

1222-1222

2. Verfahren zur Veranschaulichung des Arsensgehaltes
in einem Schmelzfluss.
Experimente directed toward reducing the
arsenic content of primary coal-ash from 2.5%

From Nos. 502 - 509

31
16

Versuche zur Verminderung des Arsengehaltes
im Brücker Schmelztee.

592

Zusammenfassung.

Es wurden die Ergebnisse der Untersuchung verschiedener Sudetenkohlen (Schwelkohlen für Brück) und der daraus gewonnenen Schmelzteere hinsichtlich Arsengehalt wiedergegeben. Eine Reihe von Versuchen, bereits im Kondensationsweg der Schwelerei mit Hilfe von Absorptionsmitteln den Teer arsenfrei zu machen, gaben bisher kein befriedigendes Resultat. Ähnlich liegt der Fall bei der Tränkung der Schwelkohle mit Aufschlüssen von Erdalkalioxyden. Arsenbilanzen über die Schwelung zeigen, daß bei der Schwelung der Hauptteil des Arsens im Schwelkoks verbleibt.

Infolge der Anwesenheit geringer Mengen von Arsen im Teer der Schwelerei Brück sind sowohl in der Dampfphase, wie in der Gasphase des Hydratisierwerkes Brück Schwierigkeiten aufgetreten. Dieser Umstand gab Veranlassung zu einer Reihe von Untersuchungen, ob schon in der Schwelerei Maßnahmen getroffen werden könnten, arsenfreien bzw. arsenärmeren Teer zu erhalten.

Nach Dr. Löcker (Zusammenstellung vom 20.6.44 Nr. 22 4861) kommt das Arsen der Sudetenkohlen vorzugsweise in den begleitenden Mineralstoffen (Gangart) und dem Letten vor.¹⁾ Die stark erhöhte Förderung der Sudetenkohle (Tagebau) gestaltet wahrscheinlich eine genaue Abtrennung der Kohle von ihren Begleitstoffen als schwierig. Eine Senkung des Aschegehaltes (Gangart usw.) der Kohle durch Aufbereitung der geförderterten Kohle scheint zur Zeit in Brück nicht möglich zu sein.

Für Brück war ursprünglich folgende Schwelkohlenmischung vorgesehen:

Kohle	%
Hedwig	24,5
Robert	16,2
Zentrum	12,0
Guido I-III	10,3
Guido IV	10,0
Herkules	9,2
Fortuna	11,3
Minerva	6,6

¹⁾ Neuerdings wurde in Brück mikroskopisch festgestellt, daß viel Arsen sich fein verteilt in der Kohle liegt.

Die Mischkohle sollte im Mittel etwa 5 % Asche haben. Tabelle I gibt die Vollanalysen dieser Kohlen wieder.

Die Untersuchung dieser Kohlen auf Asche, Alkalität, Urteergehalt und Arsen¹⁾ hatte folgendes Resultat:

Kohle	% Asche /TK	Alkalität g H ₂ SO ₄ / kg TK	% As in Roh- kohle	% Urteer auf Rohkohle	% As im Teer
Hedwig	9,6	23,6	0,0038	21	0,002
Robert	8,5	23,2	0,0011	20,5	0,0005
Zentrum	4,4	14,0		22,0	
Guido I-III	5,7	13,3	0,0025	26,8	0,0014
Guido IV	8,6	13,9		27,9	
Berkules	4,1	31,1	0,0008	18,1	0,0009
Fortuna	5,3	16,2	0,0035	28,7	0,0048
Hydrierkohle Brux	4,3	34,0	0,0016	18,8	0,0004

Es gibt also bei den einzelnen Kohlenarten deutliche Unterschiede im Arsengehalt.

In den Tafeln I, II und III wurde versucht, Zusammenhänge zwischen den Arsengehalten der Kohlen und Teere einerseits und den Aschemengen bzw. den Alkalitätswerten der Kohlen (Gehalt der Asche an Erdalkalien) zu finden. Arsengehalte und Aschemengen zeigen keine Beziehung. Eventuell besteht ein kleiner Hinweis dafür, daß die stark alkalischen Kohlen nicht die arsenreichsten sind, wie zu erwarten, geben die arsenreichsten Kohlen die arsenreichsten Teere (Tafel III). Ob eine nach diesen Gesichtspunkten entsprechende Auswahl der Schmelzkohlen in Brux getroffen werden kann, ist von dieser Stelle aus nicht zu übersehen.

Bei den untersuchten Kohlen gehen bei der Fischerschmelzung zwischen 2 und 23 % des ursprünglich vorhandenen Arsens in den Teer. In den einzelnen Kondensationsfraktionen des Teeres (in der Reihenfolge Dickteer, HSB-Teer, Mittelöl, Leichtöl²⁾) sind verschiedene Arsenmengen vorhanden. Das meiste Arsen steckt im Rohmittelöl der Schwelerei.

Produkt	% Arsen
Dickteer	0,006
HSB-Teer	0,005
Mittelöl	0,021 bzw. 0,024

Untersuchung Lu. v. 3.6.44⁴⁾

- 1) Alle Kohleproben lagen nicht mehr vor
- 2) Ausführung der Analysen an in Lu vorliegenden Kohleproben
- 3) Anfallverhältnis etwa 13,3:54,5:22,9:9,3
- 4) Dr. Schiffmann 3.6.44 Nr. 22 5881

Bekanntlich sind die Arsenverbindungen bei Schmelztemperaturen (700° in Brück) leichtzerstetlich, sublimierbar und verdampfbare; sie gehen mit den Schmelzdämpfen über und schlagen sich in der Kondensationszone zusammen mit den entsprechenden Ölfraktionen nieder.

Es wurde nun versucht, den Einfluss der Schmelztemperatur festzustellen, sowie durch Einschaltung von geeignet erscheinenden Absorptionstoffen in die Kondensationszone der Schmelzung, das Arsen herauszunehmen. Außerdem wurden geeignete Stoffe in feinvverteilter Form der Holzkohle aufgegeben, welche das Arsen binden sollten.

Über diese Versuche wird im Folgenden berichtet:

Als Schmelzofen diente ein Heißeisenschmelzofen aus Eisen, der etwa 6,5 kg Kohle faßte. Der im Weg der Schmelzdämpfe nachgeschaltete Absorptionsturm hatte etwa 600 cm³ Inhalt. Als Kohle wurde die noch in größerer Menge lagernde Sudeten-Hydrierkohle (Herkules & Columbus) in getrocknetem Zustand mit etwa 0,0008 - 0,0025 % As-Gehalt und 9 - 11 % Teer auf angesetzte Rohkohle, 7 % H₂O und 4,5 % Asche verwendet.

Einfluss der Schmelztemperatur.

Schmelztemperatur	% As im Teer
400°	5 · 10 ⁻⁴
500°	5 · 10 ⁻⁴
600°	3 · 10 ⁻⁴

Die Größenordnung des Arsengehaltes im Teer ist also bei den 3 untersuchten Temperaturen praktisch nicht verschieden.

Die im Nachfolgenden tabellarisch erfassten Absorptionsversuche wurden bei 660° Schmelztemperatur (Temperatur der Fischerschmelzung) angefertigt. Als Temperatur des Absorptionsturmes wurden solche Mindesttemperaturen (408 bzw. 459°) gewählt, bei denen noch keine Verstopfung der Zwischenräume zwischen den Absorptionskörpern durch abgeschiedenen Asphalt eintritt. Im Falle des Kieseabbrandes wurde der Absorptionsturm auf 610° aufgeheizt, da hier eine Verschlackung des Arsens eintreten sollte.

Versuche zur Absorption des Arsens, Schmelztemperatur 660°

Absorptionstoff	Temperatur des Absorptionsturmes	% Arsen im Teer
ohne	-	3 · 10 ⁻⁴
Bayernmasse (Stücke)	459°	5 · 10 ⁻⁴
	408°	3 · 10 ⁻⁴
Magnesia (T-Pillen)	459°	5 · 10 ⁻⁴
	408°	3 · 10 ⁻⁴
reduzierter Kupferdraht	459°	3 · 10 ⁻⁴
	408°	3 · 10 ⁻⁴
Tonerde gepulvt	459°	3 · 10 ⁻⁴
	408°	3 · 10 ⁻⁴
Nixstein getränkt mit 10 g Gase, (Stücke)	459°	3 · 10 ⁻⁴
Kiesabbrand (Stücke)	610°	3 · 10 ⁻⁴
Bismutnitrat	459°	3 · 10 ⁻⁴
Michael (Stücke)	459°	3 · 10 ⁻⁴

Die Tabelle zeigt bei allen Absorptionmitteln, verglichen mit dem Versuch ohne Einschaltung solcher, im Teer dieselbe Größenordnung des Arsengehaltes. Die entsprechend den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Arsenverbindungen ausgewählten Absorptionmittel zeigen vermutlich infolge des sehr kleinen Partialdruckes des Arsens bzw. der flüchtigen Arsenverbindung keinen Effekt.

Es wurde außerdem versucht, Erdalkalioxyde auf die Schmelzkohle aufzubringen, um auf diese Weise das Arsen im Koks zurückzuhalten. Dabei wurden jeweils 300 g CaO bzw. MgO in 2 l Wasser aufgeschlämmt, die entstandene Milch auf 15 kg Kohle aufgespritzt und die Kohle dann getrocknet.

Schmelztemperatur	Kohle besprengt mit	% As im Teer
560°	CaO	5 · 10 ⁻⁴
560°	MgO	4,5 · 10 ⁻⁴

Auch diese Maßnahme zeigte also keinen positiven Erfolg. Wie bereits von anderer Seite nachgewiesen wurde, tritt durch die Aufbringung des Erdalkalioxyds eine Verminderung der Teerausbeute von 10% auf etwa 8,5% bezogen auf Rohkohle ein.

In den Tabellen II und III sind Einzelergebnisse der angeführten Schmelzversuche aufgeführt. Es sind darin Teerausbeuten, Arsengehalte der Schmelzprodukte, sowie daraus errechnete Arsenbilanzen enthalten. Letztere sind natürlich mit großen Fehlermöglichkeiten behaftet, da für die kolorimetrische Arsenbestimmung in Anbetracht der geringen Arsenmengen und den Schwierigkeiten der Proberahme eine weite Fehlergrenze in Kauf genommen werden muß. Doch geht daraus eindeutig hervor, daß bei der verschmelzten Kohle weitaus die Hauptmenge des Arsens im Koks verbleibt, ein weiterer großer Teil das Schmelzwasser gelangt und nur ein geringer Teil in den Teer und das Schmelzwasser geht.

Gemeinsam mit Dr. Wittmann
 * * * Dr. Gieg.

gez. Rank

Tabelle X

Brücker Schwelkohlen

Kohle Nr.	Nedwig 216 v. 10.2.39	Robert 215 v. 8.2.39	Zentrum 200 v. 21.10.38	Guido I-III 198 v. 21.10.38	Guido IV 199 v. 21.10.38	Herkules 209 v. 13.12.38	Fortuna 202 v. 21.10.38	Minerva	Hydrler kohle Brück
% der Schwelkohle	24,5	16,2	12,0	10,5	10,0	9,1	11,3	6,6	(Ochsenbhd +Hydrkohle)
% Asche/TX	9,75	8,50	4,39	5,66	8,57	4,11	5,31		4,29
% Inkohle: % O	75,36	75,13	75,44	78,25	75,41	73,74	76,84		73,59
% H	6,29	6,13	6,18	6,58	6,63	5,73	6,71		6,08
% N	14,87	16,48	16,80	12,81	14,54	18,78	14,22		19,13
% S	1,54	1,13	1,14	1,53	1,08	1,42	1,28		0,87
% Cl.	2,14	1,14	0,44	0,83	1,34	0,33	0,95		0,53
% ges.	2,33	1,22	0,68	0,79	1,27	0,55	0,99	Analyse	0,51
% H ₂ O / TX	53,55	50,00	5,04	5,87	5,88	4,12	5,98	nicht	4,73
% Alkalität / TX	23,6	23,2	54,36	53,97	58,02	51,90	58,35	vorhan-	53,49
% Fe	2,4	2,7	3,2	2,3	1,6	31,10	16,23	den	24,0
Wettkohle Fischer Schwelung						7,6	3,0		7,9
% Halbkoks	61,83	60,40	58,58	57,57	54,96	61,90	54,26		61
% Urteer	20,99	20,46	22,00	26,89	27,87	18,13	28,67		18,76
% Wasser	7,61	8,24	8,79	7,22	7,76	9,32	7,70		9,36
% Gas + Verlust	9,57	10,90	10,63	8,41	9,41	10,75	9,37		10,88
Subst:									
% Sio ₂	39,82	46,09	29,02	51,24	56,24	28,59	44,24		27,61
% P ₂ O ₅	16,85	15,99	7,27	2,69	3,79	12,08	4,51		13,10
% CaO	29,99	26,88	25,83	31,75	29,89	22,28	31,74		24,09
% MgO	5,46	7,20	12,50	4,35	3,92	15,56	6,59		14,58
% Na ₂ O + K ₂ O	0,91	1,31	5,82	1,05	0,92	4,62	1,44		4,57
% H ₂ O	1,71	2,68	1,68	1,96	2,04	1,54	2,24		0,72
% CO ₂	5,00	4,76	15,46	2,73	0,98	12,89	4,01		12,90
% H ₂	0,16	0,35	0,56	0,26	0,62	0,62	0,26		0,55
Aschenmelaspunkt	8200	8200	8200	8200	8200	8200	8200		8200
% Aschenmelaspunkt	> 1300 G	1300 G	1252 G	3,58 G	1,78 G	1,38 G	2,78 G		1,58 G

W. Manns Seestadt

Tabelle II

Schwelung von Bröcker Kohle bei 560° im Heizflächenofen.

Veruc. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Absorptionsstoff	Bayer- masse	Bayer- masse	Magne- sia	Magne- sia	Kupfer- draht	Kupfer- draht	aktive Tonerde	aktive Tonerde	Bimsstein Kies- getr. m. abbrand 10% C		Eisen- kont. Dr. Michael
Temperatur des Absorptionsturmes	459°	408°	459°	408°	459°	408°	459°	408°	459°	640°	459°
Ausbeute/Rohkohle											
% Koks	54,5	54,4	54,7	54,6	54,8	55,5	56,3	56,3	56,4	55,7	55,0
% Teer	9,4	9,6	10,3	10,2	10,4	10,2	10,0	10,6	9,3	9,5	10,5
% Wasser	15,8	16,8	16,3	16,6	15,9	15,0	15,3	14,0	18,5	15,3	14,5
% Arsen l.d. Kohle	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016
% Arsen in Koks	0,0017	0,0016	0,0020	0,0019	0,0020	0,0022	0,0025	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016
% Arsen in Teer	0,0005	0,0003	0,0005	0,0006	0,0003	0,0003	0,0008	0,0005	0,0002	0,0002	0,0003
% Arsen in Wasser	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Arsenbilanz von Arsen der Kohle											
% in Koks	58	54	68	65	68	68		56		35	55
% in Teer	3	2	3	4	2	5		3		1	2
% in Wasser	3	1	1	1	1	1		1		1	1

Tabelle III

Schwelungen von Bräuner Kohle bei 550° im Heizflächenofen.

Versuch Nr.	18	17
Zugabe zur Kohle	Kohle mit 2% CaO (als Aufschlammung) bespritzt getrocknet	Kohle mit 2% MgO (als Aufschlammung) bespritzt getrocknet
Ausbeute/Rohkohle		
% Koks	58,5	58,8
% Teer	8,5	8,4
% Wasser	11,2	11,7
* Arsen in der Kohle	0,0012	0,0008
" im Koks	0,0013	0,0008
" im Teer	0,0005	0,0004
" im Wasser	0,0002	0,0001
* Arsenbilanz:		
von Arsen der Kohle		
% im Koks	63	59
% im Teer	4	4
% im Wasser	2	1

