

Herrn Dr. Gloth
Herrn Dir. Schmalfeldt
Gruppe A,
dchlfd. Herrn Dr. Tönnis.

Ph. H.
2168 - 30/4.03

B e r i c h t

über den Versuch im Synthesegaserzeuger 3b
mit Abzweigung des Erzeugungsgasstromes vor
dem Trockenrohr
vom 1. bis 14. Juni 1942.

L. Meyer

Der Zweck des Versuches

war, die Zusammensetzung und Beschaffenheit des Synthesegases, bes. hinsichtlich seines Schwefelgehaltes, festzustellen, wenn der Erzeugungsgasstrom, entgegen dem sonst geübten Verfahren, nicht zum Zweck der Ausnutzung seiner fühlbaren Wärme für die Rohkohlentrocknung durch das Trockenrohr geführt wird.

Während der Umwälzgasstrom nach wie vor, die Rohkohle trocknend, das Trockenrohr passierte, wurde der Erzeugungsgasstrom vor diesem abgezweigt und durch zwei parallel geschaltete Abhitze-kessel geleitet, in denen er seine fühlbare Wärme zur Dampferzeugung abgab. Er durchlief dann eine neu erstellte, nur ihm vorbehaltene Anlage zur Staubtrockenabscheidung und ging über Erzeugungsgaswäscher und Gebläse ins Netz. Nach der Trennung der beiden Gasströme am Ende des Vergasers I wurde der Erzeugungsgasstrom vor seinem Eintritt in die Abhitze-kessel noch durch den Vergaser II geführt, in dem die Möglichkeit einer Wärmenachbehandlung mittels Sauerstoff vorgesehen war.

Die Ausführung des Versuches

geschah so, daß am 1. und 2. Juni die Anlage wie sonst gefahren, also das gesamte Gas durch das Trockenrohr geführt wurde, um die zum Vergleich notwendigen, dem sonst geübten Verfahren entsprechenden Grundwerte zu erhalten. Am 3. Juni wurde der Erzeugungsgasstrom vor dem Trockenrohr abgezweigt und so bis zum Ende des Versuches am 14. Juni gefahren.

Umwälz- und Erzeugungsgas wurden in der ganzen Zeit fortlaufend Tag und Nacht analytisch überwacht, wobei erhebliche Störungen nicht eintraten. Es wurden durch mehrmalige tägliche Stich-

proben die Gaszusammensetzung und durch Dauerproben der Gehalt des Gases an Schwefelwasserstoff, organischen Schwefel und Öl festgestellt, sowie in den letzten Tagen auch der vergaste Kohlenstaub zur Untersuchung entnommen. Zur Analytik sei noch bemerkt, daß der organische Schwefel durch Verbrennung im Kolben mit Luft und das Öl durch Abkühlung des getrockneten Gasstromes auf -70° bestimmt wurde.

Das Ergebnis des Versuches,

das qualitativ den Erwartungen entspricht, ist zahlenmäßig in den beigegeführten Zahlentafeln I und II zusammengestellt.

Bei Betrachtung der Zahlentafel I zeigt sich zunächst allgemein, daß in der Zeit vom 8. bis 14. Juni die Anlage sehr gleichmäßig gelaufen ist, und ein deutlicher Unterschied gegenüber dem Vergleichsversuch am 1. und 2. Juni mit Führung des Erzeugungsgasstromes durch das Trockenrohr erkennbar ist. Dieser Unterschied ist am 3. und 4. Juni, also den ersten Tagen nach der Umstellung des Gasstromes, nicht so klar ersichtlich. Das betrifft insbesondere den organischen Schwefel. Dieser Befund kann seine Ursache nur in den nicht vergleichbaren, noch nicht eingespielten Betriebsbedingungen haben.

Im einzelnen zeigt sich, daß der organische Schwefel in den Tagen vom 8. bis 14. Juni im Erzeugungsgas im Durchschnitt (unter Ausscheidung des analytisch unrichtigen Wertes vom 8. 18-6 Uhr) 34,4 % des Gehaltes im Umwälzgas betrug, wobei er etwa die Hälfte der Zeit, insbes. vom 9. bis 11. Juni, dauernd unter 30 % lag. Vom gesamten organischen Schwefel liegt ein Teil gebunden im Öl vor. Dieser Anteil schwankt für das Umwälzgas, und zwar sowohl für den 1. und 2. Juni, als auch in der Zeit nach der Umstellung, vom 8. bis 14. Juni, zwischen 5,2 und 14,6 % und liegt meistens bei etwa 10 % oder darunter. Am 1. und 2. Juni schwankt dieser Anteil für das Erzeugungsgas zwischen 4,0 und 4,6 % (Umwälzgas: zwischen 5,4 und 7,0 %). Diese Verminderung des Ölschwefels des Erzeugungsgases ist auf die bessere Ölauswaschung im Erzeugungsgaswäscher zurückzuführen. Mit der Gasumstellung nun geht der Ölschwefelgehalt

Im Erzeugungsgas sowohl absolut, als relativ sehr stark zurück. Er beträgt von 8. bis 14. Juni im Durchschnitt noch 0,0018 g oder 0,8 % des gesamten organ. Schwefels des Erzeugungsgases, gegenüber 4,3 % am 1. und 2. Juni.

Auch der Ölgehalt erfährt eine deutliche Abnahme. Wird der Ölgehalt des Umwälzgas gleich 100 gesetzt, so sind die Mittelwerte für das Erzeugungsgas für 1. und 2.: 79,3; 3. und 4.: 48,3 und 8. bis 14. Juni: 40,2. Die Öle des Umwälzgas waren sämtlich gelb gefärbt, während die des Erzeugungsgases ab 3. Juni alle farblos waren.

Die Gehalte des Erzeugungsgases, in % der Gehalte des Umwälzgas ausgedrückt, zeigten im Durchschnitt vom 1.-2. zum 8. bis 14. Juni einen Rückgang

für Öl:	von 79,3	auf 40,2 %
" organischen Schwefel:	" 100	" 34,4 "
" Ölschwefel:	" 68,4	" 3,2 "

Der Schwefelgehalt des Öles hat sich also in weit höherem Ausmaß verringert, als der Abnahme der Ölmenge entspricht.

Erwähnt sei noch, daß vom 9. bis 11. Juni neben dem organischen Schwefel auch das Öl die niedrigsten Mengenwerte aufwies, was ohne Zweifel auf die gleiche Ursache, nämlich die Bedingungen im Vergaser I, zurückzuführen ist.

Für den Schwefelwasserstoff ergibt sich nach der Gasumstellung keine Veränderung gegenüber dem vorherigen Zustand.

Die Betrachtung der Gasanalysen auf der Zahlentafel II ergibt, wenn man 1 mit 2', also mit den luftfrei berechneten Werten des Erzeugungsgases, vergleicht, daß das Umwälzgas durchweg 0,3 % $C_n H_{2n}$ und, vom 3. bis 14. Juni, 0,3 % CH_4 mehr, dagegen 2,2 % H_2 weniger und dabei 0,8 % CO mehr als das Erzeugungsgas aufweist. Der CO_2 -Gehalt liegt etwa übereinander.

Nimmt man dazu noch die Analysen 3 (vor Abhitzekessel) vom 13. und 14. Juni, so läßt sich auch hierdurch noch keine Aufklärung der an sich nicht erheblichen Unterschiede im H_2 -, CO - und CO_2 -Gehalt erreichen. Diese ist erst nach Beibringung weiteren Untersuchungsmaterials zu erwarten.

Dagegen ist der etwas höhere Gehalt des Umwälzgas an $C_n H_{2n}$ und CH_4 mit dem Einfluß des Trockenrohres zu erklären.

Von den untersuchten vergasten Kohlestäuben, die alle ein gleichartiges Bild zeigten, ist die Zusammensetzung dreier Proben in der folgenden Zahlentafel III wiedergegeben.

Zahlentafel III.

<u>Zusammensetzung</u>									
<u>des vergasten Kohlenstaubes.</u>									
Alle Werte sind Gewichtsprocente.									
Tag Juni	C	H	N+O	<u>Schwefel</u>				Asche	Asche, ber.nach C-,H- u. N-Best.
				ge- samt	SO ₄ " ber. als S	S"	Summe S v. SO ₄ und S"		
13.	48,8	0,9	0,2	11,3	1,8	5,9	7,7	63,6	50,1
14.	35,1	0,6	-	16,2	1,9	14,4	16,3	89,7	64,1
14.	36,1	0,6	-	15,7	2,0	14,2	16,2	83,3	63,1

Es zeigt sich, daß aus der trocknen Rohkohle, die im Mittel 60,0 % C, 5,0 % H und 18,0 % N u. O enthält, sehr viel C, der Wasserstoff bis auf einen geringen Rest und Stickstoff und Sauerstoff fast ganz ent- und vergast sind. Dagegen ist der Gesamtschwefel stark erhöht worden. Er setzt sich, wie es ein Vergleich mit der Summe von Sulfat- und Sulfidschwefel zeigt, fast nur aus diesen Schwefelarten zusammen. Dies wurde auch an weiteren, nicht angeführten Kohleproben festgestellt. Nur am 13. Juni scheint der Schwefel außerdem zu etwa einem Drittel in anderer Bindungsart vorzuliegen. Der Hauptteil des Schwefels liegt stets als Sulfid vor, was in Anbetracht der bei der Vergasung vorliegenden starken Reduktionswirkung nicht überrascht. Die Tatsache scheint aber in anderer Beziehung, nämlich in bezug auf die Herabsetzung des Ascheschmelzpunktes der Vergasungskohle, von großer Bedeutung zu sein. Entsprechende Untersuchungen müßten hierüber näheren Aufschluß bringen.

Vergleicht man die durch Glühen bestimmte und die nach der C-, H- und N-Bestimmung als Rest zu 100 berechnete Aschewerte, so ergeben sich bis zu über 25 % betragende Unterschiede. Diese wachsen mit zunehmendem Vergasungsgrad, also mit zunehmendem Schwefelgehalt.

Sie sind darauf zurückzuführen, daß bei der unter Luftzutritt vorgenommenen Veraschung der Sulfidschwefel, der übrigens wie der gesamte Schwefel anorganisch, vornehmlich an Calcium, gebunden vorliegt, unter Verdreifachung seines Gewichtes in Sulfat übergeht. Dies ist durch die Bestimmung des Sulfatgehaltes der Asche sämtlicher Kohleproben bewiesen worden. Setzt man als Gewichtszunahme für 4 O auf ein S" genau das Doppelte der S"-Gehalte an, so entsprechen diese Beträge annähernd den Unterschieden der bestimmten scheinbaren und der berechneten wirklichen Asche des Kohlenstaubes.

Wenn auch schon die übliche Aschebestimmung von Rohbraunkohlen, je nach deren Herkunft und Zusammensetzung, meist kleinere Abweichungen bis zu wenigen Prozenten von dem wirklichen Aschegehalt durch Veränderung der ursprünglichen Asche ergibt, die gewöhnlich nicht berücksichtigt zu werden brauchen, so zeigen aber die vorstehend dargelegten Befunde, daß die übliche Aschebestimmung von mehr oder weniger vergasten Kohlenstäuben ein meist ganz irreführendes Bild von deren Zusammensetzung gibt. Richtige Ergebnisse vermag hier nur die Elementaranalyse, unter Berücksichtigung etwa anorganisch gebundener Kohlensäure, zu vermitteln. Für den Aschewert kommt dann nur die Berechnung nach der Elementaranalyse oder die Bestimmung nach einer speziellen, die oben dargelegten Fehlerquellen ausschaltenden Methode in Frage.

Die Analyse der Kohlenstäube erlaubt auch eine annähernde Berechnung des Vergasungsgrades. Hierfür darf nach dem oben Gesagten nicht der bestimmte Aschewert zugrunde gelegt werden, da der dann als Rest zu 100 errechnete Kohlenstoffgehalt als viel zu gering, der Vergasungsgrad mithin als zu hoch sich ergibt. Für den 13. und 14. Juni kann als Kohlenstoffgehalt der trocknen Rohkohle, der nicht analysiert wurde, 60,0 % angesetzt werden, da die Rohkohle diesen Mittelwert mit kleinen Schwankungen dauernd zeigt. Die Aschewerte des 13. und 14. sind 24,7 und 19,3 %. Aus diesen und den C- und berechneten Aschewerten der Tabelle ergibt sich als Kohlenstoffvergasungsgrad am 13.: 60,2 und am 14. Juni: 82,7 und 81,6 %.

Krumpha, 15.7.42.



2168 - 30/4.03
Zahlentafel I.

		Im Umwälzgas (1) und Erzeugungsgas (2) der Synthese waren enthalten, alles in g pro cbm :							
Tag Juni	Stunden	Öl		Schwefelwasserstoff		Organischer insgesamt		Schwefel im Öl	
		1	2	1	2	1	2	1	2
1.	18-6	4,28	3,42	35,9	27,9	0,609	0,649	0,043	0,028
2.	6-18	5,19	3,00	56,2	30,3	0,717	0,617	0,045	0,028
	18-6	4,29	4,27	50,4	38,3	0,670	0,704	0,036	0,028
3.	18-6	5,08	2,09	49,4	28,1	0,395	0,314	0,054	0,008
4.	6-18	4,66	2,03	41,6	30,2	0,239	0,298	0,060	0,008
	18-6	4,45	2,67	48,2	30,5	0,201	0,152	0,044	0,007
8.	10-18	3,80	1,38	33,3	35,4	0,650	0,192	0,058	0,005
	18-6	2,78	1,43	-	39,9	0,651	0,449	0,034	0,004
9.	6-18	2,28	0,74	38,5	34,1	0,490	0,216	0,072	0,0
	18-6	2,87	0,72	45,0	39,3	0,653	0,171	0,096	0,004
10.	6-18	3,00	1,11	40,9	32,6	0,764	0,179	0,070	0,0
	18-6	3,44	0,92	44,7	34,2	0,766	0,202	0,052	0,0
11.	6-18	3,78	1,78	44,3	28,9	0,829	0,253	0,050	0,0
	18-6	3,53	0,89	46,6	32,6	-	0,210	0,054	0,001
12.	6-18	3,16	1,58	35,1	29,8	0,759	0,260	0,059	0,0
	18-6	3,29	1,90	35,3	26,5	0,756	0,250	0,060	0,0
13.	6-18	4,64	2,45	39,4	31,9	0,649	0,250	0,055	0,003
	18-6	4,16	1,89	40,1	34,0	0,567	0,271	0,063	0,001
14.	6-16	3,47	1,54	29,3	24,4	0,657	0,298	0,074	0,006

Zahlentafel II.

Analysen des Synthesegases.

1.: Umwälzgas (am Gebläse),

2.,3.: Erzeugungsgas (2.: am Gebläse; 3.: vor Abhitzeessel).

Die Werte sind die Mittel der täglichen Stichproben.

	Juni	2.	3.	4.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.		
1.	CO ₂	16,2	16,4	17,2	20,1	19,5	18,0	18,2	18,1	19,4	17,1		
	C _n H _{2n}	0,4	0,5	0,4	0,3	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3	0,4		
	O ₂	0,3	0,3	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,5	0,2		
	CO	27,4	28,2	28,3	25,0	26,0	28,2	27,9	27,7	25,7	28,7		
	H ₂	50,7	49,5	49,1	47,8	48,5	48,6	49,4	48,8	47,6	49,0		
	CH ₄	3,3	2,9	2,9	2,5	1,9	2,3	2,1	2,2	3,0	2,6		
	N ₂	1,7	2,2	2,0	4,0	3,5	2,3	1,8	2,4	3,5	2,0		
2.	CO ₂	13,9	17,6	16,8	19,9	17,7	16,9	17,6	17,6	17,6	16,3		
	C _n H _{2n}	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,2		
	O ₂	1,6	0,3	0,1	0,5	0,8	0,8	0,9	1,1	1,1	1,0		
	CO	26,0	25,5	28,1	24,3	25,0	27,0	25,7	25,3	24,2	26,5		
	H ₂	48,5	51,6	51,1	48,6	49,6	49,5	49,4	48,8	47,8	49,4		
	CH ₄	3,4	2,8	2,4	2,1	1,7	2,0	1,8	2,0	2,4	2,1		
	N ₂	6,3	2,0	1,4	4,5	5,1	3,7	4,5	5,1	6,9	4,5		
2'. x)	CO ₂	14,9	-	-	20,1	18,3	17,5	18,3	18,4	18,4	17,1	13.	14.
	C _n H _{2n}	0,3	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,2	16,9	14,9
	O ₂	0,3	-	-	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2
	CO	27,8	-	-	24,6	25,8	28,0	26,6	26,4	25,2	27,8	0,3	0,1
	H ₂	51,9	-	-	49,1	51,1	51,3	51,2	50,8	49,9	51,7	22,9	24,6
	CH ₄	3,7	-	-	2,1	1,8	2,1	1,9	2,1	2,5	2,2	55,4	56,4
	N ₂	1,1	-	-	3,7	2,7	0,9	1,7	1,9	3,7	0,9	2,4	2,2
												2,0	1,6

x) Die Werte u. 2' sind aus den unter 2, unter Zugrundelegung der Sauerstoffwerte der Analysen u. 1, durch Herausrechnung der Luft, die im Unterdruckteil des Erzeugungsgasstromes eingetreten war, berechnet worden, um sie mit 1, bzw. mit 3 (13. und 14.6.) vergleichen zu können.