12,0	13,5	15,0	
Summe		15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	
In Lösung geblieben													
Naphthalin													
Anthrazen													
Summe			1,12	3,12	9,26	11,27	8,20	4,47	0,81	0,60			

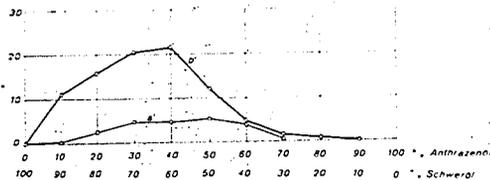
36A



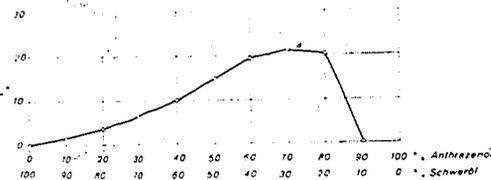
Abbild. 6.



Abbild. 7.



Abbild. 6a.



Abbild. 7a.

in den einzelnen Mischungen im Vergleich zum Mittelöl erkennen. Aus dem Verlauf der Kurve ist ersichtlich, daß in allen Mischungsverhältnissen noch größere Mengen an Naphthalin- und Anthrazenrückstände ungelöst blieben. Die Höchstmenge der vom Schweröl 1 in Lösung gehaltenen Anthrazenrückstände betrug 3,2%, während die Höchstmenge des vom Anthrazenöl in Lösung gehaltenen Naphthalins 8,5% betrug. Das optimale Lösungsvermögen des Schweröl 1 gegen Anthrazenrückstände liegt bei dem Mischungsverhältnis Schweröl 1 gegen Anthrazenöl 6 50:50 und das des Anthrazenöls 6 bei dem Mischungsverhältnis Anthrazenöl 6 Schweröl 1 40:60 (Abbild. 6a).

Wird dem Schweröl das Naphthalin entzogen, so wird seine Lösungsfähigkeit besser. Zahlentafel 7 und Abbildung 7 zeigen das Ergebnis des Mischversuches eines naphthalinfreien Schweröls 2 mit dem Anthrazenöl des vorhergehenden Versuches.

Wie ersichtlich, ist die Lösungsfähigkeit des Schweröls 2 gegenüber dem Schweröl 1 nicht unerheblich gestiegen, erreicht jedoch nicht annähernd die Lösungsfähigkeit des Mittelöls 3 und bleibt auch noch hinter der des phenolfreien Mittelöls 5 zurück. Diese Ver-

fuchsergebnisse zeigen, daß die gegenseitige Lösungsfähigkeit der Öle mit der Zunahme der Siedelagen des Mischungspartners erheblich nachläßt. Das Schweröl ist daher, soweit es darauf ankommt, größere Mengen Anthrazenrückstände in Lösung zu halten, weniger geeignet als ein Mittelöl, wie es zu den Versuchen 1, 3 und 5 verwendet wurde.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Untersuchungen der Nachweis, daß durch eine Mischung von Mittelölen und Anthrazenölen wechselseitig ein großer Teil der in diesen Ausgangsölen enthaltenen kristallisierbaren Verbindungen in Lösung gehalten werden kann, wobei es nicht erforderlich ist, daß das eine oder andere Öl reiflos von seinen Rückstandbildnern befreit wird. Es zeigt sich vielmehr, daß beide Mischungspartner noch große Anteile auskristallisierbarer Stoffe ohne Beeinträchtigung ihrer Lösungsfähigkeit enthalten können. Die günstigsten Lösungsergebnisse wurden bei Anwesenheit gleicher Rückstandbildner sowohl im Mittelöl als auch im Anthrazenöl erhalten. Die Höchstmengen an Naphthalin und Anthrazenrückständen, die den Ölen unter Berücksichtigung der vorliegenden Bedingungen zugefetzt

Zahlentafel 7.

Destillation		Prozent										
Satzfreies Schweröl	C	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
	300 Anfang 90											
Anthrazenöl mit 15% Anthrazen	300 Anfang 360 III	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Gefundener Rückstand Anthrazen .....								1,20	1,20	7,96	13,5	15,0
Errechner Rückstand Anthrazen .....			1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5	12,0	13,5	15,0
In Lösung geblieben Anthrazen .....			1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	7,72	6,3	4,04		

37A

werden können, betragen für jeden Mischungs-partner 15 bis 20%. Hierbei liegt das optimale Lösungsvermögen des Mittelöls gegen die im Anthrazenöl enthaltenen Anthrazenrückstände bei 20 bis 30%, und das des Anthrazenöls gegen Naphthalin bei 30%. Die Lösungsvermögen des Mittelöls ist am größten, wenn es größere Mengen an lauren Ölen enthält. Von geringerer Lösungswirkung gegen Anthrazenrückstände ist das höher siedende Schweröl. Durch Herausnehmen der Rückstandsbilder aus dem Schweröl konnte dessen Lösungsvermögen verbessert werden. Die Ergebnisse dieser Versuche konnten mehrfach im Großbetrieb

bestätigt werden und gestatteten es, unter weitgehender Anpaffung an die jeweilige Abfatzlage und unter Vermeidung von Beanstandungen der Heizölverbraucher, die Heizöldecke entsprechend zu strecken. Gleichzeitig gestatteten die nach den vorstehend gefehilderten Richtlinien vorgenommenen Mischungen, auf die Beheizung der Lagerbehälter teilweise zu verzichten.

In diesem Zusammenhang war die Fettfällung besonders wertvoll, daß die auf diese Weise erhaltenen Mischöle unter sonst gleichen Verhältnissen ein gleiches Verbrennungsverhalten zeigten.

## Über das Vorkommen von Zinkverbindungen in Kohle und in den Erzeugnissen der Kohlenentgasung

Von F. Grimmdahl.

Über das Vorkommen von Zinkverbindungen in den mineralischen Beimengungen der Kohle sind im Schrifttum nur spärliche Angaben gemacht worden, wie z. B. von Simmersbach<sup>1)</sup>, Muck<sup>2)</sup>, Döring und Erberich<sup>3)</sup>, die sich lediglich darauf beschränken, das Zinkvorkommen in den mineralischen Beimengungen der Kohle als solches anzuführen. Abgesehen von den allgemeinen Befragungen, das Vorkommen von Buntmetallen, von seltenen Metallen und von seltenen Erden in der Kohlenasche<sup>4)</sup> nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu ermitteln und auszuwerten, interessieren die Zinkgehalte von Kohlen seit einigen Jahren in einem andern Zusammenhang, nämlich deshalb, weil z. B. in den bei der Hochtemperaturverkokung gewonnenen Teeren verschiedener Anlagen sich das Zink in etwas größerer Menge findet als in dem Durchschnitt der Teere des rheinisch-westfälischen Reviers. Die höheren Zinkgehalte der Teere bereiten einige Schwierigkeiten bei der Pechverkokung insofern, als sich im Pechkoks der Zinkgehalt der Teere noch weiterhin anreichert und der Verwendung der Pechkoks z. T. hinderlich ist. Aus diesem Grunde sollte die Frage der Herkunft der unterschiedlichen Zinkgehalte in den Teeren geprüft werden<sup>5)</sup>. Es dürfte angenommen werden, daß diese mehr oder weniger von Unterschieden in den Zinkgehalten der Ausgangskohle abhängig seien. Da es nicht nur darauf ankam, die unterschiedlichen Zinkgehalte der verschiedenen Teere zu begründen, sondern auch Mittel ausfindig zu machen, sie entsprechend zu senken, mußte es als zweckmäßig angesehen werden, neben einer Prüfung des Zinkgehaltes der Koks-kohle und von Flückkohlen verschiedener Anlagen auch zu prüfen, ob im Aufbereitungsgang der Kohle deren Zinkgehalte gesenkt werden können.

Es sei vorausgeschickt, daß von Anfang an vermutet wurde, daß in ähnlicher Weise, wie es bei der Durchführung einer Phosphorbilanz der Verkokung nachzuweisen war, durch Aufbereitungstechnische Maßnahmen die Zinkgehalte überproportional mit einer Senkung des Aschegehaltes absinken würden, und daß damit zugleich auch ein Mittel an die Hand gegeben sei, die Zinkgehalte der bei der Verkokung der betreffenden Kohlen gewonnenen Teere in gleichem Sinne zu beeinflussen.

Erst dann, d. h. nach Prüfung der Zinkgehalte verschiedener Koks-kohlen, Flückkohlen und Aufbereitungsprodukte, war die Aufgabe gestellt, eine Zinkbilanz der Verkokung durchzuführen, um einen Nachweis über den Verbleib des in der Kohle enthaltenen Zinks im Koks und in den übrigen bei der Verkokung anfallenden Kohlenwertstoffen zu geben und auszuweisen, welcher Anteil des Kohlenzinks im Teer wiedergefunden wird. Aus diesem Grunde gliedert sich die Arbeit in drei Teile:

1. Bestimmung der Zinkgehalte in Koks-kohlen und Flückkohlen.
2. Bestimmung der Zinkgehalte in verschiedenen Aufbereitungs-erzeugnissen.
3. Nachweis des Zinks in Koks und in den Kohlenwertstoffen und Aufstellung einer Zinkbilanz der Verkokung.

### 1. Bestimmung der Zinkgehalte in Koks-kohlen und Flückkohlen.

Die Koks-kohle einer Anlage A wurde auf Zinkverbindungen untersucht, und zwar zuerst in der Kohle selbst, unter der Voraussetzung, daß das Zink als Zinkblende vorliegt, wie es ja auch im Schrifttum angegeben ist<sup>6)</sup>. Zu diesem Zweck wurden 50 g einer wie für die Aschebestimmung<sup>7)</sup> also unter 0,2 mm aufgearbeiteten Koks-kohlenprobe mit Salzsäure bei 50 bis 60 C. 3 Stunden digeriert. In der Lösung wurde das Zink als Zinkpyrophosphat bestimmt und als Zinkoxyd berechnet. Es ergaben sich Werte, die zwischen 0,020 und 0,040% Zinkoxyd lagen. Die Restkohle wurde bei 600 Verascht. In dieser Asche konnte

<sup>1)</sup> Simmersbach: Grundlagen der Kokschemie (1906) S. 226.  
<sup>2)</sup> Muck: Chemie der Steinkohle (1906) S. 137.  
<sup>3)</sup> Glückauf 71 (1908) S. 532.  
<sup>4)</sup> Engewitter: Verwertung der Wertstoffe (1908) S. 279. A. Krummelt: Kohlenasche, eine große noch unerschöpfte Rohstoffquelle. Chem. Ind. 61 (1908) S. 126; V. A. 394.  
<sup>5)</sup> Auf Anregung von Herrn Dr. F. Müller.