

Rudolfen, in Aktien-Gesellschaft
Chemische Werke
Betriebslabor II
V/1a.

001189
den 16. März 1940.

3445-30/507-83

Herrn Dir. Alberts!

001189

Betr.: Entschung von Paraffin.

Ende September 1939 wurde zum ersten Mal in grösserem Umfange dunkle Färbung des Ofenparaffins beobachtet, die von starker Emulsionsbildung begleitet war, sodass die Destillation dieses Ofenparaffins Schwierigkeiten bereitete. Da von früheren Untersuchungen her bekannt war, dass die Emulgierbarkeit der Paraffine durch Aschebestandteile sehr stark erhöht wird, wurden sämtliche Untersuchungen dahingehend abgestellt, eine Entschung des Ofenparaffins durchzuführen.

1. Vorversuch mit Ofenparaffin aus Tank P 1 vom 4.- 7. 10. 39
Aussehen des Produktes: grün - blau.

Das stark wasserhaltige Material liess sich nicht filtrieren, da die Emulsion eine schleimige Masse bildete und nicht durch das Papierfilter durchlief. Die Filtration war erst möglich nach Zusatz von 10 % Tonell, wobei ausser dem Wasser auch der Aschegehalt verringert wurde, sodass ein rein weisses Filtrat erhalten wurde. Diese Tonellbehandlung war allerdings nur möglich, solange der Wassergehalt unter 5 - 10 % blieb. Bei höherem Wassergehalt kumpt das Tonell durch Wasseraufnahme. Es müsste dann entweder längere Zeit erhitzen zur Verdampfung des Wasser² oder eine grössere Menge Tonell zusetzen.

Bei der weiteren Bearbeitung wurde zum ersten Mal beobachtet, dass das durch längeres Erhitzen auf ca. 150° wasserfrei erhaltene Ofenparaffin zwar gut durch Papierfilter lief, dass aber der Aschegehalt nicht verandert worden war.

Er betrug:	0,54 % vor Filtration
	0,31 % nach Filtration.

Diese Beobachtung zusammen mit der starken Verfärbung des Paraffins liess schon vermuten, dass es sich bei den Aschebestandteilen nicht um den in üblicher Weise ausgeschlammten Kontakt handelte, sondern dass kolloidal gelöstes Kobalt vorlag oder Kobaltsalze höherer Fettsäuren, die paraffinlöslich sind.

Nach längerem Stehen schied sich das Wasser zum Teil ab,

001190

sodass aus den oberen Teilen des Tanks P 1 praktisch wasser-
freies Produkt erhalten werden konnte. Zur Entfernung der
Asche wurden folgende Versuche unternommen:

- | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 1. Zusatz von Calcium-Chloridlösung | negativ |
| 2. Zusatz von 2 % Tonsil | " |
| 3. Zusatz von 2 % Calcium-Oxyd | " |
| 4. Zusatz von 2 % Kieselgur | " |
| 5. Zusatz von 2 % festem Calcium-Chlorid | " |
| 6. Einleiten von gasförmigem Ammoniak | " |
| 7. Einwirkung von Gleichstrom, 220 V. (da durch
Paraffin kein Stromdurchgang erreicht werden
konnte, wurde Calcium-Chloridlösung bzw. ver-
dünnte Schwefelsäure zugesetzt.). | " |

Eine mehr oder weniger starke Verringerung der Asche wurde mit
folgenden Reagenzien erreicht:

- | | |
|----------------------------------|---------------------------|
| 8. 2 % festes Zink-Chlorid | geringer Erfolg |
| 9. 2 % festes Aluminium-Chlorid | etwas stärkere Aufhellung |
| 10. 3 % konzentrierte Essigsäure | guter Erfolg |
| 11. 5 % 15 %ige Schwefelsäure | geringer Erfolg |

Die Versuche mussten dann aus Materialmangel abgebrochen
werden, wurden weitergeführt mit einem anderen Ofenparaffin,
das beim Ablauf eines Druckofens in der Anfahrperiode abgezogen
wurde.

2. Versuche mit Ofenparaffin von Block 31, Block 20 und Block 30.

Das Produkt von Block 31 vom 18. 10. 39 war schwarz gefärbt.
Es enthält 1,21 % Asche. Oberhalb 150° war das Material filtrier-
fähig, das Filtrat enthielt aber noch 1,23 - 1,29 % Asche. Durch
reine Filtration war es also auch hier unmöglich, den Aschengehalt
zu verringern.

Von Block 20 wurde vom 18. - 22. 11. eine Durchschnittsprobe
gezogen, die vor der Filtration 5,45 % und nach der Filtration
5,43 % Asche enthielt. Die Zusammensetzung der Asche war:

Si O ₂	5,6 %
Fe ₂ O ₃ + Th O ₂	5,6 %
CoO	88,5 %

88,5 Teile Kobalt-Oxyd entsprechen 69,3 Teilen Kobalt-Metall;
die aus dem Ofen ausgeschlämmten Teile enthielten demnach etwa
85 % Kobalt.

Weiter wurde an Block 20 und auch an Block 30 untersucht, wie sich der Aschgehalt im Laufe der Anfahr-Periode ändert.

a.) Block 20, in Betrieb genommen am 11. 11. 39

Beobachtung der Öfen 203 u. 204.

	Datum	Aussehen	Aschgehalt	Wasser
1. Probe	15.11.	schwarz	2,5 %	17,3 %
2. "	17.11.	"	3,3 %	
3. "	18.-21.11.	"	5,45 %	0,3 %
4. "	21.11.	"	5,7 %	
5. "	23.11.	"	4,95 %	
6. "	25.11.	"	4,24 %	
7. "	27.11.	"	4,08 %	
8. "	29.11.	"	2,65 %	9,9 %
9. "	1.12.	"	0,68 %	15,7 %
10. "	4.12.	"	0,61 %	13,5 %

Beobachtung abgebrochen.

b.) Block 30, in Betrieb genommen am 3. 12. 39.

Beobachtung von Ofen 304.

	Datum	Asche		Wasser
		unfiltriert	Filtr.	
1. Probe	7. 12. 39	1,92	1,65	
2. "	9. 12.	1,24	1,23	
3. "	12. 12.	0,27	0,25	
4. "	19. 12.	0,42	0,37	13 %
5. "	27. 12.	0,042	0,012	

c.) Entaschung des Paraffins von Block 31 und von Ofen 204.

In Weiterverfolg der Vorversuche wurden zunächst noch einige andere Entaschungsmöglichkeiten geprüft durch Zusatz von Borax und die Behandlung mit überhitztem Wasserdampf; in keinem Falle konnte aber eine Ausflockung des feinverteilten Kobalts erreicht werden.

Im Gegensatz zu den Vorversuchen blieb auch Essigsäure ohne Einwirkung, während Tonell und Aluminium-Chlorid folgende Werte ergaben:

Zusatz	Restasche
2 % Tonell	85 %
10 % "	40 %
4 % Aluminium-Chlorid	90 %

2 % Tonseil + 2 % Aluminium-Chlorid 60 %.

Die bisherigen Versuche hatten gezeigt, dass durch Elektrolytzusatz, der zur Ausfällung kolloidal gelöster Substanzen häufig mit gutem Erfolg angewandt wird, in vorliegenden Falle keine Wirkung erzielt werden konnte, dagegen versprechen Säuren, die das Kobalt in schwerlöslichen Verbindungen überführten, besseren Erfolg.

Die weiteren Versuche wurden daher nur noch mit Säuren durchgeführt, und zwar mit anorganischen und organischen Säuren und führten zu Aschenwerten, die bei 0,006 % lagen. Von den anorganischen Säuren bewährte sich am besten die Schwefelsäure in Form 75 %iger Säure. Von den organischen Säuren konnten Oxalsäure und Weinsäure angewandt werden, die in fester Form zugesetzt wurden. Die Behandlung mit Salpetersäure und Salzsäure ist zwar prinzipiell möglich, doch sind beide infolge ihres niedrigen Siedepunktes und des hohen Schmelzpunktes der Paraffine schwer anwendbar.

In Reihenversuchen wurde dann ermittelt, bei welchen Bedingungen 75 %ige Schwefelsäure die Entaschung bewirkt. Unter Verwendung von 100 g Substanz war bei 1,2 % Asche eine Temperatur von 150°, eine Einwirkungsdauer von 4 Stunden und 7 - 10 % Schwefelsäure erforderlich, um 0,006 % Asche mit Bestimmtheit zu erreichen. Da die H.Z. des Paraffins durch die Schwefelsäurebehandlung weiter zunimmt, wurden weitere Versuche gemacht, um das Filtrat zu neutralisieren. Von den verwendeten Materialien - Ammoniak, Calcium-Oxyd, Calcium - Carbonat, Soda - bewährte sich am besten Calcium-Carbonat bei Verwendung eines Zusatzes von 3 % Tonseil.

In einem Ansatz von je 1 kg Produkt wurde dann noch mit 75 %iger Schwefelsäure, Oxalsäure und Weinsäure geprüft, ob bei der Behandlung merkliche Materialverluste auftraten. In Tabellenform zusammengefasst hatte der Versuch folgendes Ergebnis:

	75 %ige Schwefelsäure	Weinsäure	Oxalsäure
Aschengehalt des Einsatzmaterials	5,45 %	5,45 %	5,45 %
Einsatz	1000 g	1000 g	1000 g
Säurezusatz	8,4 %	11 %	9,2 %
Temperatur		120°	- 130°
Versuchsdauer		2 Stunden	

Farbe des ungefilterten Materials	grün	dunkelrot-braun	hellgrün
Filtrationsgeschwindigkeit	800 cm ³ in 40 Min. üb. Papiertfilter von 64 cm ²		
Aschegehalt in Paraffin	0,004 %	0,006 %	0,002 %
N.Z.	2,2	3,4	4,5
V.Z.	6,6	7,4	10,2
Aussehen des saurefreien Paraffins	weiss	weisse	weiss
Paraffinansbeute	>99,5 %	>99,5 %	>99,5 %
Filterrückstand nach Extraktion			
Farbe	grün	rot	grün-weiss
Beschaffenheit	Pulver	Pulver	Pulver
wasserl. Anteile	94,5 %	20,0 %	Spuren
säurel. Anteile	1,4	77,8	93,9
Glührverlust im säureunl. Anteil	1,8%	—	3,8%
Glührückstand	2,3%	—	2,9%

In allen drei Fällen ist die Entaschung sehr gut und der Paraffinverlust zu vernachlässigen bei einem Säureverbrauch, der für Schwefelsäure unter Berücksichtigung des Aschegehaltes wesentlich niedriger liegt, als nach den Versuchen mit 100 g zu erwarten war. Die Verwendung von Schwefelsäure hat gegenüber den org. Säuren verschiedene Vorzüge.

1. niedrigere N.Z. und V.
2. Rückstand wasserlöslich
3. Aufarbeitung des Rückstandes nur auf Kobalt erforderlich, während bei den org. Säuren deren Wiedergewinnung durchgeführt werden müsste.

Dagegen ist für Schwefelsäure die Behälterfrage noch zu klären, die bei Verwendung fester Oxalsäure und Weinsäure keine Rolle spielt.

Bei einem Weiterverfolgen der Arbeiten müsste ein Versuch in etwas grösserem Masstab durchgeführt werden, um folgende noch offenstehenden Fragen zu klären:

1. Lässt sich der Versuch so durchführen, dass die Verwendung von Eisenbehältern möglich ist.
2. Wie ist im Grossen der Zusammenhang zwischen Aschenmenge und Säureverbrauch.
3. Durchführung der Neutralisierung.

3. Entaschung von rohem Hartwachs.

Das aus dem Kontakt herausgelöste Kobalt reichert sich nach Abdestillation der leichter siedenden Anteile im Vakuum-Destillat der Paraffinfabrik an. Man kann die Entaschung zur Wiedergewinnung des Kobalts also auch mit diesem Produkt durchführen und dann kontinuierlich durcharbeiten, während man bei Ofenparaffin mit sehr stark wechselnden Mengen und Aschegehalten rechnen muss (vgl. 2a, b.). Der Aschegehalt des Vakuum-Destillates schwankt von etwa 0,05 bis 0,2 %, enthält allerdings wesentlich mehr Eisen als Ofenparaffin, sodass der Kobalt-Oxyd-Gehalt nur noch 44 % beträgt. Die Versuche ergaben, dass die Entaschung erstens wesentlich schwieriger ist als bei dem Ofenparaffin und dass sie zweitens nicht zu einem rein weissen Material führt, da das Paraffin durch die verschiedenen Destillationen eine leichte Erhöhung des Olefingehaltes und wahrscheinlich auch andere konstitutionelle Veränderungen erfahren hat. Infolgedessen ist zur Erzielung eines rein weissen Materials ein Zusatz von 5 - 10 % Tonsil nicht zu umgehen. Da ausserdem 75 %ige Schwefelsäure infolge Schwarzfärbung des Produktes überhaupt nicht zu verwenden ist, erscheint die Wiedergewinnung des Kobalts aus den Hartwachsbestandteilen der Synthese ausserordentlich schwierig. Am besten bewährt haben sich noch, da Schwefelsäure ausscheidet, wieder Oxal- und Weinsäure, mit denen Aschengehalte von 0,010 bis 0,003 % erhalten werden konnten. Die Entfärbung des Materials muss allerdings auch in diesem Falle in einer 2. Behandlungsstufe mit Tonsil und Kohle vorgenommen werden.

Von sonstigen Säuren sind noch anwendbar: Salzsäure und Ameisensäure, die jedoch beide infolge ihres niedrigen Siedepunktes gegenüber Weinsäure und Oxalsäure schwieriger zu handhaben sind.

Zusammenfassung.

Die vorbeschriebenen Versuche wurden unternommen:

1. zur Beseitigung des Emulsionsbildung bei Kontaktparaffin
2. zur Wiedergewinnung des aus dem Kontakt herausgelösten Kobalts

Sie ergaben, dass man in beiden Fällen am besten das in der Anfahrperiode der Ofen 2. Stufe schwarz auslaufende Kontaktparaffin entascht. Die Entaschung kann mit mittelkonzentrierter Schwefelsäure, Oxalsäure und Weinsäure durchgeführt werden, wobei noch durch weitere Versuche festgestellt werden muss, ob bei

Verwendung der aus verschiedenen Gründen vorzuziehenden Schwefelsäure in normalen Eisenbehältern gearbeitet werden kann. Der Aschegehalt lässt sich bis auf etwa 0,005 % erniedrigen. Nach den Untersuchungen über die Zusammensetzung der Asche wird dabei fast ausschließlich Kobalt ausgefällt, das bei Verwendung von Schwefelsäure als wasserlösliches Kobalt-Sulfat vorliegt.

Hdr. H. Prof. Dr. Martin
H. Dir. Dr. Hagemann
H. Nowling
H. Drehschmidt
H. Lüben.

001195

Rühlberg'sche Aktiengesellschaft
Eberhausen-Köthen

Betriebslabor II

v/G

001196

den 14. Febr. 1940

~~001196~~

Herrn L ü b e n !

Betr.: Ascheuntersuchung in verschiedenen Rückständen.

Vom 12. I. - 13. II. 1940 wurden täglich Aschebestimmungen vom Rückstand der Fraktionierung, Rückstand der Topping-Anlage und Rückstand der Vakuumdestillation der Paraffinanlage ausgeführt. Im Mittel ergaben sich für den Aschegehalt folgende Werte:

Rückstand Fraktionierung:	0,057 %
" Top-Anlage:	0,073 %
" Vakuumdestillation der Paraffinanlage:	0,125 %

Vom Rückstand der Paraffinfabrik wurde, da er als einziger die Anlage verläßt, eine Untersuchung durchgeführt, die folgendes Ergebnis hatte:

SiO ₂ :	22,0 %
Fe ₂ O ₃ :	23,3 %
Kobaltoxyd:	44,9 %

Bei einer Produktion von ca. 5500 t rohem Hartwachs ergibt sich aus den obigen Zahlen ein jährlicher Abgang von ca. 2 t Kobalt.

Dir. H. Prof. Dr. Martin
H. Dir. Dr. Hagemann
H. Dir. Alberts
E. Neweling
Betriebskontrolle
H. Drehschmidt