

40/11/5

November 1940

882

K
K B

002170

Herrn Professor Martin
Dr. Hagmann

Anarbeitung von verbrauchtem Kontaktsilber mittels HCl.

In unserem Bericht vom 22.4.40 machten wir dem Vorschlag, ausgebrauchte Kontaktsilbermassen in folgender Weise aufzubereiten: Man versetzt sie mit Wasser, dem etwas kohlensaurem Kalk zugesetzt wurde, destilliert die abgetrennte flüssige Schicht von dem asphaltartigen Restschutt in Vakuum ab, reinigt, bzw. hellt das schwarze Kontaktsilber durch eine Nachbehandlung mit $AlCl_3$ bei 150° auf und wäscht dann noch in der üblichen Weise mit Zinkoxyd und Sodalösung ab.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Martin (Scheitler vom 7.5.) wurde nachstehende Versuchsreihe durchgeführt, die die Frage behandelt, ob es möglich ist, durch Verkohlen des Kontaktsilbers mit $CaCl_2$ und Schmelzen mit $Ca(OH)_2$ auf einfachere Weise unmittelbar, also ohne Destillation und Nachbehandlung, zu einem brauchbaren, Silbermass zu gelangen.

Die Versuche sind auf Anlage 1 und 2 zusammengestellt. Der Gedanke lag nahe, die Zusammensetzung der nach $AlCl_3$ behandelten Kontaktsilbermassen lediglich mit Gaselektrolysen wie Carbonat oder Hydroxyd, ohne Aufschmelzung im Vakuum, zu versuchen, um so die Bildung von Restschutt zu vermeiden. Die Durchführung scheiterte jedoch an der plastischen, dickflüssigen Beschaffenheit der ausgebrauchten Kontaktsilbermassen. Es musste ein Wasser vorgelegt werden. In diesem beobachteten wir:

Anlage 1. Verwendung von Kalkverbindungen als Katalysator.

In 1 ltr. Wasser, versetzt mit Kalkverbindungen, wurden allmählich 600 g Kontaktöl eingetragen und genügend lange bei 95° erhitzt. Hierbei zeigte sich das Geruchst des Hydrosulfids überlegen, da es sich viel besser von der öligen Schicht abtrennte und die Kalkverbindung geringere Erträge lieferte. Wir haben deswegen von den genannten 7 Katalysatorversuchen nur 2 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durchgeführt. Die ölige, obere Schicht wurde nunmehr im Scheidetrichter abgetrennt und bei verschiedenen Temperaturen (100 bis 150°) mittels Kalkverbindungen entleert. Auch hier erwies sich das Hydrosulfid als wenig geeignet, da bei dem Aufheizen ein heftiges Schäumen einsetzte, sodass auch nach 2 Std. die Temperatur nicht über 103° hinaus gesteigert werden konnte. (Vers. 1). Die störende Schaumbildung trat bei Verwendung von CaO nicht auf. Ingegn war in allen Fällen eine Abtrennung des Öles von den festen Bestandteilen, durch Filtration in annehmbarer Zeit, nicht möglich. Ob das Hydrosulfid oder Kupfervitriol verwendet waren, ob die abgetrennte Ölschicht mit Schwefelsäure gemischt und alsdann getrocknet wurde, ob man Kesseln als Verdünnungsmittel zusetzte, immer dauerte die Filtration der aus 600 g Kontaktöl anfallenden kleinen Mengen beinahe. Der Entschlammungseffekt der ersten vier Versuche war unzulänglich: Nach den Zahlen der Anal. 1 enthielten sie Alle noch über 1400 mg Cl_2/kg . -

Anlage 2. Einsatz von Zinnpulver als Katalysator.

Um den Entschlammungseffekt zu verbessern, wurde ebenfalls dem CaO noch Zinnpulver beigelegt und außerdem die Temperatur auf 240° gesteigert. Trotzdem machte die Filtration wiederum sehr erhebliche Schwierigkeiten, offenbar sind diese durch die physikalischen Eigenschaften des anfangs reichen Öles begründet, denn bei der üblichen Entschlammung mittels Zinkhydrosulfid + Kesseln (Vers. 7) traten sie ebenfalls auf.

700384

002172

Was den Chlorgehalt betrifft, so bleibt auch nach dem Zusatz von Granozil der Entchlörungsseffekt unbefriedigend. Der Chlorgehalt sinkt bei:

Nr. 5 = 2 % CaO + 10 % Granozil + Std. 240° auf 725 mg Cl₂/kg
Nr. 6 = 5 % " + 10 % " " " 240° = 1000 "

Die Chlorgehalte liegen also noch viel zu hoch. Aber auch nach der Behandlung dieses eigenartigen Öles mit Tensid + ZnO verbleibt noch ein Cl₂-Gehalt von 220 mg/kg, das ist fast das 10-fache normaler Öle.

Ein Entchlörungs des aus Kontaktöl nach Kontaktöl abdestillierten Öles mittels Ca(OH)₂, CaO oder CaO + Granozil lässt sich nicht durchführen.

M. Clav

Anlage

Vorbereitung von Kontaktoil und Entchlören des Ölschlamm

- Vorbereitung:** In 1 Ltr. Wasser, versetzt mit Kalchweissen, werden allmählich 600 g Kontaktoil eingetragen. Man rührt 2 1/2 Std. bei 95°C.
- Abtrennen des Öles:** Die obere, ölige Schicht wird im Scheidetrichter abgetrennt und gegebenenfalls gereinigt.
- Entchlören des Öles mit Kalchweissen in der Nitaffe, dann filtrieren, soweit möglich.**
- Untersuchung des entchlörten Öles.**

	1	2	3	4
a) Vorbereitung				
Ca CO ₃	5 %	8 %	8 %	8 %
Ca(OH) ₂	3 %	-	-	-
(Ktöl = 100)				
Destillat	2,8 %	2,3 %	3,8 %	3,5 %
b) Abtrennen des Öles:				
reinigen	-	mit verd. H ₂ SO ₄ waschen, mit CaCl ₂ trocknen	mit verd. H ₂ SO ₄ waschen, mit CaCl ₂ trocknen	-
	-			-
c) Entchlören des Öls:				
Anteil Öl im Ktöl	Emulsion	68 %	62 %	66 %
entchlört mit	5 % Ca(OH) ₂	5 % Ca(OH) ₂	5 % CaO	5 % CaO
(Öl = 100)				
erhitzen	in 2 Std. auf 101°, höher nicht mögl.	in 40 Min. auf 100°	in 1 Std. auf 100°	in 1 Std. auf 100°
Schäumen	sehr stark	sehr wenig	nicht	nicht
Die Filtration war meistens nicht durchführbar, stets sehr schlecht, selbst nach Verdünnung mit Benzol.				
D) Untersuchung des entchlörten Öles.				
mg Cl ₂ /kg	1422	1550	1579	1690

Zersetzung von Kontaktöl und Entchlörung des Öls.

- Zersetzung: In 1 Ltr. Wasser, versetzt mit Kalksalzen, werden allmählich 600 g Kontaktöl eingetragen. Man rührt 2 1/2 Std. bei 95°C.
- Abtrennen des Öles: Die obere, ölige Schicht wird im Scheidetrichter abgetrennt und gegebenenfalls gereinigt.
- Entchlören des Öles mit Kalksalzen in der Hitze, dann filtrieren, soweit möglich.
- Untersuchung des entchlörten Öles.

	5	6	7
<u>a) Zersetzung</u>			
CaCO ₃	8 %	8 %	5 %
Ca(OH) ₂ (Ktöl = 100)	-	-	3 %
Destillat	3,2 %	3,3 %	1,1 %
<u>b) Abtrennen des Öles</u>			
reinigen	mit verd. H ₂ SO ₄ waschen, mit CaCl ₂ trocknen	-	-
<u>c) Entchlören des Öles</u>			
Anteil in Ktöl entchlört mit (Öl = 100) erhitzen	65 % 10 % Granzeil + 2 % CaO	66 % 10 % Granzeil + 5 % CaO	- 5 % Zeisel + 3 % ZnO
Schäumen	im 1 1/2 Std. auf- heizen, 4 Std. 240°	im 1 1/2 Std. auf- heizen, 8 Std. 240°	im 6 Std. aufheizen 3 Std. 100°
	wenig	wenig	sehr stark
Die Filtration war außerordentlich erschwert, auch bei Nr. 7 sehr behindert.			
<u>d) Untersuchung des entchlörten Öles.</u>			
mg Cl ₂ /kg	725	1099	220