

7 lat
Versuche zur Herstellung
aktivierter Kohle aus Braunkohle.

20316

Dr. Hanisch.

Technische Versuche
zur Herstellung aktivierter Kohle.
gummen

Die Herstellung einer verbilligten und wesentlich verbesserten aktivierten Kohle aus Braunkohle oder Grude sowie die Verbesserung des jetzigen Herstellungsverfahrens hatte aus zweierlei Gründen Bedeutung.

Erstens ist mit steigender Produktion von Braunkohlen-Fabrikations-Gasen (Mischgas oder Ball-Wassergas) infolge des in ihnen enthaltenen Schwefelgehaltes, der 4 bis 6 mal so groß ist wie in den entsprechenden aus Koks erzeugten Gasen, die Kapazität der Schwefelreinigung stark vermindert, sodaß jede Steigerung der Aufnahmefähigkeit der F-Kohle eine Vermehrung der Kapazität bedeutet. Ferner ist die Leistungsfähigkeit des jetzt in Betrieb befindlichen Aktivierungs-Ofens so beschränkt, daß jede Steigerung der Produktion an F-Kohle unmöglich ist. Außerdem ist die darin erzeugte F-Kohle sehr teuer, wenn auch die F-Kohle-Kosten nur einen untergeordneten Betrag der Gesamtkosten der Schwefelreinigung ausmachen.

Zweitens benötigte die Hydrierung ein hochaktives Material als Kontaktträger für Ölhydrierung, das in seiner Wirkung mindestens ebenso gut wie der jetzt verwendete Winkler-Kraftgas-Staub sein, aber bei gleichem Preise einen geringeren Aschegehalt aufweisen sollte. Es war bekannt, daß der aus dem jetzigen Aktivierungs-Ofen der Schwefelreinigung gewonnene Flugstaub sich außerordentlich brauchbar als Kontaktträger erwiesen hatte.

Zur Lösung dieser Aufgaben wurden 2 Verfahrensweisen herangezogen.

Gemäß einem Vorschlage von Herrn Dir. Dr. Schneider sollte versucht werden einen Winkler-Generator in abertweisem Betrieb ähnlich wie einen Aktivierungs-Ofen alter Bauart zu betreiben, doch eben mit dem Unterschiede, daß die Aktivierung nicht durch außerhalb des Aktivierungsraumes erzeugte Flammengase, sondern bei der Vergasung selbst vorgenommen werden sollte. Der Betrieb mußte dann, ähnlich wie bei dem diskontinuierlichen Wassergasprozeß, so vorgenommen werden, daß der Generator während einer Heißphaseperiode gefüllt, dann nach genügender Füllung eine gewisse Zeit auf gleichmäßiger Temperatur gehalten und schließlich von der während dieser letzten Periode aktivierten Brennstoffmenge alles bis auf einen geringen, zum Wiederauffahren des Generators notwendigen Rest, entnommen werden mußte. Diese Arbeitsweise bedient sich also des Tanzstadiums als Bewegungszustand.

Anders die zweite Arbeitsweise. Ihr lag die Ansicht zu Grunde, daß zur Aktivierung nicht unbedingt die Tanzbewegung oder der Schwebezustand gehören, sondern daß eine ebenso gute Aktivierung erreicht werden müsse, wenn sich die Kohle in Ruhe, abgesehen von einer geringen Vertikalbewegung beim Abgleiten im Schacht, befindet, und nur dafür gesorgt sei, daß das Aktivierungsmittel gleichmäßig mit allen Kohlekörnern in Berührung komme. Ein Arbeiten nach dieser, von Herrn Dr. Pattenhausen vertretenen Auffassung, hätte den Vorteil des kontinuierlichen Betriebes und der bessern Wärmeausnutzung des von unten nach oben durch die Brennstoffschicht aufsteigenden Gasstromes. Ferner war zu erwarten, daß bei Verwendung von Wasserdampf als Aktivierungsmittel die Dampferzeugung in der ruhenden Schicht eine wesentlich bessere sein werde, als beim Betrieb im Tanzzustand und entsprechend den niedrigen Ausgangstemperaturen ein CO-armes Wassergas entstehen würde. Eine möglicherweise zu erwartender Nachteil dieser Arbeitsweise ist, daß die Erzielung eines

gleichmäßigen Nachrutschen der Brennstoffschale und somit eine gleichmäßige Aktivierung schwierig sein könnte.

Da bekannt ist, daß Wasserdampf eine erheblich bessere Aktivierungswirkung zeigt als z.B. CO_2 oder H_2 , war zu erstreben einen möglichst gasfreien hocherhitzten Wasserdampf anzuwenden. Während aus diesem Grunde Herr Dr. Pattenhausen indirekt in einem besonderen Überhitzer erhitzten reinen Dampf anwandte, wurde bei den hier beschriebenen Versuchen die hohe Überhitzung des Dampfes so erreicht, daß Hydrierungsrückgas mit Sauerstoff vollständig verbrannt und durch die Zugabe von Dampf auf die gewünschte Temperatur abgestimmt wurde. In dem so erzeugte Aktivierungsgemisch beträgt der Gehalt an CO_2 und H_2 nur wenige Prozent, sodaß seine Wirkungsweise reinem Wasserdampf gleichkommen wird, außerdem ist die Apparatur einfacher als bei Verwendung eines besonderen Überhitzers. Für die Güte der von Herrn Dr. Pattenhausen in einem kleinen Versuchsofen erzeugten Kohle spricht die Kurve auf Skizze 9, aus der hervorgeht, daß die so erzeugte Kohle ein 2 1/2 faches Aufnahmevermögen für Schwefel gegenüber P-Kohle besitzt.

Methodisches zur Feststellung der Aktivität.

Die Untersuchung der Aktivität einer Kohle muß dem Verwendungsgebiet der Kohle, auf dem sie ihre aktiven Eigenschaften entfalten soll, entsprechen, da ein und dieselbe Kohle verschiedene Grade der Aktivität, je nach den verschiedenen Arten ihrer Anwendung, entwickelt. Beispielsweise kann eine für Adsorptionszwecke gut geeignete Kohle als Katalysator chemischer Prozesse unwirksam sein und umgekehrt.

Für die Untersuchung der Kohle als Kontaktträger für Hydrierungszwecke kam daher zunächst der Hydrierungsversuch selbst, und die Untersuchung der hydrierten Produkte

in Frage. Da ein derartiger Versuch sehr langwierig ist, war es notwendig die Untersuchung auf wenige, zweckmäßig nach den anderen Methoden der Aktivitätsbestimmung als besonders ausgezeichnete Kohlen zu beschränken, wobei als Ziel vor-schwebte, daß man später irgend eine andere der leichter und schnell auszuführenden Aktivitätsbestimmungen an Stelle des langwierigen Hydrierungsversuches selbst setzen könnte.

Das gleiche galt für die Feststellung der Brauch-barkeit zur Gaseschwefelung. Auch hier konnte nur der Entschwefelungsversuch selbst entscheiden. Jedoch ließ sich nach den von Herrn Dr. Keilig bzw. Dr. Baumann II ausgearbei-ten, dem Großbetrieb angeglichenen Prüfungsverfahren die Aktivitätsbestimmung auf eine mehrstündige Untersuchung abkürzen, während zur Feststellung der Geeignetheit für Hydrierungszwecke eine etwa zweiwöchige Versuchszeit notwen-dig war.

Dementselb ließ es sich also durchführen den größten Teil der erzeugten Kohlen auf Entschwefelungswirkung zu unter-suchen, während nur wenige Kohleproben für Hydrierungszwecke untersucht werden konnten.

Um womöglich einen gesetzmäßigen Zusammenhang der verschiedenen Aktivitäten zu finden, und eine Abkürzung der gekennzeichneten, dem Betriebszustand entsprechenden, Untersuchungsmethoden zu erzielen, wurde mit jeder Probe eine Reihe anderer Bestimmungen ausgeführt:

C-Bestimmung bzw. Asche-Bestimmung,
Schüttgewicht,
Methylenblau-absorption,
Benetzungswärme.

Ein strenger Zusammenhang oder ein Parallelgehen der nach den verschiedenen Methoden gefundenen Werte ließ sich nun nicht feststellen, obwohl sicher sein dürfte, daß, je niedriger das Schüttgewicht, umso höher die Benetzungswärme, die Methylenblauabsorption und auch die Entschwefe-lungswirkung ist. Insbesondere lassen die wenigen

Hydrierungsversuche noch keinen sicheren Schluß zu. Es ist ferner zu berücksichtigen, daß der für Methylenblau gefundene Absorptionswert für eine weitgehend von Asche befreite Kohle gilt - die Probe wird mit HCl ausgelaugt ¹⁾ - sodaß eigentlich nur Kohlen von gleichem Aschengehalt verglichen werden können. Überhaupt sind alle diese Werte nur relative Vergleichszahlen, da es sich durchweg um konventionelle Analysemethoden handelt.

Die für die Beurteilung der Geeignetheit für Hydrierungszwecke maßgebende Angaben sind die Angaben über Farbe und über den Asphaltgehalt der Entschlammung. Der Wert einer Kohle als Entschweflungskohle läßt sich nach der von Dr. Keilig angewandten Methode nur schwer in einer Kennziffer ausdrücken. Darum sind für einige untersuchte Kohlen die gefundenen Zahlen auf der Skizze 4 - 7 graphisch dargestellt und in Vergleich zu normaler F-Kohle gesetzt.

Die Normalbelastung des Versuchsapparates zur Feststellung der Entschweflungswirkung betrug 500 l/h mit 3 g/m³ H₂S. Die schlechteren der erhaltenen Kohlen, insbesondere aber auch die staubförmigen Anteile konnten nur mit geringeren Gemengen beschickt werden. Darum sind für die Versuche der ersten Versuchsreihe auf Tabelle I anstelle der graphischen Darstellung die Belastung des Versuchsapparates und das erzielte Ergebnis aufgezeichnet, wobei man berücksichtigen muß, daß nur eine Kohle, deren Wirkungsweise bei der vollen Belastung (ca. 500 l) und einer Wirkungszeit von 15 Stunden als gut bezeichnet wird, tatsächlich als brauchbar angesprochen werden könnte.

1) Die Methylenblaubestimmungen der mit x bezeichneten Kohleproben wurden mit in Luft, die anderen mit in H₂-Strom getrockneter Kohle ausgeführt, und liegen ca. 20-30 cem niedriger, sodaß in diesem Falle nur die Benetzungswärmen vergleichbar sind.

Bei der von Dr. Bannan II gewählten Untersuchungsmethode (Zeitschr. f. angew. Chem. 14. S. 233) vergl. graphische Darstellung auf Skizze 8 und 9, (Mitteilung v. 22.5.33.) ist zu berücksichtigen, daß die Körnung der Kohleproben eine wichtige Rolle spielt, da bei dem kleinen Querschnitt des Versuchspipettes der schädliche Raum umso größer ist je größer die Kohle ist; umso eher erfolgt also auch der Durchschlag. Die Belastbarkeit verschiedener Proben wird durch die Neigung der Gerade zur Abszisse gemessen. Je kleiner der Tangens des Winkels α , desto größer ist die Belastbarkeit (s. Skizze 8).

Zur Feststellung der Benetzungswürden (Behandlung der getrockneten Probe mit Benzol im Weinholgefäß) ist zu bemerken, daß stark aktive Proben einen raschen Temperaturanstieg aufweisen und rasch das Maximum erreichen, während bei schwach aktiven Proben, unter den gleichen Versuchsbedingungen, die Kurven flacher und ohne Knickpunkt verlaufen, wodurch die Genauigkeit der Methode etwas beeinträchtigt ist.

1. Versuchsreihe. (In bewegter Schicht)

Gemäß der auf S. 2 gekennzeichneten Arbeitsweise wurden 4 Versuche (jeder als Doppelversuch) ausgeführt.

Vers. 1.: bei 870° , Aktivierungsmittel: Luft + Dampf
Brennstoff: Kohle

Vers. 2.: " 820° , Aktivierungsmittel: Luft + Dampf
Brennstoff: Kohle

Vers. 3.: " 810° , Aktivierungsmittel: Sauerstoff + Dampf
Brennstoff: Kohle

Vers. 4.: " 815° , Aktivierungsmittel: Sauerstoff + Dampf
Brennstoff: R-Grude.

Den verwendeten Oren zeigt Skizze 1.

Die Füllperioden betrugen $2\frac{1}{2}$ - $4\frac{1}{2}$ Stunde, die Aktivierungszeit $1\frac{1}{4}$ Stunde, die Entleerungszeit $1\frac{1}{4}$ - $1\frac{3}{4}$ Stunde.

anhangig sein

Der im Stambock anfallende Staub wird sowohl während der Hinfahrtzeit als auch während der Aktivierungszeit von Viertelstunde zu Viertelstunde abgesaugt. Die Ausbeute betrug nur 2,7 - 6,4 % des eingebrachten Brennstoffes, während der Aktivierung wurden sogar nur 0,38 - 1,8 % als Staub aufgefangen. Die Ausbeute an grobem, aus dem Brennstoffbett abgesaugtem, aktivierten Rückstand lag zwischen 10,7 und 16,3 %. Die Ausbeuten an festem Produkt sind also so gering, daß als Hauptprodukt das Gas anzusehen ist. Die auf Tabelle II aufgeführten Gasanalysen zeigen, daß bei Aktivierung mit Luft und Sauerstoff ein der niedrigen Vergasungstemperatur entsprechendes minderwertiges Null-Wassergas erhalten wird. Eine Verbesserung der Gasqualität, und damit der Wirtschaftlichkeit, wäre nur durch Erhöhung der Temperatur zu erreichen. Die Güte der Aktivierung des im Brennstoffbett befindlichen Materials durchläuft aber sicherlich ein Temperaturoptimum, es ist anzunehmen, daß bei etwa 950 - 1000° im Brennstoffbett die Aktivierung bereits schlechter wird. Die Erhöhung der Temperatur hätte also durch Überwind bzw. Übersauerstoff zu geschehen, während die Brennstofftemperatur niedrig belassen werden müßte. Entsprechende Versuche wurden noch nicht gemacht.

Tabelle I zeigt nun die gefundenen Ausbeuten und Analysenwerte (Schüttgewicht, ^{Wärme} Benetzungswärme, Methylenabsorption). Die besten Werte weist der während der Aktivierungszeit aufgefangene Flugstaub auf und zwar in von Viertelstunde zu Viertelstunde steigendem Maße. Die Menge dieses hochwertigen Produktes ist aber verschwindend klein, ferner ist sein Aschegehalt für die Zwecke der Hydrierung, wobei die Kohle ja erst mit Säure neutralisiert werden muß, unvorteilhaft hoch, sodaß dieses Ergebnis nur insofern von Interesse ist, als es zeigt, daß beim Aktivieren in bewegter Schicht die am besten aktivierten Teile vom Gasstrom fortgeführt werden.

20224

Während der Kinstreckperiode aufzufangener Flugschutt ist fast garnicht aktiviert. Von Brennstoffbettinhalt ist am besten aktiviert die Siebfraction 1-2 mm, die 30 - 40 % der Gesamtmenge darstellt. Die Fraction unter 1 mm ist etwas anreicher und infolgedessen teilweise geringwertiger, andernfalls sind die Theilchen der Fraction über 2 mm wegen ihrer Größe nicht genügend durchaktiviert.

Für Entschweflungswecke kommt keines der erhaltenen Produkte als gleichwertiger Ersatz für F-Kohle in Frage, einigermassen zufriedenstellend (bei 500 l/h Belastung des Versuchesapparates) arbeitet nur die unter 1 mm liegende Fraction des bei Sauerstoff-Dampf Aktivierung von Riebeck-Grude erhaltenen Rückstands. Das gleiche Produkt der gröbereren Fraction erwies sich gleichseitig auch für den Hydrierungsversuch als sehr gut geeignet und bester F-Kohle vollkommen gleichwertig. Es verdient festgehalten zu werden, daß dieses günstige Ergebnis bei Aktivierung mit einem Gasgemisch erhalten wurde, das zu etwa 70 - 75 % aus Wasserdampf bestand.

Eine weitere Fortführung dieser Versuche wäre also nicht aussichtslos, nur müßte man sich eines Generators bedienen, der wärmetechnisch besser durchgebildet ist als der zur Verfügung stehende Versuchsgenerator, sodaß eine Abkürzung der Füll- und Entleerungsperioden zu Gunsten der Aktivierungsperioden und damit eine bessere Ausbeute zu erzielen wäre.

2. Versuchsreihe (In ruhender Schicht).

Die Versuche in "ruhender Schicht" wurden in dem auf Skizze II dargestellten, unten konisch eingesogenen Schachtelofen von 1,20 m Durchmesser ausgeführt. Als Ausgangsmaterial diente abgesiebte Riebeck-Grude. Das Aktivierungsgas wurde in dem seitlich an den Ofen angesetzten Brenner durch Verbrennen von Hy-Gas mit Sauerstoff und Abstimmen der Verbrennungsgase mit Dampf erzeugt und durch einen in Höhe des

Kommensurates eingeleiteten Ringstrahl gleichmäßig über den Schachtquerschnitt verteilt. Der Abzug des aktivierten Gases erfolgte durch einen Doppel-Fila-Verschluß. Mit einem Ofen dieser Ausführung sind die in Tabelle III in ihren Einzelergebnissen aufgetragenen Versuche bei Temperaturen des Vergasungsgemisches von 1100 - 950° ausgeführt. Da diese Ergebnisse nicht restlos befriedigten, insofern als die am Austrag abgezogene Kohle oft deutlich aus zwei Teilen, einem wenig aktivierten und einem gut aktivierten bestand, also das Absinken der Kohle bzw. die Verteilung des Aktivierungsgases ungleichmäßig war, wurde in den Ofen eine auf Skizze II dargestellte Verteilungsspinne eingebaut, und am Ofen-Austrag ein kontinuierlich arbeitender, sich naturgemäß sehr langsam drehender Zellenchieber angebracht. Mit dem Ofen dieser Ausführungsform wurde eine Versuchsreihe bei 900 - 850° (Tabelle IV) ausgeführt. Die durch die Verteilungsspinne bewirkte Einschnürung des Ofenquerschnittes hat zur Folge, daß die Kohle an dieser Stelle bei Einhaltung einer Gasmenge, wie sie bei den Versuchen von Tabelle III (Versuche ohne Verteilungsspinne) angewandt werden konnte, in tausende Bewegung geriet, wodurch gerade das erreicht wurde, was vermieden werden sollte, nämlich eine Durchmischung des Ofeninhaltes.

Tabelle IV zeigt, daß nach Verminderung der Aktivierungsgasmenge von etwa 500 m³/h auf die Hälfte des Schüttgewicht der abgezogenen Kohle in kurzer Zeit von ca. 0,440 auf 0,360 sank (F-Kohle hat 0,360). Die bessere Verteilung des Aktivierungsgases trug neben Verbesserung der Qualität vor allem zur Steigerung der relativen Ausbeute bei, wenn auch die Verminderung der Aktivierungstemperatur bei diesen letzten Versuchen die Verluste durch Vergasung an sich eingeschränkt hat. Betrug bei den Versuchen mit glattem Schacht Tabelle III) die Ausbeute bei einem Durchsatz von ca. 730 kg/h Riebeck-Grude 185 kg = 25 %, so stieg die Ausbeute bei einem Durchsatz von 210 - 230 kg auf 52 % = oder 110 - 120 kg/h, das bedeutet, daß sich 45 - 50 % des eingebrachten Kohlenstoffs in der aktivierten Kohle wiederfinden.

Der höhere CO_2 -Gehalt des Abgases der Versuche von Tabelle IV erklärt sich durch den im Verhältnis zur erzeugten Abgasmenge höheren Verbrauch an Hy -Verbrennungsgas. Bei Betrachtung der Ergebnisse der letzten Versuchstage ist zu berücksichtigen, daß die Außentemperatur im Sinken unter 0° begriffen war, wodurch bei gleichem Hy -Gasverbrauch wesentlich weniger Dampf angewendet werden konnte und der Kohlenumsatz entsprechend sank. Die abgesogene Kohle wurde in zwei Siebklassen unter 2 mm und über 2 mm zerlegt. Durchweg weist die niedrigere Siebklasse den höheren Aschegehalt und fast stets das höhere Schüttgewicht auf. Auch die Benetzungswärme der Anteile unter 1 mm liegt stets unter der des gröberen, während die Methylenblauabsorptionsszahl, die einen Aktivierungswert des Kohlenstoffskeletts angibt, meistens für die feineren Anteile die höheren Werte gibt. In Bezug auf Entschwefelungswirkung geben im allgemeinen die feineren Anteile die besseren Werte (vgl. S. 5.). Die Unterschiede in der Entschwefelungswirkung verschiedener sonst nach Benetzungswärme, Methylenblauabsorption und Schüttgewicht guter und nahezu gleichwertiger Kohlen sind oft so groß, daß man zur Beurteilung stets auf den direkten Entschwefelungsversuch wird zurückgreifen müssen, wie durch einen Vergleich der Kurven auf Skizze 6 und 7 mit nachstehender Zusammenstellung bewiesen wird.

No.d. Probe	Temp.d. akt. Gases	Schüttgewicht	Methylenblau	Benetzg. wärme	Aschegehalt	
über 2 mm	unter 2 mm	kg/l	ccm/g	°C	%	
15	14	850-900	0,349	110	2,80	21,0
17	16	900	0,359	112	2,44	21,4
19	18	850-900	0,381	108	2,70	19,3
5	4	900	0,348	120	2,86	23,6
11	10	850	0,375	106	2,73	21,5
7	6	850-900	0,369	110	2,78	20,8
17	16	850-900	0,378	114	2,50	26,2
19	18	850-900	0,365	122	2,56	29,8
5	4	850	0,388	104	2,35	32,5
11	10	850	0,375	114	2,35	29,5
7	6	850-900	0,355	112	3,06	27,1
15	14	900	0,372	122	2,61	26,8

Bei den Versuchen d. Tab. IV wurde die ausgedrehte Kohle sofort in verschiedene Schüttgewichtsklassen von 0,02 zu 0,02 und jeder dieser Klasse in 2 Siebfractionen wie oben zerlegt. Das durchschnittliche Schüttgewicht, gibt die letzte Spalte v. Tabelle IV wieder.

Von den untersuchten Kohlen wurden nur die besseren Ergebnisse auf den Skizzen 4 - 9 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß noch keine der erzeugten Kohlen absolut gleichwertig mit F-Kohle oder gar besser wäre, wenn auch einige der um 900° erzeugten Kohlen ihr sehr nahe kommen. Dieses wird auch durch einen größeren von Herrn Dr. Keilig mit 110 Ltr. der durch Kurve 15 von Skizze 7 gekennzeichneten Kohle, mit einem gleichen Volumen F-Kohle als Vergleich, ausgeführten Dauerversuch bewiesen, indem F-Kohle eine Laufzeit von 21 Tagen bis zum Umschlagspunkt, die Versuchs-Kohle eine solche von 19 1/2 Tagen hatte, also nur etwa 7 % schlechter war.

Da im Verlauf der hier geschilderten Versuche das Interesse an den aktivierten Kohlen für Hydrierungszwecke wegen der notwendigerweise durch die Aktivierung eintretenden Ascheanreicherung nachgelassen hatte, wurden nur einige der mit dem Schachtofen ohne Verteilungsspinne (Tabelle III) erzeugten Kohlen im Hydrierungsversuch untersucht. Sie erwiesen sich in keiner Beziehung besser als die im diskontinuierlichen Gegeratorversuch (Tabelle I) erhaltenen, sodaß die bisherige Untersuchung in dieser Beziehung kein endgültiges Urteil erlaubt.

Die Gleichmäßigkeit des Betriebes des Ofens ließ noch zu wünschen übrig, indem der kontinuierliche Austrag der kleinen Durchsatzmenge schwierig war und das Nachrutschen der Ofenfüllung nicht immer regelmäßig erfolgte. Die eingebaute Verteilungsspinne erfüllt zwar den Zweck einer gleichmäßigen Gasverteilung, setzt aber dem Abwärtsinken des Brennstoffes großen Widerstand entgegen und verringert wie schon oben ausgeführt die Ofenleistung. Eine bessere Ofenkonstruktion wäre dringend erwünscht. Die Wärmenutzung im Ofen war dagegen schon recht befriedigend, indem das mit 850-900 eintretende Aktivierungsgas bei einer Schichthöhe von (von der Verteilungsspinne aus gemessen) ca. 1,30 m die Brennstoffschicht mit 280 -300° verließ. (Wassergehalt der Grude 5 - 6 %).

2032d

Innenanfassung.

Es werden Versuche zur technischen Herstellung aktivierter Kohlen aus Braunkohle bzw. Braunkohlengrude beschrieben. Die angewandten Herstellungsmethoden sind folgende.

1. Aktivierung in tanzender Schicht und abstandsweisen Betriebe nach Art des diskontinuierlichen Winkler-Wassergas-Verfahrens: Füllen und Heißblasen, Aktivieren, Entleeren. Aktivierungsgas: Luft + Dampf oder Sauerstoff + Dampf.

Ergebnis: Die Ausbeuten an aktiviertem Material sind gering (10 - 16 % des Einsatzes), das erzeugte Hauptprodukt, das Gas, muß noch durch geeignete Betriebsführung verbessert werden. Von den erzeugten Kohlen sind nur die mit Sauerstoff + Dampf hergestellten, für Entschwefelungszwecke einigermaßen brauchbar, während die gleichen Kohlen als Kontakträger für Ölhydrierung z.T. ausgezeichnet sind.

2. Aktivierung in ruhender Schicht im Schachtofen mit überhitztem Dampf. Herstellung des Dampfes durch Verbrennen von Hy-Abgas mit Sauerstoff und Zumischen von Dampf.

Ergebnis: Obwohl die Versuche noch nicht als abgeschlossen gelten können, zeigt sich, daß auf dem gewählten Wege hochwertige F-Kohle für Entschwefelung in Ausbeuten von 50 % des Einsatzes unter gleichzeitiger Gewinnung eines CO-armen Null-Wassergases in kontinuierlichem Betrieb bei guter Wärmenutzung gewonnen werden können. Der verwendete Ofen bedarf noch weiterer konstruktiver Vervollkommenung.

Ø Direktion, Dr. v. Staden/Dr. Henning
Herr Ob.-Ing. Sabel
" Dr. Pattenhausen
" Dr. Hanisch
A.W.P.

Hanisch

TABLE I

[illegible]

Tabelle II

Datum	Vors. Nr.	Abgas- Füllung, Aktivierung n-Entleerung		Minerabverbrauch Füllung, Aktivierung		Sauerstoff- verbrauch Füllung, Aktivierung		Dampfverbrauch Füllung, Aktivierung		Erhalten je 1. Gas je kg Kohle				Verbrauch je 1. Gas je kg Kohle				Zufluss CO ₂ CO H ₂ CH ₄ N ₂				Aktivierung CO ₂ CO H ₂ CH ₄ N ₂			
		m ³ /h	m ³ /h	m ³ /h	m ³ /h	m ³ /h	m ³ /h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
20.7	I	1160	1100	850	690	-	-	-	57	1660	-	1.400	-	0,044	10,0	5,0	13,6	3,6	59,8	14,9	14,0	17,3	1,6	52,2	
29.7.	II	1175	720	810	470	-	-	-	45	1270	-	0,953	-	0,0266	15,8	9,2	11,0	4,4	59,6	7,1	10,8	14,0	1,9	57,2	
3.8.	III	684	783	-	-	196	210	224	777	1648	0,534	-	0,274	0,575	34,6	12,2	36,0	4,8	12,4	26,8	26,9	37,2	2,8	6,3	
4.8.	IV	600	794	-	-	208	211	236	462	2540	0,88	-	0,439	0,732	41,0	13,2	33,4	1,8	10,6	21,3	35,1	35,6	2,0	6,0	

Tabelle III

Datum	Zeit (Schicht)	Brennerbelastung			Temperatur		Grude- Einsatz 1)	Ausbeute	Untersuchung der aktivierten Grude					Hydrierungs- befund Farbe Asphalt- gehalt der Entschlang.	Eignung	Ent- schwef. Befund	Abgasanalyse				
		Hy-Gas	O ₂	Dampf	Alti- vierungs- gas-Gem.	Brenner			Ofen- Mitte	Staubung üb. 2mm unter 2 mm	C- Ge- halt	Asche- gehalt	Schütt- gewicht				Metzyl- blau- Akt.	Heizwert	CO ₂	H ₂	CH ₄
19.8.32	Fr.	32	76	345	540	965	950	176	51	über 2mm:	73,8	17,6	0,401	33+							
	M	33	78	295	450	1070	1050	126	57,2	42,8	72,6	17,9	0,437	46			35,4	12,7	46,2	1,3	4,4
22.8.	Fr.	33	78	285	470	1055	450	126	-		72,6	17,9	0,437	92			36,6	8,8	45,9	1,1	7,6
	M	33	79	295	480	1085	650	123	66,1	-	70,3	26,0	0,368	53+		mäßig mässig					
23.8.	Fr.	33	78	285	495	1080	900	135	58,1	-	69,2	15,7	0,414	44	h'braun	5,5	35,1	9,5	44,1	1,2	5,1
	M	35	77	330	550	1080	800	222	66,4	-	71,4	20,4	0,369	76	"	5,5	32,5	9,3	51,5	1,2	5,5
24.8.	N	37	78	340	550	1100	820	224													
	Fr.	37	73	320	540	1110	925	140	58,4	-	70,2	22,2	0,378	60+	"	5,0	36,9	9,1	47,1	1,7	5,2
25.8.	M	37	71	390	620	1020	595	248			64,5	26,6	0,386	73+	"	5,0	Skizze 5 Kurve 2 Skizze 4 Kurve 1	9,1	47,1	1,7	5,2
	N	37	71	410	640	1010	870	223													
26.8.	Fr.	37	71	410	670	1000	675	112									Skizze 5 Kurve 3 Skizze 4 Kurve 2	5,8	53,2	1,9	3,5
	M	37	71	425	670	960	540	197	61,8	-	70,5	22,9	0,392	100		2,58					
27.8.	N	37	71	470	720	950	500	155			64,2	26,3	0,402	116			37,4	6,3	50,1	1,5	4,7
	Fr.	37	71	420	660	950	735	184	64,1	-	71,8	22,1	0,381	97		2,75					
27.8.	M	38	72	450	700	960	430	98			63,9	28,6	0,361	130			39,6	5,6	47,7	2,1	5,0
	Fr.	Entleeren					540	185	76,4	-	71,6	22,0	0,405	57+	"	6,5					
											64,2	30,7	0,355	72+	"	5,0	34,2	5,1	55,5	1,7	3,5

*) Proben zur Methylenblaubestimmung an der Luft getrocknet

1) Grude-Einsatz H₂O im Ø 5,9 %
C " " 75,9 %
Asche " " 18,3 %
Methylenblaubestimmung ca 5 ocm

Tabelle IV.

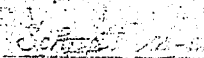
Datum	Zeit (Schicht)	Brennerbelastung		Temperatur Brenner °C	Grundeinsatz kg	Ausbeute %	Schüttgew. d. ausge- drehen Kohle (Durch- schnitt) kg/l	Untersuchung der aktivierten Grude				Benetzungs- wärme oC	Entschwefelungs- befund	Menge m ³ /h	A b g a s				Bemerkungen
		Hy-O ₂ Gas	Dampf Akti- vierungs- gasge- misch m ³ /h					Siebung über 2 mm %	C Ge- halt %	Asche- gehalt %	Schüttgew. kg/l	ccm/g C	ccm/g d. vorbehandel- ten Proben		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
2. I.	N	34	62	910	400	182	0,485	53	67,6	24,8	0,3261	116	85,1	4,7	50,2	5,2	39,5	1,2	4,1
3.	Fr	32	59	910	400	260	0,446	47	55,4	36,0	0,3531	130	90,6	5,0	138				
	M	30	305	900	925	88	0,425	67	68,5	23,6	0,348	120	88,3	4,7	50,2				
	N	32	310	900	1055	111	0,447	33	60,6	29,0	0,365	122	86,9	5,4	50,2				
4.	Fr	25	260	900	140	207	0,425	62	63,4	21,4	0,358	112	86,6	5,2	43,0	5,5	46,9	0,4	4,8
	M	18	29	900	100	136	0,410	38	64,3	26,8	0,372	122	85,6	4,4	43,0				
5.	N	18	27	900	225	99	0,360	38	64,3	26,8	0,372	122	85,6	4,4	43,0				
	Fr	20	30	900	250	116	0,365	38	64,3	26,8	0,372	122	85,6	4,4	43,0				
	M	18	26	900	85	144	0,387	38	64,3	26,8	0,372	122	85,6	4,4	43,0				
	N	17	24	900	130	107	0,362	38	64,3	26,8	0,372	122	85,6	4,4	43,0				
6.	Fr	18	25	900	265	154	0,364	38	64,3	26,8	0,372	122	85,6	4,4	43,0				
	M	18	26	900	235	123	0,366	38	64,3	26,8	0,372	122	85,6	4,4	43,0				
	N	18	26	900	416	100	0,363	38	64,3	26,8	0,372	122	85,6	4,4	43,0				
	N	18	26	900	230	120	0,367	38	64,3	26,8	0,372	122	85,6	4,4	43,0				
Die Proben vom 4.-6. I. wurden entsprechend ihrem Schüttgewicht vereinigt (0,320 - 0,340); 0,340 - 0,360; (0,360 - 0,380) und diese Mengen je in 2 Fraktionen über 2 mm und unter 2 mm zerlegt.																			
Die Proben aus Zeiten schwankender Brenntemperatur (900-850°C) v. 4.-6. I. wurden gesondert aufgefassen:																			
9.	Fr	18	25	840	85	135	0,360	79	76,7	19,3	0,381	108	88,3	4,8	2,70				
	M	20	30	850	245	135	0,372	21	65,3	26,2	0,378	114	85,8	4,4	2,50				
	N	20	30	850	190	105	0,369	53	72,2	19,2	0,400	100	85,2	5,3	2,59				
	Fr	20	30	850	300	117	0,367	47	67,4	24,5	0,389	104	88,0	4,7	2,55				
	M	20	30	850	320	151	0,367	55	70,0	21,0	0,349	110	84,2	5,9	2,80				
	N	20	30	850	140	12	0,367	65	63,0	27,1	0,355	110	86,8	4,3	2,86				
	Fr	20	30	850	245	135	0,372	65	75,3	13,4	0,485	54	78,8	12,3	1,68				
	M	20	30	850	300	117	0,369	55	67,0	26,3	0,487	52	79,7	11,3	1,72				
	N	20	30	850	140	12	0,367	55	70,4	21,5	0,375	106	86,7	5,1	2,73				
10.	Fr	20	30	850	245	135	0,371	58	59,4	32,5	0,388	104	86,7	5,2	2,35				
	M	20	30	850	245	135	0,371	65	69,3	22,3	0,341	98	84,7	4,2	2,71				
	N	20	30	850	276	117	0,363	35	45,4	45,2	0,366	128	86,9	5,4	2,17				
11.	Fr	20	28	850	230	117	0,380	55	69,6	20,8	0,369	110	88,8	4,7	2,78				
	M	20	28	850	200	122	0,387	45	60,9	29,5	0,375	114	88,0	4,9	2,35				
	N	20	28	850	210	95	0,393	65	72,2	21,6	0,389	74	84,3	4,9	2,50				
12.	Fr	20	29	850	225	141	0,389	35	65,4	26,6	0,387	90	88,9	6,0	2,32				
	M	20	29	850	350	141	0,389	35	65,4	26,6	0,387	90	88,9	6,0	2,32				
	N	20	28	850	225	168	0,380	35	65,4	26,6	0,387	90	88,9	6,0	2,32				
13.	Fr	20	28	850	213	111	0,385	55	69,4	23,5	0,378	88	85,0	6,0	2,55				
	M	20	28	850	213	111	0,385	55	69,4	23,5	0,378	88	85,0	6,0	2,55				
	N	20	28	850	213	111	0,385	55	69,4	23,5	0,378	88	85,0	6,0	2,55				
14.	Fr	20	28	850	213	111	0,385	55	69,4	23,5	0,378	88	85,0	6,0	2,55				
	M	20	28	850	213	111	0,385	55	69,4	23,5	0,378	88	85,0	6,0	2,55				
	N	20	28	850	213	111	0,385	55	69,4	23,5	0,378	88	85,0	6,0	2,55				

fallende Aussentemp.

20333
The Independent State of



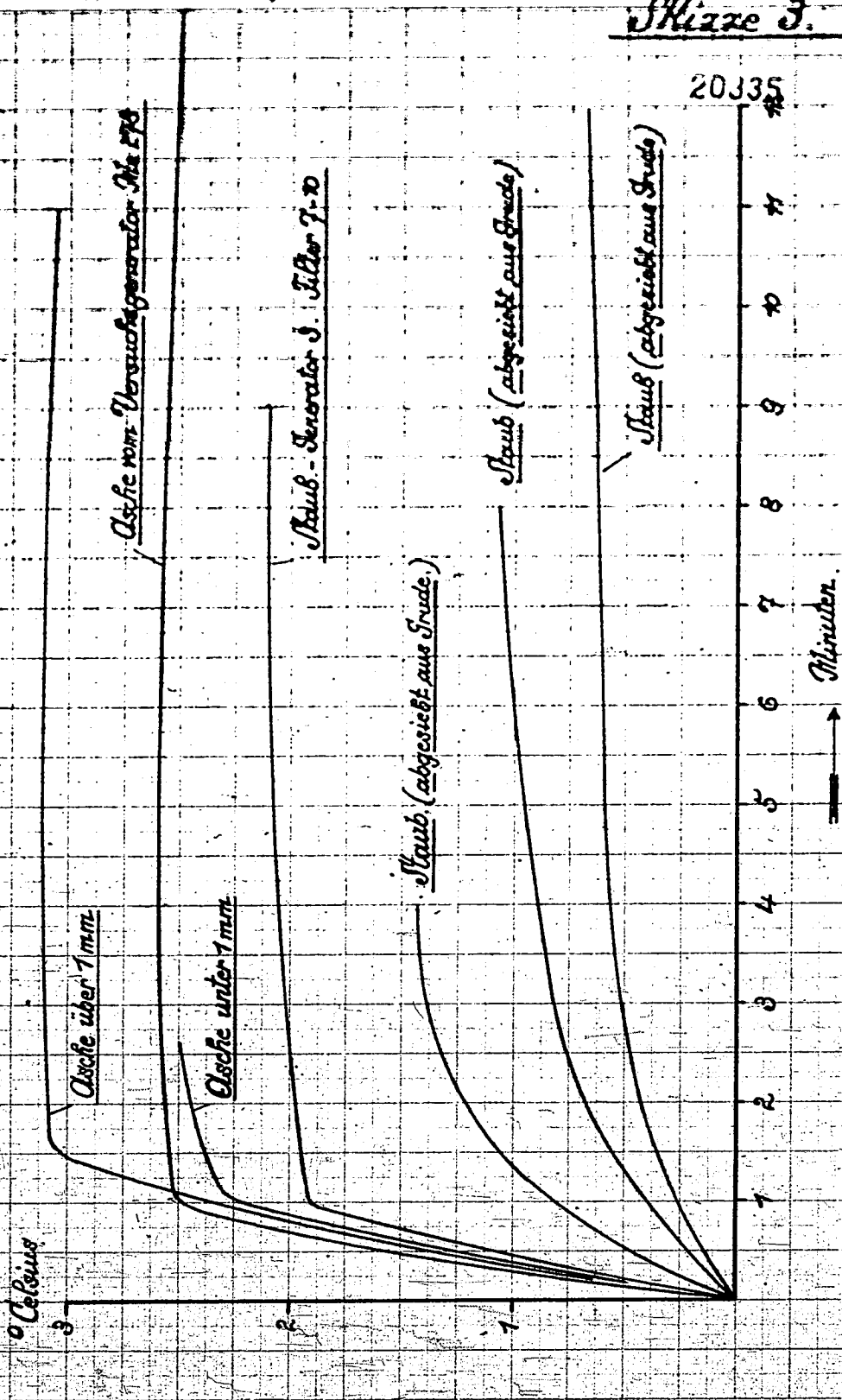
1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 2679, 26



Skizze 2

Benetzungsnorme von Staub und Asche.

angewandte Menge: 20 g + 200 cm³ C₂H₄



Skizze 3.

Strecke 4

20336

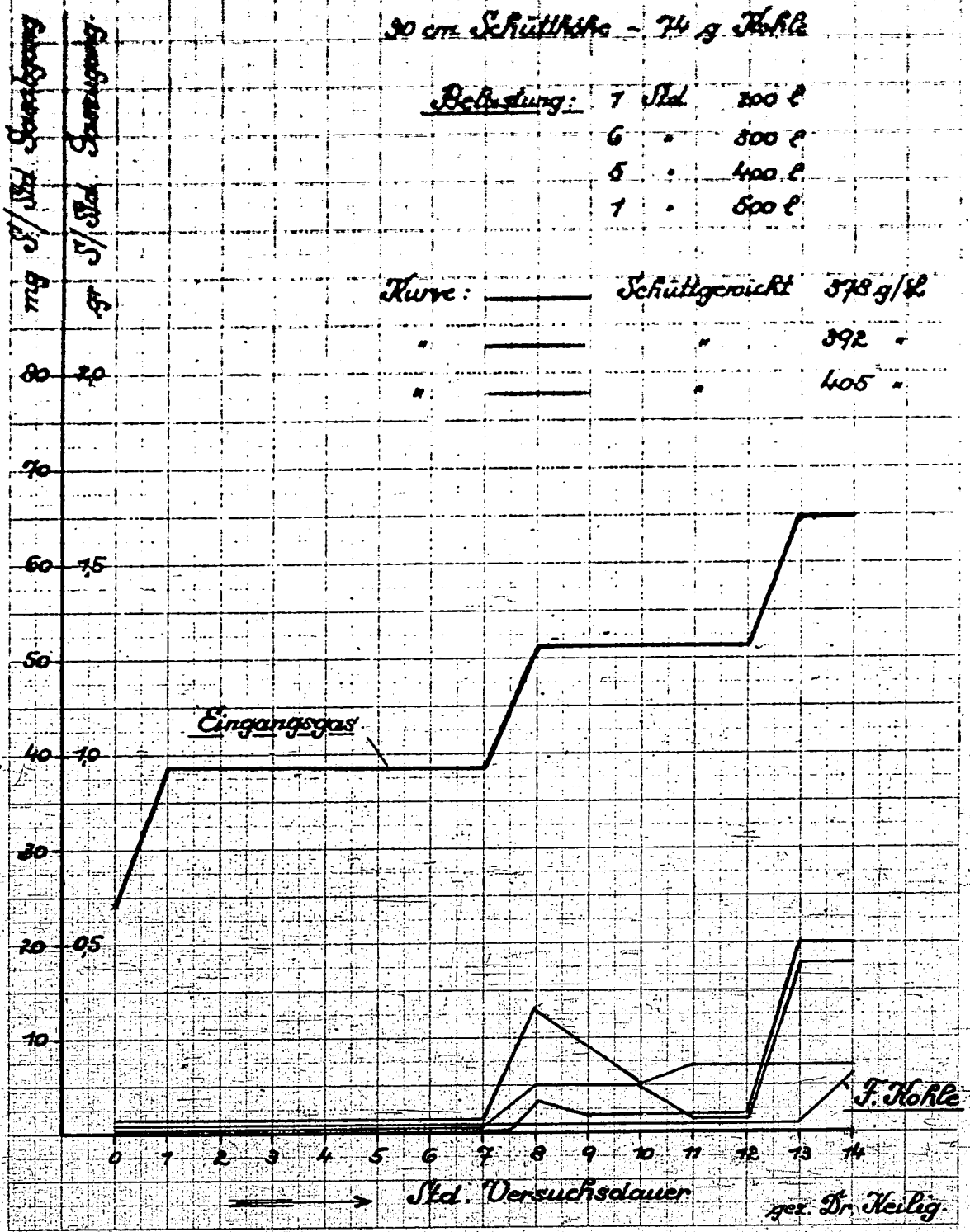
30 cm Schütthöhe - 74 g Kohle

Belastung:

7 Std	200 l
6 "	300 l
5 "	400 l
1 "	500 l

Kurve:

_____	Schüttgewicht	378 g/l
_____	"	392 "
_____	"	405 "



gez. Dr. Heilig

23.5.33 Ht

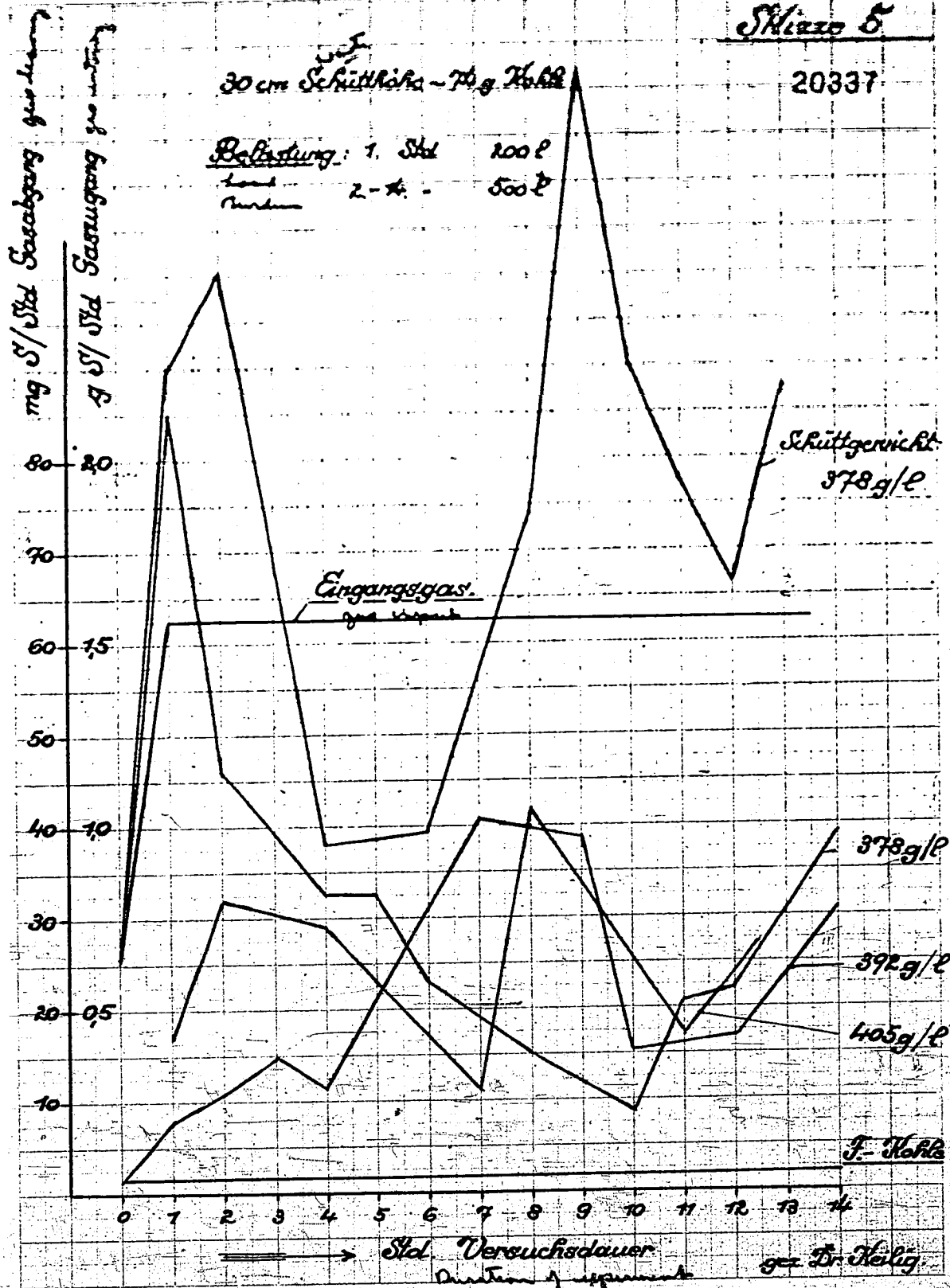
Hle 431 - Stk 438 b

Skizze 5

20337

30 cm Schütthöhe - 70 g Kohle

Belastung: 1. Std 100 P
2. - 500 P

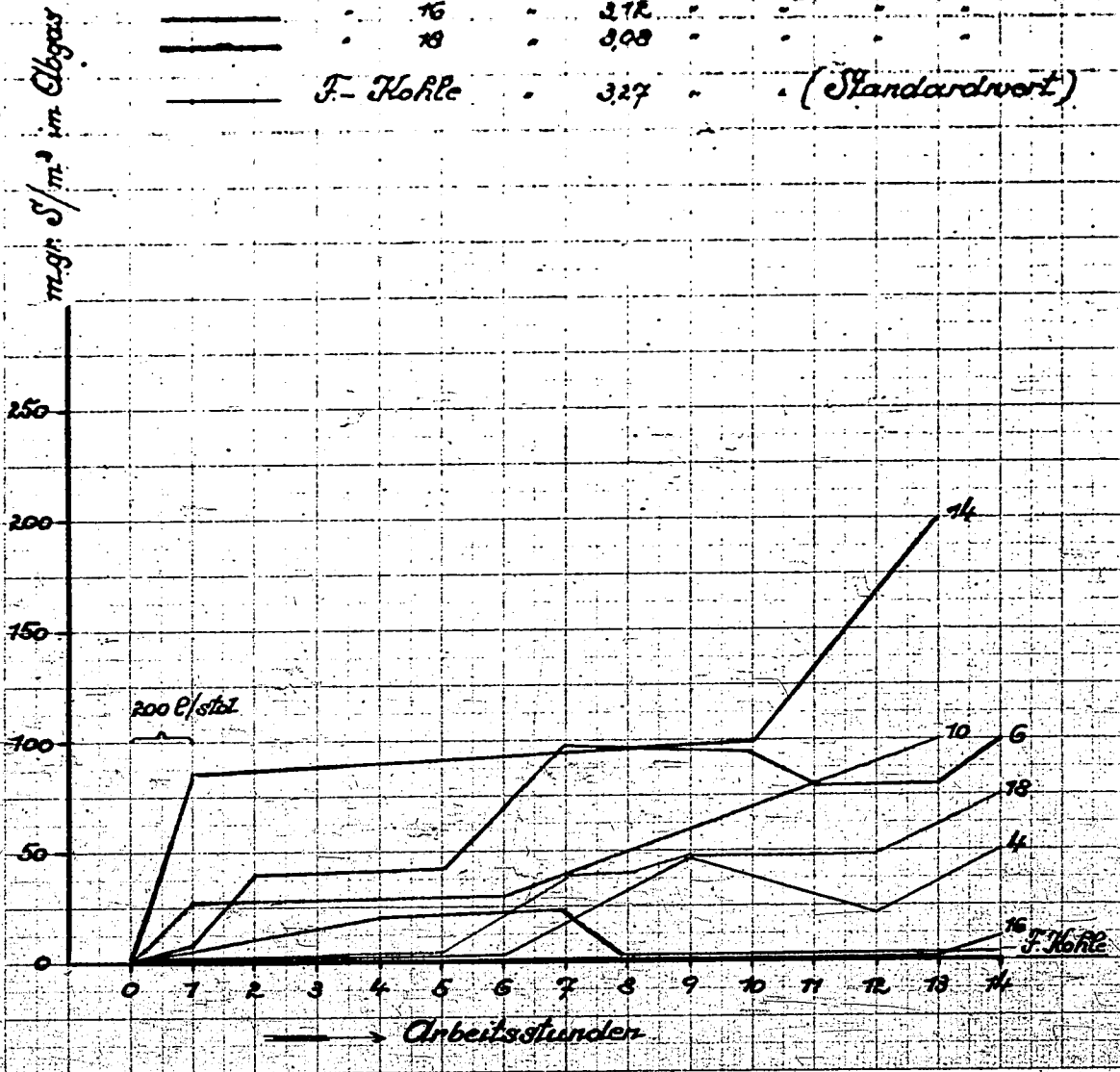


Entschneefelungsversuch nach Dr. Heilig.

Belastung 500 l/std O-Wassergas

Härnung unter 2 mm

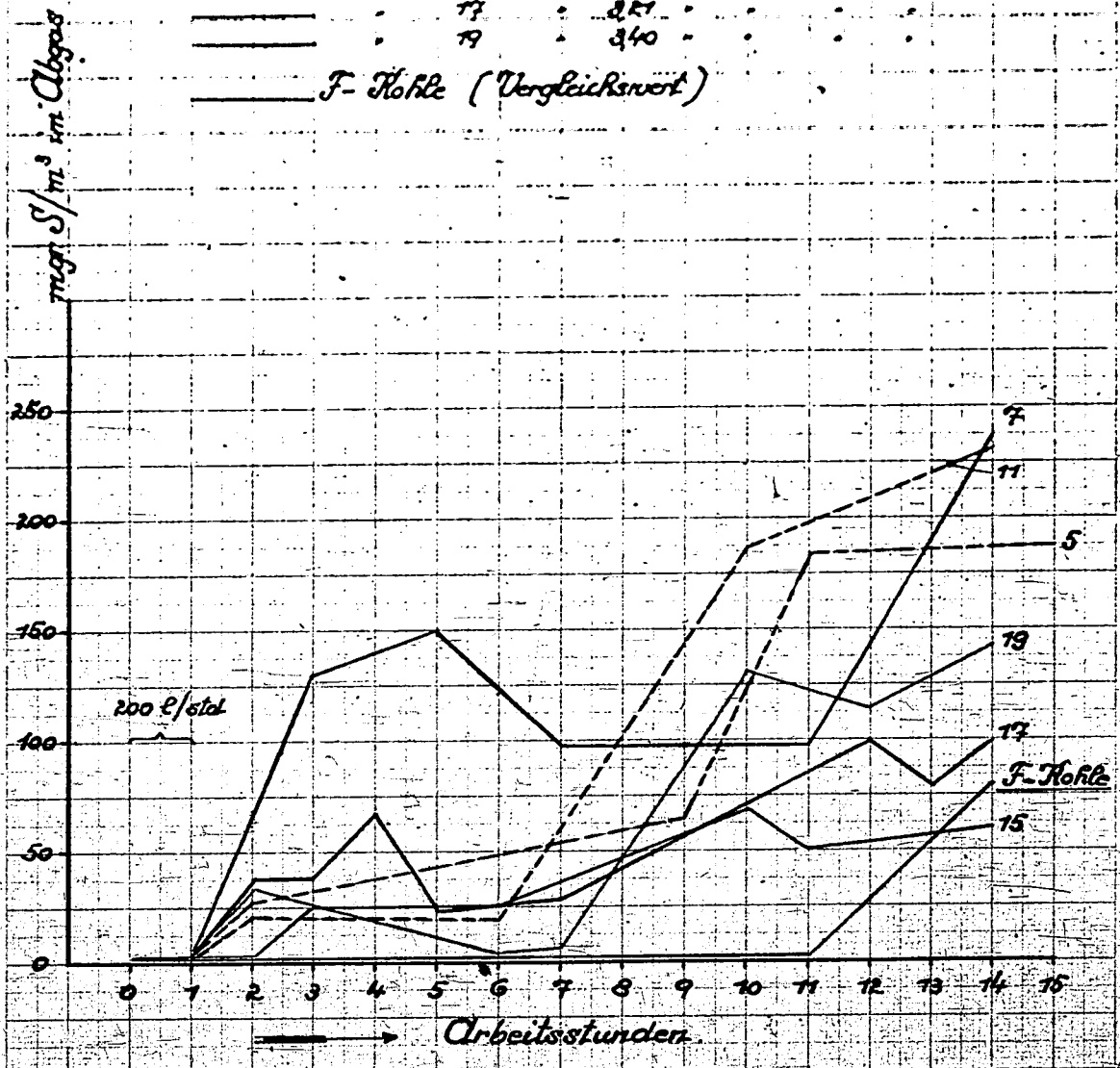
Probe	4	6	10	14	16	18	F-Kohle
gr. S/m ³ im Zugas	334	341	330	324	312	308	327
							(Standardwert)



Entschwefelungsversuch nach Dr. Heilig.

Belastung 500 l/std. O-Wassergas.

Probe	5	7	11	15	17	19	F-Kohle (Vergleichswert)
ϕ	257 g	349	284	234	221	340	
S/m^3 im Zugas							



Skizze 8

20340

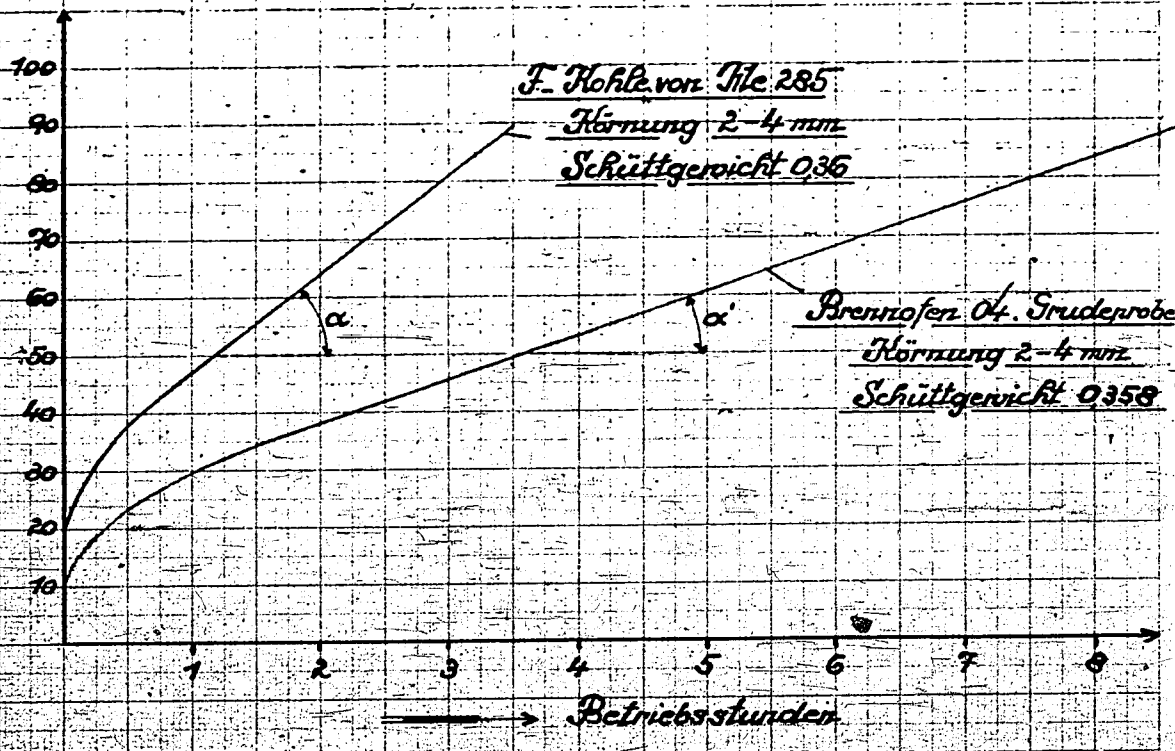
Untersuchung einer mit überhitzten Wasserdampf
nach Dr. Rottenhausen aktivierte Probe (Ofen 04) auf ihre Aktivität
gegenüber H_2S -Oxydation.

(Vergleich mit normaler F. Kohle aus File 285)

(ausgeführt von Dr. Baumann I.)

cm
Schütthöhe des Füllens

600 l/h Wasserstoff
2,5 g/m³ H_2S -S
0,1 g/m³ NH_3
75 % relative Feuchtigkeit



Skizze 8

20341

Untersuchung einiger Höhlen von Skizze 6 u. 7 auf Aktivität gegenüber H_2S -Oxydation.

(ausgeführt von Dr. Baumann)

— F. Hölle von Metast.

— Aktiv-Hölle Nr. 4 v. 4-8. I. 33 Temp. 900°

500 g/R. Wasserstoff

— " " Nr. 11 v. 11. I. 33 = 850°

25 g/m³ H_2S -S

— " " Nr. 15 v. 9-12. I. 33 = 900/850°

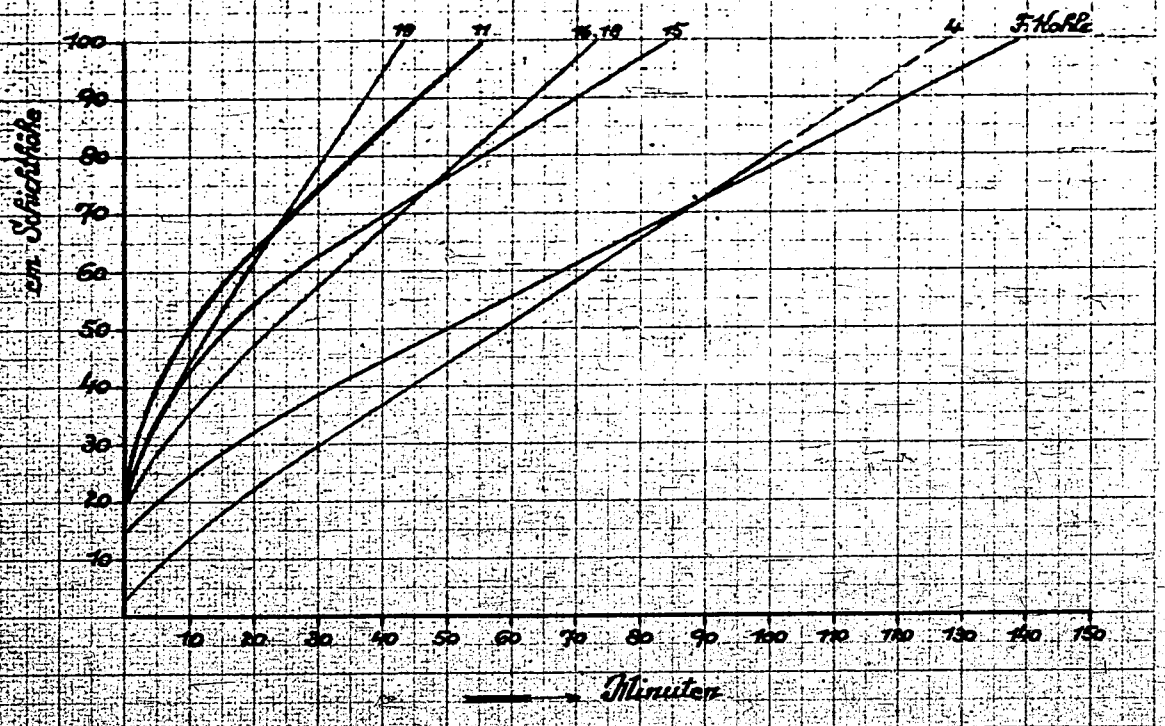
91 g/m³ NH_3

— " " Nr. 16 v. 4-8. I. 33 = 900°

75% relative Feuchtigkeit

— " " Nr. 18 v. 4-8. I. 33 = 900/850°

— " " Nr. 19 v. 4-8. I. 33 = 900/850°



Leuna Werke, den 10. 7. 33.

20342

A k t e n n o t i z .

Von Herrn Dr. Manisch hergestellte Proben von aktiver Kohle waren von uns in einer Laboratoriumsapparatur auf ihre Aktivität gegenüber H_2S untersucht worden. Die Kohle, die sich bei dieser Prüfung als beste erwiesen hatte, wurde nochmals in grösserer Masse auf ihre Verwendbarkeit für die Schwefelreinigung geprüft. In zwei kleinen Kohletürmen von je 90 l Inhalt wurde eine Probe dieser Kohle Nr. IV, spez.Gew. 0.355 und F-Kohle der Schwefelreinigung spez.Gew. 0.365 unter gleichen Bedingungen zur Reinigung von Mischgas verwendet. Die Korngrösse beider Kohlen war 1 - 2 mm; sie wurden mit Schwefel beladen, in der betriebsüblichen Form mit Sulfidlösung extrahiert, ausgedämpft und zur Prüfung der Aktivität nach der Extrahierung nochmals beladen. Es ergab sich (s.Skizze), dass die geprüfte Kohle ca. 85 % der Leistungsfähigkeit unserer F-Kohle besitzt. Im Notfalle wäre die Kohle für die Schwefelreinigung verwendbar.

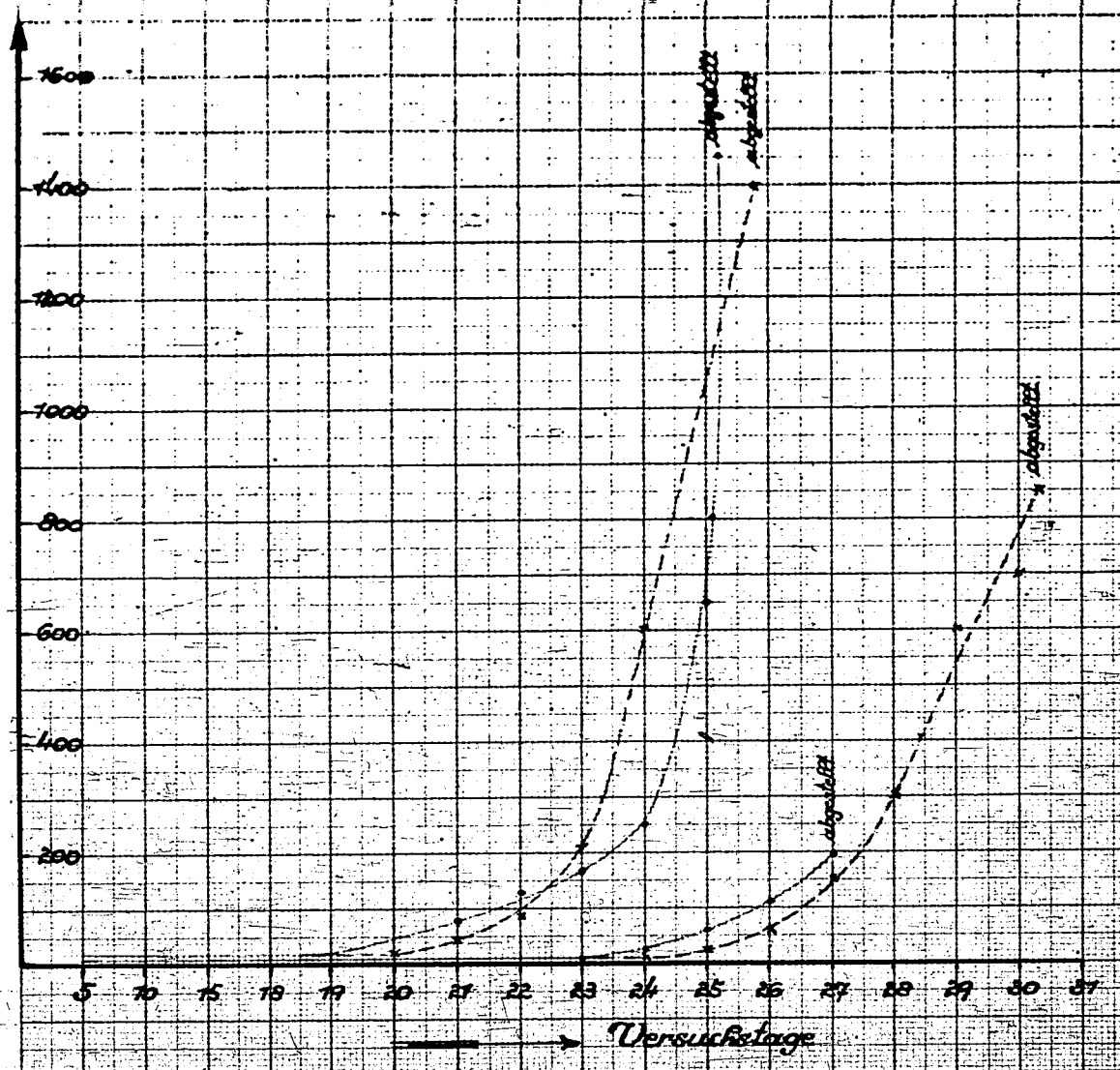
- Heitz

Belastung: 20 m²R. Tischiges mit ϕ 42 g/cm³

Turm I F. H. H. H. $\sigma = 0,160$ 1. Belastung $\sigma = 0,165$

Turm II Probe XV Dr. H. H. H. H. 1. Belastung $\sigma = 0,155$

mm σ / m² im Abgass



A 4 210x297 mm