

1. Referat: Dr. Pranschke, Braubag Schwarzheide.

Neue Erfahrungen in der Feinreinigung.

Im Zuge unserer Entwicklungsarbeiten über die Feinreinigung des Synthesegases sind wir in Schwarzheide zu einer Erkenntnis gelangt, die schon heute vorgetragen werden soll, obwohl sie in mancher Hinsicht experimentell und betrieblich noch nicht ausgereift erscheint.

Wir haben gefunden, dass durch Vergrößerung des Porenvolumens der Feinreinigermassen von etwa 50 % auf etwa 70 % eine wesentlich bessere Herausnahme des organischen Schwefels erzwungen werden kann als bisher und zweitens, dass dieser erhöhte Reinigungseffekt bereits bei Temperaturen eintritt, die im Mittel 60 - 70° C tiefer liegen als bei Verwendung der bisher üblichen Reinigungsmasse.

Wir müssen allerdings betonen, dass sich unsere Erfahrungen zunächst nur auf den organischen Schwefel im Schwarzheider Synthesegas beziehen, das bekanntlich aus Braunkohlenbriketts in Koppers- und Didier-Anlagen hergestellt, durch Elektrofilter entstaubt, in einer Trockenreinigung von H₂S befreit und schließlich feingereinigt wird.

Bei einem Gesamtschwefelgehalt von 0,5 bis 0,8 % in der Braunkohle, von dem etwa 50 - 60 % als flüchtiger Schwefel vorliegen, enthält unser Synthesegas vor der Feinreinigung noch etwa 2,5 - 3,5 gr.org.Schwefel/100 m³.

Verglichen mit anderen Synthesewerken ist dieser Gehalt an organischem Schwefel nicht hoch, doch ist seine Zusammensetzung sehr mannigfaltig.

Neben Schwefelkohlenstoff und Mercaptanen sind eine Anzahl aromatischer Schwefelverbindungen nachgewiesen worden, wie Thiophen, Thionaphten, ferner wissen wir, dass noch ein nennenswerter Anteil an Restschwefel vorliegt, dessen Konstitution unbekannt ist.

Hinsu kommt, dass unser Synthesegas Kondensate enthält, deren Anwesenheit die Feinreinigung erschwert.

Unter diesen Verhältnissen war es bei Verwendung der bisher gebräuchlichen Reinigungsmasse nicht möglich, Werte unter 0,2 gr. org.Schwefel/100 m³ Synthesegas mit der wünschenswerten Stetigkeit im Betriebe zu erreichen.

Diese Tatsache war der Anlass zu einer grossen Anzahl von Laboratoriums- und Betriebsversuchen, bei denen aber ins Gewicht fallende Verbesserungen nicht erzielt werden konnten.

Einen Hinweis auf einen möglichen Erfolg erhielten wir erst, als wir anlässlich eines Vergleichsversuches mit grobkörniger Masse, Korndurchmesser etwa 10 mm, und mit feinkörniger Masse, Korndurchmesser etwa 2 mm, das Feinkorn näher untersuchten.

Hierbei fanden wir, dass durch die Zerkleinerung des Grobkorns auf etwa 1/5 seines Durchmessers nicht nur eine, sondern zwei Eigenschaften geändert worden waren, neben der Oberfläche war auch das Porenvolumen um 10 % angestiegen.

Wir wussten also zunächst nicht worauf die bessere Reinigungswirkung des Feinkorns, die sich bei dem oben erwähnten Versuch ergeben hatte, zurückzuführen war.

Bei dem nunmehr einsetzenden umfangreichen Untersuchungen über Fragen der Porosität sahen wir bald, dass eine möglichst hohe Porosität der Massen für die Feinreinigung von ausschlaggebender Bedeutung war.

Bevor die Herstellung derartiger hochporöser Massen beschrieben wird, muss auf zwei Tatsachen hingewiesen werden:

- 1.) Trocknet man Lautamasse mit 50 % Wasser, also das Ausgangsmaterial für die Herstellung unserer Feinreinigungsmasse, bis auf einen Wassergehalt von ca. 4 - 0 % herunter, so erhält man durchgängig ein Korn mit einer Porosität von 80 - 85 %,
- 2.) stellt man aus der gleichen Lautamasse Feinreinigungsmassen her, indem man nach dem bisher üblichen Verfahren nasse Lautamasse mit kalzinierter Soda mischt, so erhält man durch-

gänglich ein Korn mit einer Porosität von nur 45 - 50 %, höchstens aber 55 %.

Es musste daher ein neuer Weg gesucht werden, um diesen Verlust an Porosität zu vermeiden, bzw. auf ein erträgliches Mass zu beschränken.

Die Lautamasse selbst mit einer Porosität von 80 % zeigte bei Feinreinigerversuchen im Laboratorium vorzügliche Resultate, doch erschien zunächst ihre Verwendung im Betriebe nicht ratsam, da die Festigkeit ihres Kornes bei 80 % Porosität nur $1,7 \text{ kg/cm}^2$ beträgt, ferner weil ihr Alkaligehalt zu klein ist bzw. zu stark schwankt, er liegt in den Grenzen von 2 - 12 %, meistens aber bei etwa 5 - 8 %.

Um also Feinreinigermassen mit definierten höheren Alkaligehalten und mit festerem Korn zu erhalten, waren wir gezwungen, Lautamasse mit Soda zu mischen.

Wurde hierbei, wie bisher üblich, feinkörnige kalzinierte Soda in eine Lautamasse mit 50 - 60 % Wasser eingetragen und die Mischung gerührt, so trat als Folge der Reaktion zwischen Soda und Wasser eine beträchtliche Wärmetönung auf, die Mischung nahm eine breiig bis tropfbar-flüssige Konsistenz an, das körnige Gefüge der Lautamasse ging weitgehend verloren, die Porosität sank um 30 %.

Vermeidet man dagegen bei der Herstellung der Feinreinigermasse das Auftreten des breiigen bzw. des tropfbar-flüssigen Zustandes der Soda-Lautamasse-Mischung, so gangit es sehr leicht, Massen mit Porositäten von z.B. 70 % zu erzeugen. Hierzu ist nur notwendig, die Reaktion der kalzinierten Soda mit dem Wasser der Lautamasse einzuschränken.

Dies wird in einfacher Weise erreicht, wenn man die Soda vorher mit einer passenden Menge vorgetrockneter Lautamasse mischt also verdünnt und erst dann mit der restlichen nassen Masse zusammenbringt.

Man kann z.B. wie folgt verfahren:

100 kg Lautanasse mit einem Alkaligehalt von 2% und einem Wassergehalt von 50 % werden geteilt, Teil I wird getrocknet, mit ca. 5 kg Soda gut gemischt und dann zum Teil II zugegeben.

Die erhaltene krümelige Mischung, die etwa 25 % ^{Wasser} enthält, wird durch Besprühen mit Wasserdampf oberflächlich soweit angefeuchtet, dass sie eine pressfähige Konsistenz erhält, dann mittels einer Flügelpresse zur Formgebung durch Siebe gepresst und schliesslich getrocknet.

Die Trocknung erfolgt zweckmässig zweistufig, indem zunächst bei 60 - 80° C bis zur Erhärtung der Masse vorgetrocknet und danach bei höherer Temperatur fertig getrocknet wird.

Es resultieren 55 kg Feinreinigermasse mit ca. 15 % Alkali und mindestens 70 % Porosität, deren Kornfestigkeit mit etwa 3 - 4 kg/cm² für den Betrieb ausreichend ist. In diesem Beispiel ist ein Alkaligehalt von 15 % deshalb erwähnt, weil Versuche ergeben hatten, dass Alkaligehalte dieser Grössenordnung die günstigsten sind.

Die Gegenüberstellung charakteristischer Kennzahlen der neuen Feinreinigermasse und der früher hergestellten Masse ergibt folgendes Bild:

	Schüttgewicht	Kornfestigk.	Soda-gehalt	Fe ₂ O ₃ -gehalt	Porosität
Masse nach dem früheren Verfahren	0,7	6-7kg/cm ²	30 %	36 %	50 %
Masse nach dem neuen Verfahren	0,5	3-4 "	15 %	44 %	70 %

Die Kennzahlen weisen beträchtliche Unterschiede auf.

Zur näheren Erläuterung dieser Unterschiede seien hier Zahlen aus einem Vergleichsversuch mit alter und neuer Masse in zwei Betriebsfeinreinigern gleicher Bauart genannt.

	Gesamt-Füllung d. Reinigers	Alkali als Soda berechn.	Eisen als Fe ₂ O ₃ berechnet
Alte Masse	100,8 to	29,5 to	36,7 to
Neue Masse	76 to	12,5 to	33,8 to

Es ist deutlich, dass bei Verwendung der neuen Feinreinigermasse pro Volumeneinheit des Feinreinigers Ersparnisse an Lautmasse und Soda eintreten.

Diesen Vorteilen des kleineren Schüttgewichtes und Sodagehaltes der neuen Masse steht als Nachteil ihre geringere Kornfestigkeit gegenüber.

Auch hier liegen schon einige Zahlen aus Betriebsversuchen vor. Wir haben zwei Eisenbahnwagen mit hochporöser Masse beladen und wieder entladen und dabei den Staubanfall von 0 - 6 mm Korndurchmesser gewogen.

Wir erhielten hierbei 13,8 % bzw. 17,0 % Staub, bei einem Vergleichsversuch mit alter Masse unter gleichen Bedingungen 8,9 bzw. 8,7 % Staub gleicher Korngrösse.

Zusammengefasst ergibt sich aus den Vergleichszahlen der Schüttgewichte und des Kornzerfalles der Massen, dass mit 1 to hochporöser Feinreinigermasse ca. 20 % mehr Feinreinigerraum gefüllt werden kann als früher.

Die Porosität der neuen Masse beträgt 70 %, d.h. die dem Gas bei der Reinigung dargebotene innere Oberfläche der Eisenverbindungen ist um ca. 40 % höher als bei einer Masse mit einem Porenvolumen von nur 50 %.

Es spielt dabei keine Rolle, dass die Gesamteisenmenge im Feinreiniger um etwa 8 % niedriger liegt als früher, da nach unseren Betriebserfahrungen in Schwarzheide sich Feinreinigermassen im Mittel nur bis zu 10 % mit Schwefel absättigen liessen, weil eben andere Einflüsse, wie Kohlenstoffabscheidung, Verkrustung der Oberfläche durch Kondensatrückstände etc. die Massen vorzeitig unbrauchbar machten. Die mit den neuen Massen bisher erzielten Reinigungserfolge geben dieser Auffassung recht.

Bei einem Laboratoriumsversuch über 8000 Std. Dauer, bei dem Massen mit 50 % und mit 70 % Porenvolumen bei gleicher Temperatur und Belastung verglichen wurden, fanden wir bei der Masse mit 50 % Porenvolumen einen Restgehalt von 1,0 g org.S/100 m³ Gas, entsprechend einer Aufarbeitung von 70,0 % des Gesamtschwefels, während die Masse mit einem Porenvolumen von 70 % den organischen Schwefel zu 96,8 % aufnahm und nur 0,1 gr.org.S/100 m³ Gas durchliess. Beide Versuche sind nur mit einem Reinigungsturm gefahren, eine Vereinfachung, die wir im Laboratorium beim Feststellen der Brauchbarkeit von Feinreinigungsmassen häufig anwenden.

Sehr bald stellten wir zusätzlich fest, dass sich derart gute Reinigungswirkungen mit der neuen Masse auch bei tieferen Temperaturen erzwingen lassen, als sie bisher bei der Feinreinigung üblich waren.

Letztere Tatsache ist in mehrfacher Hinsicht bedeutsam. Es wird an Heizgas gespart, die Betriebsapparatur wird geschont und lästige Nebenreaktionen des Synthesegases werden vermieden, z.B. die Kohlenstoffabscheidung die Kondensatneubildung, die bisher regelmässig in der Feinreinigung im Temperaturintervall von 230 - 320° C beobachtet wurden.

Zur Frage der Temperatursenkung bei gleichzeitiger besserer Feinreinigung des Synthesegases seien hier zwei Betriebsversuche mitgeteilt, die zwar noch nicht abgeschlossen sind, aber doch schon aufschlussreiche Zahlen ergeben haben.

Bei einem Vergleichsversuch mit alter und neuer Masse wurden über eine Laufzeit von bisher 100 Tagen folgende Durchschnittstemperaturen und Durchschnittsschwefelwerte ermittelt:

Bei der Masse I mit 50 % Porosität betrug die Durchschnittstemperatur 200° C im A-Turm und 187° C im B-Turm, bei der neuen Masse II nur 164° C im A-Turm und 158° C im B-Turm. Trotzdem waren bei gleicher Belastung und Gasbeschaffenheit die durchschnittlichen Schwefelwerte 0,21 gr/100 m³ hinter der Masse I und nur 0,09 gr/100 m³ hinter der Masse II.

- 8 -

Zum ersten Male gelang es damit in Schwarzheide, Durchschnittsschwefelwerte unter $0,1 \text{ gr}/100 \text{ m}^3$ Gas im Betriebe zu erreichen.

Noch deutlicher wird die Überlegenheit der neuen Masse bei einem Betriebsversuch jüngeren Datums, bei dem ein Feinreinigersystem bei 80° C angefahren wurde, also bei einer um ca. 100° C tieferen Temperatur als bisher üblich.

Nach einer Laufzeit von 23 Tagen betrug der bisher höchste Schwefelwert im gereinigten Synthese-Gas $0,11 \text{ gr}/100 \text{ m}^3$, der Durchschnittsschwefelwert nur $0,06 \text{ gr}/100 \text{ m}^3$, die Durchschnittstemperaturen im A- bzw. B-Turm 87° C bzw. 81° C .

Leider kann über diesen Versuch, der insbesondere die hohe Aktivität der neuen Masse zeigen soll, nur über eine Betriebszeit von 23 Tagen berichtet werden, doch sind die hier genannten Zahlen schon sehr aufschlussreich.

Wir wissen, dass noch wesentlich mehr Material gesammelt werden muss, ehe ein endgültiges Urteil über die neue Feinreinigungsmasse möglich ist, doch zeichnen sich Fortschritte bereits eindeutig ab, so dass die begründete Hoffnung besteht, die Schwefelwerte im Schwarzheider Synthese-Gas mit der neuen Masse auf Partialdrucke zu senken, die für den Synthese-Kontakt unschädlich sind.

Die Anfrage Ritters, ob schon diese hochporösen Massen zur Reinigung eines Gases mit hohem Schwefelgehalt verwendet wurde, wird verneint. Doch sind Versuche bei Lützkendorf im Gange, über die aber noch nicht berichtet werden kann.

Feisst fragt an, ob während des Betriebes der Abrieb der neuen Masse nicht bedeutend höher ist als bei der normalen Masse, zumal doch die Kornfestigkeit niedriger angegeben wird. Der Abrieb ist wohl höher, doch haben sich hieraus keine Schwierigkeiten für den Betrieb ergeben.

Auf Braunes Frage wird die Belastung eines mit neuer Masse gefüllten Aggregates als normal d.h. mit $14-15000 \text{ m}^3/\text{h}$ und der

Sauerstoffzusatz mit 0,4 Vol% vor der Feinreinigung angegeben. Dieser Sauerstoffzusatz ist in Schwarzheide notwendig, obwohl 0,2 - 0,3 % Sauerstoff nach der Feinreinigung im Synthesegas verbleiben. Ein Einfluss dieser Sauerstoffmengen auf den Synthesekontakt ist nicht beobachtet worden. In Schwarzheide wurde bei Kleinversuchen festgestellt, dass nur Sauerstoffgehalte von über 0,5 % schädlich sind. Diese Beobachtungen decken sich mit dem Versuchsergebnissen der Chemischen Werke, Essener Steinkohle und Ruhrbenzin.

Schwenke teilt mit, dass zur Zeit eine A.K.-Anlage zur Vorreinigung des Synthesegases vor der Feinreinigung bei seinem Werke aufgestellt wird, und dass zum Jahresende wahrscheinlich schon Erfahrungen über diese Vorreinigung vorliegen werden. Schwenke fragt an, ob die Aufstellung einer A.K.-Anlage zur Entfernung der Kondensatanteile im Synthesegas in Schwarzheide noch beabsichtigt ist. Hochschwender verneint dies, da die jetzt erreichte Schwefelreinheit diese Frage nicht mehr so aktuell erscheinen lässt, wie sie vor einiger Zeit noch war.

Feisst fragt an, ob sich an den Kondensatverhältnissen im Synthesegas von Schwarzheide durch die Verwendung der neuen Masse etwas geändert habe. Pranschke glaubt eine Verringerung feststellen zu können, doch sind die Untersuchungen hierüber noch im Gange. Es ist beabsichtigt hierüber später eingehend zu berichten.

Martin fragt an, ob in den beiden Türmen eines Feinreinigersystems hochporöse Masse oder im ersten Turm noch normale Masse und im 2. Turme die neue Masse eingesetzt werden soll, und ob die neue Masse wesentlich teurer in ihren Gestehungskosten ist. Hochschwender und Kollmar erklären hierzu, dass eine zweistufige Fahrweise nicht vorgesehen ist, und dass über die wirtschaftliche Seite jetzt noch keine bindenden Angaben gemacht werden können. Es wird aber hervorgehoben, dass etwaige höhere Herstellungskosten und eine Verteuerung durch die geringeren Beladungsmöglichkeiten einmal durch den geringeren Sodagehalt und zum andern durch Einsparung von Heizgas aufgrund der niedrigeren Betriebstemperaturen ausgeglichen, wenn nicht übertroffen werden.

Grimme hat festgestellt, dass beim Fahren der Feinreinigung mit den üblichen Sauerstoffzusätzen der Schwefel als Natriumsulfat gebunden wird. Er glaubt daher, dass bei einem geringeren Natriumkarbonatzusatz zu der neuen Masse, die Aufsättigungsgrenze der Masse niedriger liegen muss. In Schwarzheide ist bis jetzt die Aufsättigungsgrenze der Masse unter diesem Gesichtspunkt noch nicht festgestellt.

Löpmann glaubt, dass das verschiedenartige Verhalten mancher Feinreinigersysteme auf Ungleichmässigkeiten in der Feinreiniger-masse zurückzuführen sind. Vor allem wurden Schwankungen in der Porosität festgestellt. Martin erklärt diese Schwankungen durch die wechselnde Beschaffenheit der als Ausgangsmaterial dienende Luxmasse, die vor allem in ihrer Feuchtigkeit bei der heute nur möglichen Lagerung im Freien stark schwankt. Eine Überprüfung dieser Frage wird zugesagt.

Weitenhiller stellt fest, dass je höher die Belastung der einzelnen Systeme dauernd gehalten wird, desto besser die volle Aufladung der Masse zu erreichen ist.

Kowalski teilt mit, dass bei Schaffgotsch die Entfernung des organischen Schwefels ($15 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ Synthesegas) bis auf $0,1 - 0,15 \text{ g}/100 \text{ m}^3$ gut gelingt, wobei die vollständige Absättigung der Masse erreicht wird. Auch hier glaubt man an eine Bindung des Schwefels an das Natriumkarbonat. Eine Bindung an das Eisen konnte nicht festgestellt werden.

Die Anfrage Weitenhillers, ob die hochporöse Masse auch an andere Werke geliefert werden kann, wird verneint, da im Rahmen des Lieferprogrammes die ganze Produktion bis wenigstens Jahresende verteilt ist. Nach diesem Programm wird das Werk Lützkendorf als fremdes Werk allein beliefert. Martin regt an bei der nächsten Arbeitstagung über den Fortgang der Versuche bei Schwarzheide und Lützkendorf eingehend zu berichten.