

~~926~~
Prüfung von Kieselgurproben
der Kieselgur - Industrie, Hannover.

In der letzten Zeit wurde eine größere Anzahl von Kieselgurproben der Kieselgur-Industrie Hannover einer Prüfung in verschiedener Richtung unterzogen. Die Prüfung erfolgte um einerseits festzustellen, welche Guren der Kieselgur-Industrie Hannover für die Verwendung als Träger geeignet sind und andererseits mit dem Ziel, diejenigen Eigenschaften der Kieselguren zu erkennen, die für die Aktivität des Kontaktes von Bedeutung sind.

Die Prüfung gliederte sich wie folgt:

I. Chemische Prüfung.

- 1.) Säurelöslichkeit. Bestimmung von Fe, Al, Ca, SO_4 .
- 2.) Wasserlöslichkeit. " " Ca, Cl, SO_4 und des pH -wertes.

II. Physikalische Prüfung.

- 1.) Bestimmung des Griesanteiles. (Schätzung nach Schulz-Hackert.)
- 2.) Bestimmung des Sandanteiles.
- 3.) Filtrierzahl nach Dr. Strumpf.
- 4.) Sedimentation nach Andreasen.
- 5.) Litergewicht.
- 6.) Wasseraufnahmefähigkeit.
- 7.) Glühverlust.

III. Mikroskopische Beobachtung.

IV. Aktivitätsprüfung.

Die einzelnen Untersuchungsmethoden, sowie die Einzelergebnisse der Prüfung sind in den 9 Anlagen zusammengestellt. Die gefundenen Ergebnisse und ihr Zusammenhang mit der Katalysatorherstellung soll in Folgenden kurz besprochen werden.

I. Chemische Prüfungen.

1.) Säurelöslichkeit

Eine sichere Beziehung zwischen Säurelöslichkeit und Aktivität ist nicht zu erkennen. Die Säurelöslichkeit der Kieselgur ist jedoch von besonderem Einfluss bei der Regenerierung von Kontakten. Die geläuteten Fungen von Vorunreinigung ^{an} schwanken innerhalb ziemlich weiter Grenzen, sodaß u.U. bei Guren mit hoher Säurelöslichkeit ein Vielfaches der Menge an Fe, Al oder Ca entfernt werden muß gegenüber einer Gur mit geringer Säurelöslichkeit.

2.) Wasserlöslichkeit.

Die Prüfung des pH -wertes und die Cl-Bestimmung erfolgten, um einen evtl. Zuschlag bei der Herstellung der Gur, z.B. Na_2CO_3 oder $NaCl$ zu erkennen. Der Cl-Gehalt der untersuchten Guren ist durchwegs sehr gering, auch der pH -Wert schwankt nur wenig. Bei der Bestimmung des wasserlöslichen Ca und CO_2 fällt auf, daß die ungeglühten Gur 1050 die übrigen Werte weit übertrifft.

II. Physikalische Prüfungen.

1.) Bestimmung des Griesgehaltes.

Die Bestimmung des Griesgehaltes nach der angegebenen Methode entspricht etwa dem Nohlkassen von Kieselgur auf einem 120er Sieb. Die Menge des Gries- oder Grobanteiles ist nach den Erfahrungen der Kator.-Fabrik mitbestimmend für die Höhe des Staubanfalles bei der Kontaktherstellung. Niedriger Gehalt an Gries ist daher wünschenswert.

Überhaupt keinen Griesgehalt hatten die ungeglühten Guren 10 50 und 12 50, bei den übrigen Kieselguren schwankte er innerhalb sehr weiter Grenzen. Ein Zusammen-

hang zwischen Griesgehalt und Aktivität besteht nicht, in Übereinstimmung mit früheren Versuchen, bei denen die einzelnen Anteile getrennt als Träger verwendet wurden.

2.) Bestimmung des Sandanteiles.

Der Gehalt an Sand in der Kieselgur ist wegen der Verteilbarkeit als Träger sowie wegen des Staubanfalles unerwünscht. Die gefundenen geringen Mengen Sand wirken sich auf die Aktivität noch nicht aus.

3.) Filtrierzahl nach Dr. Strumpf.

Die Filtrierzahl nach Dr. Strumpf hat nur insofern für die Beurteilung der Kieselgur Bedeutung, als sie einen Rückschluß auf die vorhandene Teilchengröße zuläßt. Je feiner die Einseltelchen, um so langsamer geht die Filtration vor sich und um so höher wird die Filtrierzahl. Eine Beziehung zwischen der Filtrierzahl der Kieselgur und der Filtrierfähigkeit eines Kontaktes, der auf die betreffende Gur gefüllt wurde, besteht nicht. Die Art des gefüllten Niederschlages gibt den Ausschlag für die Filtriergeschwindigkeit von Kontakten, nicht die Filtrierfähigkeit der Gur.

4.) Sedimentation nach Andreasen.

Diese Untersuchungsmethode gibt einen guten Einblick in die Verteilung an grobem und feinem Material in der Kieselgur. Für die Aktivität ist jedoch eine Änderung der Verteilung innerhalb der gefundenen Zahlen ohne belang.

5.) Litergewicht.

Das Litergewicht gestattet einen Einblick in die Auflockerung der betreffenden Kieselgur, ist jedoch für die Aktivität nicht von sichtbarer Bedeutung.

6.) Wasseraufnahmefähigkeit.

Aus der Wasseraufnahmefähigkeit lassen sich Rückschlüsse ziehen auf den verfügbaren Porenraum einer Kieselgur. Bei den untersuchten Proben der Kieselgur-

Industrie Hannover sind die gefundenen Unterschiede gering. Eine Parallele zur Paraffinbeladung der Kontakte konnte nicht gefunden werden.

7.) Glühverlust.

Als wichtige Feststellung wurde gefunden, daß Kontakte auf Kieselguren mit hohem Glühverlust eine volle Aktivität nicht erreichen. Die ungeglühten Curen 10 50 und 12 50, die den höchsten Glühverlust aufweisen, haben eine ungenügende Aktivität. Die Notwendigkeit einer Glühbehandlung bei hoher Temperatur geht aus folgenden Zahlen hervor:

Agr Glühverlust		Kt.Nr.		Aktivitätsprüfung		
				Betriebsstunden		
			100	200	300	
10 50	2,7 %	P 481 P 482	Mittl. Kontr. 63 %	59 %		
			" Ölansbeute 55 cm ³	67 cm ³		
10 50	0,3 %	P 586	" Kontr. 70 %	67 %	64 %	
1 Std. b. 1000° geglüht			" Ölansbeute 86 cm ³	79 cm ³	81 cm ³	

Die Notwendigkeit der hohen Temperaturen findet ihre Parallele bei der Regenerierung der Kieselgur.

Aus den Erfahrungen, die bei der Regenerierung von Kieselgur gemacht wurden, geht ebenso wie aus den letzten Prüfungen von Keller-Guren und hochgeglühten Curen hervor, daß ein Zusammenhang besteht zwischen der Temperaturbehandlung einer Kieselgur und ihrer Eignung als Träger.

III. Mikroskopische Untersuchung:

Die mikroskopische Untersuchung der Kieselguren zeigt teilweise beträchtliche Unterschiede innerhalb der verschiedenen Proben. Eine bestimmte der mikroskopisch untersuchten Formen von besonderer Wirkung hinsichtlich der Aktivität ist, konnte bis jetzt nicht festgestellt werden.

IV. Aktivitätsprüfung.

- 1.) Einzelbrände der Kieselguren, die zur Herstellung von Kieselgur 120 verwendet werden.

Von besonderem Interesse war die Prüfung derjenigen Einzel-Kieselgurproben, deren Mischung als Kieselgur 120 von der Kieselgur-Industrie Hannover geliefert wird. Aus dem von der Kieselgur-Industrie Hannover gelieferten Material wurden je 2 Kontakte mit S I bis S IV bezeichneten Proben hergestellt und der Aktivitätsverlauf über 1900 Betriebsstunden verfolgt (Blatt 408 u. 409).

S I zeigte von allen 4 Proben die höchste Anfangsaktivität und die besten Anfangsausbeuten. Nach etwa 200 Betriebsstunden waren Ausbeute und Aktivität auf dem Stand der anderen Kieselguren gesunken, um sie nach weiteren 100 Betriebsstunden noch zu unterschreiten. Auch nach der Zwischenhydrierung ist der durchschnittliche Verlauf im Verhältnis zu den anderen Guren etwas gedrückt. Die Paraffinbelastung war etwa normal.

S II begann mit etwas niedrigerer Anfangsaktivität als S I. Der weitere Verlauf war ähnlich wie bei S I. Der Aktivitätsverlauf nach der Zwischenhydrierung war ebenfalls gedrückt. Als Ursache ist wohl die stärkere Paraffinbelastung und das ungenügende Austragen des Paraffins während der Hydrierung anzunehmen.

S III hatte bis zur Zwischenhydrierung einen ziemlich ausgeglichenen Aktivitätsverlauf. Nach der Zwischenhydrierung waren die Ausbeuten schwankender und gegen Ende der Versuchszeit gedrückt. Die Paraffinbelastung war normal.

S IV zeigte von den untersuchten Proben die grösste Gleichmässigkeit im Hinblick auf die Tauseraktivität sowohl vor als auch nach der Hydrierung. Die Paraffinbeladung von S IV war normal, nach der Hydrierung etwas geringer als bei den anderen Guren.

Zusammenfassend ist zu sagen, das alle 4 Kieselguren als brauchbar anzusprechen sind, S I fällt auf durch hohe Anfangsaktivität, S IV durch gleichmässige Tauseraktivität, während S II und S III ungefähr in der Mitte liegen.

2.) Bei der Aktivitätsprüfung der übrigen Kieselguren (Blatt 407) tritt hervor, das die beiden ungelichteten Kieselguren 10 30 und 12 50 eine unbefriedigende Aktivität aufweisen. Der Grund dafür ist, wie schon früher erwähnt, im Fehlen der Glühbehandlung bei hoher Temperatur zu suchen.

3.) Die zahlreichen übrigen Proben der Kieselgur-Industrie waren Proben der an den Betrieb gelieferten Kgr Nr. 180. Diese zeigten alle in der beobachteten Betriebszeit mindestens eine mittelmässige, meist aber gute Aktivität.

- Anlagen:
- 1) Prüfungs-Methoden,
 - 2) Zahlentafel Nr. 406,
 - 3) " " 407,
 - 4) Kurvenblatt - 408,
 - 5) " " 409.

Martin

Adr.: Hr. Prof. Martin,
 " Dir. Naibel,
 " Hr. Fischer,
 " " Klein,
 Kator.-Fabrik.

Rec

Methoden zur Prüfung von Kieselgur.
Chemische Prüfung.

1.) Säurelöslichkeit.

50 g Kieselgur werden 1 Std. lang an Rückflußkühler mit 500 cm³ HNO₃ (25 %ig) gekocht. Im Filtrat Bestimmung von Fe, Al, Ca und SO₄.

2.) Wasserlöslichkeit.

50 g Kieselgur werden 15 Minuten lang mit 500 cm³ H₂O gekocht. Im Filtrat Bestimmung des p_H-Wertes, Co, Cl und SO₄.

Physikalische Prüfung.

1.) Bestimmung des Griesgehaltes.

10 g Kieselgur werden in dem Schlämmaparat nach Schulz-Hackert mit der Düse 1,5 am 6 Minuten lang geschlämmt. Rückstand-Gries.

2.) Bestimmung des Sandanteiles.

Durch Schlämmen nach Schulz-Hackert wird eine größere Menge Griesanteil abgetrennt. Der Gries wird in der Reitschale verdrückt und die entstandenen feinen Anteile durch neue Schlämzung entfernt. Der zurückbleibende schwere Anteil besteht aus Sand.

3.) Filtrierzahl nach Dr. Strumpf.

2 g Kieselgur werden in 200 cm³ 10 %iger Zuckerlösung bei 90° aufgeschlämmt und auf ein Filtertuch bestimmter Pichte gegeben. Gemessen wird die Zeit in sec, in der 100 cm³ Filtrat erhalten werden.

4.) Sedimentation nach Andreasen.

10 g Kieselgur werden in 1 Liter H₂O aufgeschlämmt. In einem Standgefäß werden aus der Aufschlammung in bestimmter Schichthöhe Proben entnommen und durch Messung

bestimmung des trockenen Restandes in diesen Proben wird der Verlauf der Sedimentation verfolgt.

5.) Ätergewicht.

Aus etwa 50 - 100 cm Höhe läßt man Kieselgur in ein Maßgefäß fallen und wägt das erhaltene Volumen aus.

6.) Wasseraufnahmefähigkeit.

Zu 20 g Kieselgur läßt man unter ständiger Rühren soviel Wasser aufließen, bis der angerührte Kieselgurbrei zu fließen beginnt.

7.) Glühverlust.

20 g Kieselgur werden bis zur Gewichtskonstanz in freier Schraube bei 120° getrocknet und hierauf 1 Std. lang bei 1000 - 1050° geblüht.

Aktivitätsprüfung.

Zur Prüfung der Aktivität wurden Kontakte mit der Zusammensetzung 100 Ce : 15 ThO₂ : 200 Kgr hergestellt und verschärft reduziert. Die Kontakte wurden ohne Temperaturerhöhung bei 105° mit 4 Liter Synthesegas über 4 g Kobalt betrieben. Die Dauer der Prüfung wurde meist auf 400 - 500 Betriebsstunden, in einigen Fällen auf 1500 Betriebsstunden angesetzt.

Kieselgur-Proben von der Kieselgur-Industrie, Hannover

Bezeichnung	Eingang	Physikalisches Verhalten					Chemisches Verhalten					Aktivität						
		Mikroskopischer Befund	Gries % 35 mm. Sieb	Sand %	Filterstand für 100 cc Filtrat	abwäschen Tischchen nach 24 h	Libr- gewicht g	Absor- ptions- fähigkeit %	Stich- verlust %	Löslichkeit durch HNO ₃ 25 %	Wasserlöslichkeit % Ca % CO ₂		PH- Wert					
Standard Kieselgur No. 1	13.8.37	Viele Körnchen, fast keine Stäbchen, einige runde unvollständige Formen	9,2	2,1	390	38,0	180	330	0,25	0,95	0,08	0,25	0,05	0,03	0,01	0,05	5,3	gut
Standard Kieselgur No. 2	13.8.37	Nicht lange Stäbchen, wenig Körnchen	9,3,8	1,9	328	39,0	100	220	0,05	0,21	0,29	0,16	-	0,02	0,01	-	6,1	gut
Standard Kieselgur No. 3	13.8.37	Lange Stäbchen, keine Körnchen	9,5	1,05	398	44,3	131	295	0,05	0,50	0,12	0,05	Spur	0,01	0,01	0,01	6,3	gut
Standard Kieselgur No. 4	13.8.37	Fast keine langen Stäbchen, sehr viel Körnchen	3,4	0,5	660	58,2	145	275	0,05	3,02	0,11	0,11	Spur	0,03	0,01	0,02	5,9	gut
Standard Kieselgur No. 5	13.8.37	Fast keine langen Stäbchen, einige Körnchen	4,6	0,9	1280	59,1	142	298	0,05	3,77	0,13	0,20	-	0,02	0,01	-	6,1	gut
Unterkörbchen	20.8.37	Quadr. Körnchen u. Stäbchen, hauptsächlich runde Formen	4,7	3,8	635	54,9	130	325	0,03	4,25	0,12	0,17	Spur	0,01	0,01	0,01	6,2	mäßig
"	20.8.37	Keine Körnchen, fast nur runde Formen	19,5	3,2	580	58,4	131	335	0,02	0,65	0,16	0,16	Spur	0,02	0,01	0,02	6,3	gut
"	20.8.37	Ähnig Stäbchen, fast alle Körnchen	9,8	4,3	685	64,1	137	358	0,02	0,93	0,16	0,13	-	0,03	Spur	-	5,3	gut
"	4.9.37	Einige Körnchen u. Stäbchen, viel runde Formen	7,5	1,8	660	34,9	140	358	0,03	8,90	0,06	0,19	-	0,03	Spur	-	5,8	gut
"	6.9.37	Stäbchen, fast keine Körnchen	4,3	1,9	1280	64,4	128	355	0,03	1,65	0,07	0,08	-	0,02	0,03	-	5,5	gut
10 SD	27.2.37	Keine Körnchen, viel Stäbchen u. runde Formen	-	-	1620	55,4	137	330	2,7	6,49	0,58	0,44	0,80	0,23	Spur	0,55	5,6	schlecht
12 SD	6.8.37	Sehr lange Stäbchen, keine Körnchen, einzelne runde Form	-	-	1640	74,2	123	330	3,0	1,24	0,27	0,23	0,15	Hydro- phobierungsmittel bestimmend	Spur	0,55	5,6	schlecht
Unterkörbchen	20.2.37	Nicht lange Stäbchen, einige Körnchen, wenig Rundformen	7,8	3,0	1280	75,0	142	358	4,15	1,35	0,05	0,08	0,0	Spur	0,01	0,00	5,3	gut
"	23.2.37	Körnchen und einzelne Rundformen	4,3	1,7	1320	64,6	142	358	4,05	1,43	0,08	0,11	-	0,02	0,01	0,00	5,9	gut
"	4.10.37	Nicht lange Stäbchen, wenig Körnchen	2,5	1,6	910	71,4	157	340	4,03	1,41	0,09	0,19	0,00	0,00	0,02	0,00	6,1	gut
"	8.10.37	Lange Stäbchen, viele Rundformen, einzelne Körnchen	3,8	4,95	1280	49,9	178	300	4,1	1,15	0,16	0,16	0,08	0,012	0,01	0,09	6,2	gut
"	17.10.37	Nicht Körnchen, einige Stäbchen, keine runde Formen	3,5	4,98	870	59,0	151	305	4,15	0,55	0,18	0,18	0,08	0,04	0,00	0,09	6,4	gut
"	18.10.37	Körnchen, Stäbchen u. r. u. Rundformen, einzelne Körnchen	3,0	1,0	606	58,2	148	300	4,0	0,73	0,18	0,18	0,09	0,03	0,01	0,06	6,5	Stäbchen- prüfung nicht möglich
"	20.10.37	Ähnig Körnchen u. runde Formen, einzelne Rundformen	4,9	4,8	660	52,4	137	300	4,5	0,93	0,17	0,18	0,06	0,02	0,01	0,05	6,5	Stäbchen- prüfung nicht möglich
"	23.10.37	Nicht Körnchen, einige Stäbchen, einzelne Rundformen	1,3	0,8	1560	66,9	139	335	4,25	1,73	0,08	0,12	0,07	0,06	0,00	0,08	6,5	Stäbchen- prüfung nicht möglich
"	23.10.37	Fast nur Stäbchen, einige lange Stäbchen, keine runde Formen	4,85	0,25	920	51,1	168	335	4,25	0,72	0,09	0,15	0,07	0,03	0,01	0,09	6,6	Stäbchen- prüfung nicht möglich

6.10.37
Misch
5.11

1978 W 609
101005

Kieselgur-Industrie, Hannover

Kieselgur S2 - II, Mittel aus beiden Abwässern

S1 P200 P300 S2 P200 P300 S3 P200 P300

I. Kieselteilchen



I. Polysilicium



II. Kieselgur-Produkte



101005

E01006

M. 409

Abstraktion: Zählrohr, Messung

Abstraktion: Zählrohr, Messung

SI. Par. Pol

SI. Par. Pol

SI. Par. Pol

SI. Par. Pol

6.11.52

Pol

Pol

TE. Proffindladung

MW

Z. B. 409

24.3

23.3

22.3

21.3

20.3

19.3

18.3

17.3

16.3

15.3

14.3

13.3

12.3

11.3

10.3

9.3

8.3

7.3

6.3

5.3

4.3

3.3

2.3

1.3

0.3

0.3

0.3

0.3

0.3

0.3

Abstraktion: Zählrohr, Messung

Aktivitätsprüfung von Kieselguren der Kieselgur-Industrie, Hannover.
 Alle Kontakte wurden in der Zusammensetzung 100 Co : 15 ThO₂ : 200 Kgr gepulvt und
 verschärft reduziert.

Kieselgur-Bezeichnung	Kontakt Nr. P	Mittlere Kontraktion % bei Betriebsstunden						Mittlere Oelaustrichte ml/m ² bei Betriebsstunden						Flüssige Produkte ml/m ² bei Betriebsstunden					
		100	200	300	400	500	Summe 700ml	100	200	300	400	500	Summe 700ml	100	200	300	400	500	Summe 700ml
Sack I, A.u.K.W. Neuhe	523	72	70	69	66	62	68	111	99	82	77	72	89	-	125	128	117	111	124
	527	71	71	69	66	64	68	97	95	88	85	79	89	-	119	121	-	110	121
	524	69	70	68	66	64	67	115	96	89	86	85	92	-	124	123	126	120	123
Sack II, Oberher Kgr-Werk	528	71	70	67	67	63	68	82	72	92	88	75	81	-	112	113	-	109	115
	525	68	66	67	67	64	66	100	86	84	83	74	86	-	121	121	124	118	123
Sack III, Else, Brelab	529	69	65	66	67	65	66	92	86	83	87	79	85	-	-	127	-	115	124
	526	69	66	68	67	64	67	103	88	87	83	76	87	-	110	120	129	119	122
Sack IV, H.-J., Brelab	530	70	69	68	68	67	68	93	97	87	89	82	90	-	129	131	-	120	124
Unterklass Nr. 8	539	69	65	66	66	-	67	88	87	89	74	-	85	116	-	112	97	-	118
	538	70	69	69	65	68	68	98	91	96	89	85	92	135	116	122	116	-	127
	563	69	71	69	65	64	68	90	86	93	85	79	87	119	109	120	127	-	120
	572	68	65	64	64	62	65	85	88	85	83	84	84	125	105	-	-	-	-
	573	70	66	69	67	65	67	84	78	86	93	81	84	130	-	111	-	-	-
10 SO	481	63	60	-	-	-	62	47	61	-	-	-	54	-	-	-	-	-	-
12 SO	482	63	58	-	-	-	61	63	72	-	-	-	68	-	-	-	-	-	-
	575	65	61	59	63	-	62	81	74	75	74	-	76	120	117	122	-	120	
	575	63	62	-	-	-	63	85	81	-	-	-	74	-	-	-	-	-	-
Unterklass Nr. 13	599	70	67	66	68	66	67	92	91	90	93	89	91	122	-	137	-	-	-
	600	69	69	67	66	-	68	85	89	93	92	-	90	-	-	-	-	-	-
	618	70	68	68	68	-	69	87	96	92	85	-	90	125	-	-	-	-	-
	619	69	69	67	66	-	68	84	99	88	87	-	90	136	-	-	-	-	-
	624	71	69	67	66	-	68	91	89	77	78	-	84	-	-	-	-	-	-
	628	70	68	69	69	67	69	82	92	91	88	87	89	-	-	-	-	-	-
	641	70	69	67	69	67	68	95	99	100	86	85	93	144	129	123	-	126	130
	649	70	70	67	68	65	68	90	100	70	91	80	86	-	-	125	-	-	-

1072
 M 409
 E01007

6.11.37
 R. W. K. H.