

**Aktennotiz**

~~XXXXXXXXXXXX~~ den  
über die Besprechung mit  
Besuch der Katorfabrik u. Synthese-  
anlage Courrières-Kuhlmann

Harnes am v. 15.-18. 38  
in am November 19

Anwesend:

Verfasser: Gehrke u. Schuff

Durchdruck an: Martin  
Alberts  
Hagenann  
v. Asboth

Sekretariat Hg.	
Eingang:	14.10.38
Lfd. Nr.:	1303
Beantw.:	/

Zeichen:  
Schuff/Hg.

Datum:  
14.10.1938

63

Betrifft: Katorfabrik und Syntheseanlage Harnes.

Der Besuch der Herren Alberts und Schuff am 14.10.38 in Harnes liess es dringend erwünscht erscheinen, nach Aufnahme der Fabrikation von Mischkontakten die derseitigen Verhältnisse in der Katorfabrik und der Syntheseanlage einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Darüber berichteten Gehrke und Schuff im Folgenden.

A. Katorfabrik.

Der Ausbau der Anlage für die Regenerierung der aus-gebrauchten Katalysatoren ist vollendet, sodaß s.Zt. die ganze Fabrik in Betrieb ist. Die Kapazität beträgt etwa 200 kg Kobalt-Durchsatz pro Tag, so daß die Fertigstellung einer Ofenfüllung etwa 5 Tage in Anspruch nimmt. Mit Ausnahme der Reduktion sind die meisten Apparate der Anlage so dimensioniert, daß höhere Leistungen möglich wären, doch kann die Produktion in Folge des hohen Waschwasserverbrauchs bei der Waschung des Kontaktes auf dem Sweetlandfilter und der ungenügenden Menge des zur Verfügung stehenden Kondensates vorläufig nicht weiter gesteigert werden. In diesem Zusammenhang beansprucht der während des Besuches durchgeführte Waschversuch des Kontaktes auf einer Filterpresse,

welcher eine wesentliche Ersparnis an Waschwasser brachte, besonderes Interesse.

Nachstehend ist die Anlage in der Reihenfolge des Fabrikationsprozesses beschrieben, wobei bei den einzelnen Stationen jeweils die gegen Holten bestehenden Unterschiede und Schwierigkeiten sowie Änderungsvorschläge angeführt sind, welche zur Beseitigung der Schwierigkeiten zweckmässig erscheinen. Teilweise wurden diese Vorschläge bereits bei der in Harnes im Anschluss an die Besichtigung der Fabrik stattgefundenen Aussprache vorgebracht.

1. Extraktion. Die Anlage für die Extraktion der aus-gebrauchten Kontakte war ausser Betrieb. Nach Mitteilung von Harnes sind die bisherigen Extraktionen wenig befriedigend verlaufen.

Der Extraktionsapparat ist eine Säule ähnlicher Konstruktion wie sie in Holten Verwendung findet. Der wesentlichste Unterschied besteht darin, dass die Auflage für die zu extrahierende Masse nicht wie in Holten sattelförmig, sondern als ebene Fläche ausgebildet ist. Das Auflageblech ist dreiteilig und kann zur Entleerung der Masse mittels einer durch die ganze Säule reichenden Spindel nach unten ausgeklappt werden. Das Blech hat runde Bohrungen von etwa 20 mm  $\phi$ . Zum Zurückhalten des Kontaktes hat das Blech eine Siebauflage mit 2 - 3 mm runden Bohrungen. In dieser Anordnung dürfte wohl die Hauptursache für die schlechten Ergebnisse der Anlage zu suchen sein, da nach den in Holten gemachten Erfahrungen die Vereinigung von Auflage und Sieb stets zum Versagen der Extraktion führt. Es wurde, um wenigstens teilweise Abhilfe zu schaffen, empfohlen, die Öffnungen des Auflagesiebes nicht rund sondern rechteckig auszubilden, um dadurch Verstopfungen möglichst auszuschalten. Der Dampfeintritt in die Säule erfolgt einerseits oben, andererseits mit einer gesonderten Zuführung auch am unteren Ende der Säule. Dieser untere Dampfeintritt, welcher hauptsächlich dazu dienen soll, beim Anfahren der Säule das Auflagesieb anzuheizen und Verstopfungen durch Paraffin zu vermeiden, liegt in Harnes wesentlich höher über dem Sieb als in Holten. Es wurde vorgeschlagen, den Eintritt tiefer zu legen und empfohlen, zu Beginn der Extraktion längere Zeit nur mit dem unteren Eintritt zu fahren.

Die Brikettierung der Massen, deren Paraffingehalt durchschnittlich um 50 % betragen soll, erfolgt auf einer von der Firma Brück und Kretschel, Osnabrück, gelieferten Presse. Die

Presslinge weisen genügend Festigkeit auf, sollen jedoch nach Mitteilung von Harnes fast bei allen durchgeführten Extraktionen praktisch vollständig zerfallen sein. Auch die Beschickung der Säulen mit halber Charge hat angeblich keine Besserung gebracht. Um Anhaltspunkte über die Ursache des Zerfallens der Briketts zu erhalten, wurden einige Proben mitgenommen und in der Holtener Versuchssäule extrahiert. Die Briketts hatten vor der Extraktion einen Paraffingehalt von 44 %, nach der Entparaffinierung von 11 %. Sie waren nach der Entparaffinierung vollkommen erhalten und wiesen keinerlei Abbröckelung auf.

Der in Harnes beobachtete Zerfall der Presslinge während der Extraktion kann nach diesem Ergebnis möglicherweise durch zu rasches An- und Hochfahren der Säule, verbunden mit hohem Druck in der Säule, infolge Verstopfung des Siebes, verursacht sein.

Die Niederschlagung, der aus der Extraktionsssäule austretenden Wasser-Paraffindämpfe erfolgt nicht in einem Einspritzkondensator, sondern in einem nach Art der Radiatoren gebauten Apparat, durch welchen Kühlluft mit Hilfe eines Ventilators gesaugt wird.

Infolge von Schwierigkeiten bei der Entleerung der Kontakte aus den Syntheseöfen ist man in Harnes neuerdings dazu übergegangen, vor der Entleerung zu extrahieren. Die Paraffingehalte dieser extrahierten Kontakte sind so niedrig, dass eine direkte Auflösung möglich erscheint.

2. Lösung: Es werden z. Zt. nur Beungen aus ausgebrauchter Masse hergestellt.

Für die Auflösung der Kontakte sind zwei nicht ausgemauerte Behälter mit Bodenablass vorhanden. Die Arbeitsweise ist die gleiche wie in Holten. Es wird zunächst Kobaltlösung vorgelegt und dann abwechselnd Säure und Kontakt eingetragen.

Die Verarbeitung der z. Zt. noch vorhandenen stark paraffinhaltigen Thoriumkontakte bereitet Schwierigkeiten. Hierbei wird eine Arbeitsweise eingehalten, welche sich wesentlich von der in solchen Fällen in Holten üblichen unterscheidet. Während in Holten nach beendeter Auflösung der Inhalt des Behälters auf Zimmertemperatur abgekühlt, und dann das erstarrte Paraffin von der Oberfläche abgeschöpft wird, arbeitet man in Harnes so, daß die noch 60°<sup>o</sup> warme Lösung durch das Bodenventil in einen unter dem Lösebehälter

aufgestellten hölzernen Kasten ( ohne Rührwerk) abgelassen wird. Die während des ruhigen Stehens der heissen Lösung an der Oberfläche abgeschiedenen Schlämme werden zum Teil abgeschöpft und erstarren gelassen. Sie enthalten grosse Mengen Wasserlöslichen Kobalts eingeschlossen. Die noch warme Lösung wird zu den Filterpressen für die Abtrennung der Kieselgur gepumpt. Da die Gur grössere Mengen Paraffin zurückhält und die Lösung warm filtriert wird, treten Schwierigkeiten dadurch auf, dass sich die Filterpressentücher häufig mit Paraffin aussetzen.

Der im hölzernen Kasten verbleibende, aus Gur und Paraffin bestehende Rückstand wird, um das gelöste Kobalt möglichst weitgehend daraus zu entfernen, mit sehr viel Wasser nachgewaschen und dann gemeinsam mit dem abgeschöpften Anteil in einem besonderen Behälter nochmals mit heissem Wasser behandelt. Trotzdem nur ein Teil dieses dünnen Waschwässers mit der auf den Pressen abgetrennten Mutterlauge vereinigt wird - der Rest wird mit Soda ausgefällt - gelingt es nicht, die Konzentration der Lösungen vor den Reinigungsfällungen so hoch zu halten, dass die gereinigten Laugen direkt für die Kontaktfällung benutzt werden können. Im Durchschnitt haben die Lösungen vor der Reinigung einen Gehalt von etwa 40 g Co/l.

Es wurde empfohlen, die hinsichtlich Abtrennung des Paraffins etwas umständlichere, hinsichtlich Erzielung konzentrierterer Lösungen aber wesentlich günstigere Arbeitsmethode von Holten zu übernehmen.

Bei der Reinigung der Lösungen erfolgt die Vorfällung noch nach der alten Methode, wobei die Sodaauslösung der in Bettlich vorgelegten Nitratlösung zugesetzt wird. Es wurde auf die Vorteile - raschere Arbeit, geringere Kobaltverluste - der seit längerer Zeit in Holten üblichen Fällweise durch gemeinsamen Einlauf hingewiesen und empfohlen, auf diese Arbeitsweise überzugehen.

Die Entkalkung mit Fluornatrium wird s.Zt. noch in magnesiumfreien Lösungen durchgeführt und verläuft nach Angabe von Harnes ziemlich unregelmässig. Man arbeitet so, dass die Fällung nach etwa 12 Stunden, vom Beginn der Fällung an gerechnet, abgestellt und dem Calciumfluorid-Niederschlag Zeit zum Absitzen gegeben wird. Die Filtration der geklärten Lösungen und des Schlammes soll auch ohne Filterhilfsmittel sehr gut gehen. Wesentlich ist nach Mitteilung von Harnes die Qualität des als Schutz für die Tücher

verwandeten Papiere.

Da Harnes beabsichtigt, nur noch Mischkontakte herzustellen, wurde aufgrund der in Holten gemachten Erfahrungen empfohlen, zur Erleichterung der Kalkfällung das Magnesium bereits vor den Reinigungsfällungen zuzusetzen. Dabei ergibt sich als Vorteil noch die Möglichkeit, den grössten Teil des für die Kontakte erforderlichen Magnesiums in Form eines billigen, unreinen (kalk- und eisenhaltigen) Produktes zu verwenden, da diese Verunreinigungen bei der Reinigung der Kobaltlösung mit entfernt werden. In einer längeren Aussprache wurden die aufgrund unserer Erfahrungen einschaltenden Konzentrationen und Fällbedingungen mitgeteilt. Ferner wurde darauf hingewiesen, daß zur Erzielung einwandfreier Ergebnisse eine exakte analytische Kontrolle der zu entkalkenden Lösungen unerlässlich ist.

Harnes führt keine Thorium-Aufarbeitung durch, sondern lässt das anfallende Produkt auswärts regenerieren.

Wie bereits oben erwähnt, sind die Lösungen nach der Reinigung so verdünnt, dass sie nicht direkt für die Kontaktfällung Verwendung finden können. Sie werden in zwei nicht ausgemauerten, mit Heisschlangen versehenen VIIA-Behältern auf eine Konzentration von 40 - 45 g Co/l gebracht.

Die für die Einstellung erforderlichen Lösungen von Thorium und Magnesium werden gesondert in einem über den Einstellbehältern angeordneten kleinen Lösebehälter hergestellt.

3. Kontaktfällung und Filtration. Die Fällung des Kontaktes erfolgt in Chargen zu 21 kg Kobalt, wobei wie in Holten die Sodalmischung vorgelegt, und im Fällbehälter mit direktem Dampf aufgeheizt wird. Die Messgefässe für Soda- und Kobaltnitratlösung sind auf gleicher Bühne und unmittelbar neben dem Fällgefäss aufgestellt. Das Nitratmessgefäss dient gleichzeitig zur Aufheizung der Lösung und ist zu diesem Zweck mit Heisschlangen ausgerüstet. Obswar in diesem Gefäss ein durch Hand zu bedienender Rührer eingebaut ist, welcher eine Durchmischung der heissen Lösung und Ausgleich der Temperaturen bewirken soll, gelingt es nicht im oberen und unteren Teil der Lösung gleiche Temperaturen zu erzielen. Die Differenz beträgt bis zu 10° C. Es wurde auf die Wichtigkeit der genauen Temperatureinstellung innerhalb der Lösung und ihre Bedeutung für die Fällung hingewiesen und der

Einbau von Dampföfen, wie sie in Holten in Verwendung sind, vorgeschlagen. Beim Aufheizen mit diesen Öfen erübrigt sich ein besonderer Rührer, da durch das Einblasen und die Kondensation des Dampfes die Flüssigkeit hinreichend durchgemischt wird.

Die eigentliche Fällung erfolgt in Harnes etwas verschieden von der in Holten üblichen Arbeitsweise. Zur Veranschaulichung sind die Fällbedingungen von Harnes und Holten, bezogen auf die gleichen Kobaltmengen, vergleichend gegenüber gestellt.:

<u>Vorgang</u>	<u>Harnes</u>	<u>Holten</u>
Einlaufen der Kobaltnitratlösung	40"	60"
Rühren	-	30"
Eintragen der Kieselgur	30"	55"
Rühren	30"	30"
Summe der Zeiten	100"	175"
Abpumpen	2-2½ Min.	1 Min. 40"

Hieraus ist zu ersehen, dass die Zeit vom Beginn der Fällung bis zum Abpumpen in Harnes wesentlich kürzer ist als in Holten. Diese Änderung in den Fällbedingungen dürfte wohl durch die daraus resultierende geringere Teilchengröße auch die Ursache für die im Vergleich zu Holten merkbar grössere Härte des Kontaktes und die Unterschiede bei der Formgebung sein. Es wurde empfohlen, die Fällbedingungen genau denjenigen von Holten anzugleichen. <sup>Ferner</sup> Es wurde eine Versuchscharge unter genauer Einhaltung der in Holten üblichen Fällzeiten durchgeführt, die jedoch aus nicht aufklärbarer Ursache teilweise zum Überschäumen kam.

Für eine zuverlässige Überwachung der Einhaltung gleicher Fällbedingungen ist die laufende Registrierung der Temperaturen im Nitraterhitzer und im Fällgefäss durch entsprechende Temperaturschreiber unerlässlich. Es wurde die Beschaffung entsprechender Instrumente empfohlen.

Die Filtration des gefällten Kontaktes erfolgt, wie bereits in der Einleitung erwähnt, auf einer Sweetlandpresse, die ähnlich wie die in Holten für diesen Zweck zuerst verwendeten Phönixfilter arbeitet. Der Hauptnachteil dieser Filter ist, daß die Waschung des Kuchens mit einer Waschflüssigkeit begonnen wird die praktisch noch die Konzentration der Mutterlauge besitzt, und erst durch allmähliche Verdünnung zu reinem Waschwasser wird.

Es ist einleuchtend, dass der Verbrauch an Waschwasser unter diesen Verhältnissen nicht gering sein kann. Nach Mitteilung von Harnes sind zur Auswaschung einer Charge ( 21 kg Co ) insgesamt  $10 \text{ m}^3$  Kondensat ( Holten etwa  $3 \text{ m}^3$  ) erforderlich. Die weiteren Nachteile dieser Filter - ungleiche Kuchenstärke, Abfallen des Kuchens bei Druckschwankungen, Verschmieren der Tücher beim Entleeren - fallen demgegenüber weniger ins Gewicht.

Es steht in Harnes für die Filtration des gefüllten Kontaktes noch eine Rahmenfilterpresse mit Waschmöglichkeit von beiden Seiten zur Verfügung. Nach Angabe wurden bereits mehrfach Versuche auf dieser Presse durchgeführt, ohne daß jedoch ein besseres Ergebnis als auf der Sweetlandpresse erzielt worden sei.

Zur Klärung dieser im Vergleich zu Holten sehr ungünstigen Resultate bei Verwendung einer Filterpresse wurde die unter den Fällbedingungen von Holten hergestellte Charge auf der Filterpresse filtriert und ausgewaschen. Die Berechnung hatte ergeben, daß zur Aufnahme von 21 kg Co 16 Rahmen erforderlich waren. Da die Charge, wie bereits oben erwähnt, überschäumte, war die verbleibende Menge für eine vollständige Füllung der Pressen nicht genügend, so daß nur ein Enddruck von 1,2 - 1,3 atü erreicht wurde. Aus den Erfahrungen von Holten ist bekannt, dass die Auswaschung in diesem Falle verzögert wird und auch etwas unregelmäßig verläuft.

Die Auswaschung des Mischkontaktes wird in Holten unterbrochen, wenn  $100 \text{ m}^3$  Waschwasser bei Verwendung von p-Nitrophenol als Indikator 4 - 5 cm<sup>3</sup> n/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Neutralisation verbrauchen. Dieser Grad der Auswaschung ist in der Regel nach 25 - 30 Min. erreicht, wobei für die eine Charge von 62 kg Co im Durchschnitt  $8 \text{ m}^3$  Kondensat-Waschwasser benötigt werden. Auf die in Harnes übliche Chargengröße von 21 kg Co bezogen, ergibt sich daraus ein Verbrauch von 2,5 - 3 m<sup>3</sup>.

Die Versuchswaschung auf der Presse konnte mit Rücksicht auf die unvollständige Füllung nur mit reduziertem Wasserdruk durchgeführt werden. Trotzdem war bereits nach einem Wasserverbrauch von nur  $3 \text{ m}^3$  der oben angeführte Auswaschungsgrad erreicht. Mit Rücksicht auf den ungünstigen Füllungsgrad der Presse wurde die Auswaschung bis zu einem Wasserverbrauch von  $4 \text{ m}^3$  fortgesetzt und dann die Presse nach Trockenblasen + etwa 10 Min. entleert.

Beim Entleeren wurden Proben des Kuchens gezogen zum

Zwecke einer in Harnes und Holten durchzuführenden Vergleichsbestimmung des Alkali- und Nitratgehaltes. Hierbei wurden folgende Werte erhalten:

	<u>Harnes</u>	<u>Holten</u>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Spuren	0,012 %
NaHCO <sub>3</sub>	0,56 %	0,11 %
NaNO <sub>3</sub>	1,27 %	0,095 %

Die Ergebnisse differieren recht erheblich. Zur Aufklärung wurde eine Beschreibung der in Holten üblichen Bestimmungsmethoden sowie einige Muster der Reagensien an Harnes gegeben.

Es ist aus dem Ergebnis des vorstehend beschriebenen Versuches zu entnehmen, dass im Gegensatz zu den bisher gemachten Erfahrungen die Filtration und Waschung des Kontaktes auch bei nicht einwandfreier Füllung ohne Schwierigkeiten mit einer wesentlichen Ersparnis an Waschwasser auf der in Harnes vorhandenen Filterpresse durchgeführt werden kann. Unter der Annahme, dass der bisherige Waschwasserverbrauch wie angegeben pro Charge 10 m<sup>3</sup> beträgt, würde sich aus dem Versuch aufgrund der Ersparnis an Kondenswasser eine Leistungssteigerung der Filterstation um über das Doppelte ergeben.

4. Aufmischung, Trocknung, Ferngebung. Aus den Filterapparaten wird der ausgewaschene Kuchen in die darunter befindlichen Maischen entleert. Der Staub wird nicht wie in Holten in wässriger Suspension in die Maischen zugesetzt, sondern als trocknes Pulver auf die unter<sup>der</sup> Sweetlandpresse vorhandene Fasse gegeben und mit dem Filterkuchen in die Maische gespült, wo die Durchmischung erfolgt. Um eine möglichst homogene Mischung zu erreichen, wird der Staub auf einer Mühle mit niedriger Tourenzahl vorgemahlen.

Für die Filtration des angemischten und mit Staub versetzten Filterkuchens steht ein Wolfffilter von etwa 4 m<sup>2</sup> Filterfläche zur Verfügung. Zur Warmhaltung der Suspension im Filtertrög. ist eine Gasheizung angebracht, deren Flammen gegen den unteren Teil des Troges brennen. Die Temperatur der Suspension wird zwischen 40 und 60° gehalten. Man will beobachtet haben, dass bei dieser höheren Temperatur nicht nur die Filtrationsgeschwindigkeit zunimmt, sondern das Material auch viel leichter durch die Strangpresse geht.



Die Strangpresse ist von gleicher Konstruktion wie in Holten, hat jedoch kleinere Bohrungen. Man hat diese Änderung in erster Linie deswegen vorgenommen, um ein Verschmieren der gepressten Fäden im Trockner zu vermeiden. Mit der geringeren Fadengstärke wird erreicht, dass die auf das oberste Trocknerblech aufgebrauchte frische Masse vor dem Abstreifen auf das nächste Blech bereits soweit angetrocknet ist, dass ein Verkleben nicht mehr eintritt n kann.

Da die Kapazität des Trockners über der derzeitigen Produktion liegt, genügt die verhältnismässig niedrige Temperatur von 90 - 95°, um ein Trockengut von 5 - 10 % Feuchtigkeit zu erzielen. Das Trockengut weist, wie bereits unter "Fällung" erwähnt, eine merkbar grössere Härte als das Holtener Produkt auf. Dementsprechend ist auch sein Verhalten bei der Foragebung ein anderes.

Die Foragebungsanlage besteht aus einem Passiersieb mit 2 nachgeschalteten Vibratoren. Z.Zt. des Besuches war die Anlage zwar noch auf die Möglichkeit der Klassierung des Kornes, welche man im Anschluss an den Besuch der Herren Alberts und Schuff geschaffen hatte, eingestellt, arbeitete jedoch auf nicht klassiertes Korn. Die Arbeitsweise dieses Teiles der Anlage erscheint, soweit aus der wechselnden physikalischen Beschaffenheit des anfallenden Kornes zu schliessen ist, nicht befriedigend zu sein. Hierfür können in erster Linie zwei Faktoren verantwortlich gemacht werden:

- a) Die besondere Struktur des Trockengutes, welche bevorzugt zur Bildung flacher Splitter führt.
- b) Die wenig günstige Anordnung und Konstruktion der Vibratoren, welche im Verein mit ungeeigneten Sieben die Erzielung eines Endproduktes von gleichmässiger Kornzusammensetzung verhindert.

So hatten s.B. einige während des Betriebes gezogene Proben eine Kornzusammensetzung mit überwiegend Anteilen von 2-3 mm Grösse, und verhältnismässig wenig Anteilen von blättchenförmiger Gestalt. Die für die Untersuchung nach Holten mitgenommene Grünkornprobe sowie ein während des Besuches in einen Ofen eingefüllter reduzierter Kontakt wiesen dagegen wieder überwiegend blättchenförmige Anteile von 1 - 2 mm Grösse und nur wenig Korn von 2 - 3 mm Grösse auf.

Die laufende sorgfältige Prüfung des Fertigmehls durch Siebanalyse ist für die Sicherung einer gleichmässigen Produktion unbedingt erforderlich. Es wurde daher die Beschaffung eines

entsprechenden, mechanisch arbeitenden Siebgerätes z.B. eines Vibrationssiebes dringend empfohlen.

Der Staubanfall in der Formgebungsanlage beträgt nach Angabe 35 - 40 %.

5. Reduktion. Die Reduktion des Kontaktes erfolgt in Chargen zu 200 kg Co, entsprechend etwa 835 kg Grünkorn, in Kleinkübeln von 2,2 m Durchmesser (gleich  $3,8 \text{ m}^2$  Fläche), wobei die Anordnung genau der ersten Reduktionsanlage in Holten (Kübelreduktion) entspricht. Nach Angabe von Harnes soll die Schichthöhe des Kontaktes im Kübel 45 cm betragen. Die Nachrechnung ergibt eine Unstimmigkeit, da bei Annahme eines Grünkornschüttgewichtes von 0,37 (10 % Wassergehalt) eine Schichthöhe von 60 cm resultiert.

Die Reduktion erfolgt mit Kreislaufwasserstoff bei einer maximalen Temperatur von  $425^\circ$  im eintretenden und  $405^\circ$  im austretenden Gas und einer Beaufschlagung von max.  $24 \text{ sec m}^3/\text{h}$  entsprechend  $630 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ . Vergleichsweise sind die entsprechenden Zahlen in Holten bei der Reduktion II  $1325 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ , bei Trogreduktion III  $1430 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ . Der Zusatz von Frischgas erfolgt unregelmässig. Während der ersten 2 Stunden werden  $450 \text{ m}^3/\text{h}$  Frischgas zugesetzt, die im weiteren Verlauf der Reduktion bis auf  $150 \text{ m}^3/\text{h}$  gedrosselt werden. Die Entnahme des Frischgases erfolgt aus einem Gasometer. Die Reduktionsanlage selbst hat keinen Ausgleichgasometer.

Im Folgenden sind die bei einer Reduktionscharge eingehaltenen Zeiten und Temperaturen angegeben, wobei die Eintrittstemperatur am Eintritt des Gases in den Redukteur, die Austrittstemperatur beim Austritt des Gases aus dem Reduktionskübel gemessen wird.

Zeit:	2 h	1 h	5 h	6 h
Vorgang:	<u>Anheizen</u>	<u>Reduktionsbeginn</u>	<u>Reduktion</u>	<u>Kaltfahren</u>
Eintritt:	$410^\circ$	$410^\circ$	$425^\circ$	
Austritt:	$270^\circ$	$360^\circ$	$405^\circ$	

Zur Abscheidung des Wassers aus dem Kreislaufgas dient ein Oberflächenkühler mit nachgeschaltetem Ammoniakkühler, welchen das Gas mit einer Temperatur von  $-10^\circ$  entsprechend einem Wassergehalt von etwa  $2 \text{ g/m}^3$  verlässt. Zur Herausnahme dieser verbleibenden Wassermenge dient eine Silicagelanlage, welche nach

Angabe von Harnes das Gas z. Zt. bis auf einen Gehalt von  $0,6 \text{ g H}_2\text{O/m}^3$  trocknet. Bessere Ergebnisse sollen nach Mitteilung von Harnes heute nicht erreichbar sein. Um festzustellen, ob evtl. ein Gasdurchbruch infolge fehlerhafter Konstruktion die Ursache für diesen schlechten Trocknungsgrad ist, wurde die Bestimmung des Wassergehaltes in verschiedenem Abstand von der Aussenseite des Adsorbers vorgeschlagen.

Eine überschlägige Rechnung ergab für die bei der Inbetriebnahme eingefüllte und seither noch nicht erneuerte Silicagelfüllung eine Laufzeit von insgesamt 2800 Betriebsstunden entsprechend etwa 4 Monaten. Da nach unseren Erfahrungen die Annahme gerechtfertigt erscheint, dass das Gel nach dieser Zeit wenigstens teilweise erschöpft ist, wurde seine Erneuerung empfohlen.

Einrichtungen zur Entfernung oder zur Umwandlung der im Kreislaufgas vorhandenen Kohlensäure existieren nicht.

Das Kaltfahren des Kontaktes nach beendeter Reduktion erfolgt, nach Ausschalten des Erhitzers, mit Wasserstoff im Kreislauf. Erst gegen Ende wird der Wasserstoff durch Ausblagen mit Stickstoff entfernt. Die Tränkung mit Kohlensäure erfolgt in normaler Weise.

Die Gesamtzeit für die Reduktion einer Charge von 200 kg Co-Anheizen, Reduktion, Kaltfahren - beträgt 14 - 16 Stunden. Hiervon entfallen auf die eigentliche Reduktion etwa 5 Stunden wobei Reduktionswerte um 70 % erreicht werden.

Der Ausbau des fertig reduzierten und der Einbau des neuen Kübels nimmt 6 - 8 Stunden in Anspruch, so daß die Zeit für den vollständigen Reduktionszyklus 24 Stunden beträgt. Die Kapazität der Reduktionsanlage ist daher z. Zt. mit 200 kg Co/Durchsatz pro Tag einzusetzen.

Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß nur eine beschränkte Anzahl von Reduktionskübeln zur Verfügung steht und die Entleerung in die Syntheseöfen erst dann erfolgt, wenn 5 Kübel fertiger getränkter Masse vorhanden sind, z. Zt. eine Monatsproduktion von 5 Ofenfüllungen. Diese Produktion ist jedoch mit Rücksicht auf die Einhaltung eines mittleren Lebensalters der Kontakte von 12 - 1400 h nicht ausreichend. Da ausserdem z. Zt. noch der Ersatz der überalterten Thorium-Kontakte durch Mischkontakte beschleunigt werden muss, ist die Produktionssteigerung der Reduktionsanlage ein dringendes Erfordernis.

Harnes hat in diesem Zusammenhang bereits vor längerer Zeit die Absicht geäußert, von der Kübel- auf die Trogreduktion überzugehen, und man hat bereits einige Vorarbeiten unternommen, die kürzlich zur Stellungnahme unterbreitet wurden.

Im Anschluss an den Besuch der Anlage in Harnes fand eine zusammenfassende Aussprache statt, in deren Verlauf zu dem geplanten Umbau der Reduktionsanlage von unserer Seite wie folgt Stellung genommen wurde.

Die Ruhrchemie ist prinzipiell bereit, Harnes bei den beabsichtigten Änderungen sowohl in der konstruktiven Durcharbeitung als auch bei der Materialbeschaffung weitgehendste Unterstützung angedeihen zu lassen und erklärt sich bereit, gegebenenfalls einige Tröge aus der ersten Trogreduktionsanlage von Holten zur Verfügung zu stellen. Es wurde jedoch ausdrücklich betont, dass bei Einführung der Trogreduktion ausserdem noch eine Reihe von zusätzlichen Einrichtungen zu der derzeitigen Anlage zu schaffen sind, u.A. die Aufstellung einer Methanisierungsanlage, eines Ausgleichsgasometers und eines Stickstoffkreislaufs zum Kaltfahren der reduzierten Kontakte.

Da gewisse Äusserungen darauf hindeuteten, dass man in Harnes der Ansicht zuneigt, durch Übergang auf die Trogreduktion die z.Zt. in der Synthese nicht befriedigende Qualität der Mischkontakte beheben zu können, wurde diese Frage von uns erneut angeschnitten. Die Herren von Harnes äusserten sich dahingehend, daß man die Änderung der Reduktion nur aus dem Grunde heraus ins Auge gefaßt habe, eine gleichmässiger und kontinuierliche Arbeitsweise zu erzielen.

Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, erscheint es nun allerdings fraglich, ob der Übergang zur Trogreduktion für Harnes tatsächlich eine Verbesserung bedeutet.

Die Kapazität eines Reduktionstroges aus der Holten'schen ersten Anlage beträgt bei einer max. Füllung von 140 kg und unter der Annahme einer Dauer von 2 h für einen vollständigen Arbeitszyklus - Reduzieren 60', Ausblasen, Kippen, Entleeren, Aufrichten, Füllen - etwa 1,7 t Grünkorn/Tag. Zur Herstellung einer Ofenfüllung wären daher 2 1/2 Tage erforderlich, wobei insgesamt 29 Reduktionsoperationen durchzuführen sind. Die Fertigstellung von 6 - 8 Ofenfüllungen würde daher 15-20 Tage im Monat in Anspruch nehmen. Da es kaum möglich sein dürfte, die Leistung der

Übrigen Anlage ohne weiteres auf 400 kg Ge-Durchsatz pro Tag zu steigern - was einer Ofenfüllung in  $2\frac{1}{2}$  Tagen entsprechen würde - ist mit einer häufigen Ausserbetriebnahme und Wiederanfahren der Trogreduktion zu rechnen. Eine derartige Arbeitsweise wirkt sich aber nach den vorliegenden Erfahrungen ungünstig auf den Bestand der Apparatur und die Qualität der Kontakte aus. Wenig vorteilhaft erscheint ferner die Tatsache, dass die Trogreduktion im Gegensatz zu der augenblicklichen einfachen Arbeitsweise die Aufteilung des Reduktionsprozesses in eine grössere Zahl von Einzeloperationen bringt, die zu dem noch in wesentlich kürzerer Zeit erledigt werden müssen, und damit natürlich einerseits mehr Bedienungsmannschaft - die nur  $\frac{2}{3}$  des Monats beschäftigt ist - erfordert, andererseits die Möglichkeit von Fehlern bis zu einem gewissen Grade fördert.

Es ist daher zu überlegen, ob es unter diesen Verhältnissen geraten erscheint, zu dem von Harnes beabsichtigten Übergang zur Trogreduktion in bejahendem Sinne Stellung zu nehmen, sumal aus den folgenden Ausführungen über die Ergebnisse der Aktivitätsprüfung der in Harnes hergestellten Kontakte hervorgeht, dass die derzeitigen Reduktionsbedingungen wenn auch nicht gerade als besonders gut so doch als zulässig angesehen werden müssen.

Die unbedingt erforderliche Steigerung der Kapazität der Reduktionsanlage könnte ohne Übergang zur Trogreduktion auch dadurch erreicht werden, daß ein zweiter Reduktionsstand geschaffen würde. Dadurch käme die s.Zt. beim Ein- und Ausbau der Kübel unvermeidliche Unterbrechung der Reduktion im Ausmass von etwa 8 Stunden in Wegfall, da nach dem in bisher üblicher Weise vorgenommenen Kaltfahren des Kontaktes sofort auf den zweiten Reduktionsstand umgeschaltet werden könnte. Die Einrichtung eines gesonderten Stickstoffkreislaufes für das Kaltfahren der Kontakte empfiehlt sich <sup>hierbei</sup> nicht, da ~~dadurch~~ unter den augenblicklichen Reduktionsverhältnissen kein Vorteil erreicht würde, der in einer Produktionssteigerung zum Ausdruck kommt. Unter der Voraussetzung, daß die Fahrweise die gleiche bleibt, würde sich durch diesen zusätzlichen Ausbau der Apparatur eine Steigerung der Produktion auf 8 - 9 Ofenfüllungen pro Monat erreichen lassen.

Die vergleichende Aktivitätsprüfung von einem in Harnes im Betrieb reduzierten Kontakt, einem im Hältener Laboratorium reduzierten Grünkorn von Harnes und den entsprechenden Hältener Produkten zeigte bei allen Proben nach einer Laufzeit von 700 h

noch Kontraktionen um 70 %, bei guter Ausbeute an flüssigen Produkten. Es wäre daher zu erwarten, dass mit diesen Kontakten in der Synthese gleichgute Resultate wie mit unseren Katalysatoren in den deutschen Werken zu erreichen sein müssten.

Trotz der in Harnes in höherer Katalysatorschicht und mit geringerer Gasbeaufschlagung durchgeführten Reduktion sind die Kontakte, was Aktivität anbetrifft, wohl in Ordnung. Auch kann man den Ergebnissen im Laboratorium nicht entnehmen, dass die Kontakte nach einer längeren Laufzeit stärkeren Abfall zeigen müssten.

Es hat den Anschein, als würden in der Reduktionsanlage Harnes die schlechteren Reduktionsbedingungen - bedeutend höhere Schicht und kleinere Gasbeaufschlagung - dadurch wieder wettgemacht, dass die Dissoziation des Kontaktes im Laufe der Anfahrperiode weitgehend erfolgt und die entstehenden Zersetzungsprodukte - Wasser- und Kohlensäure - während dieser Zeit bei kleinem Volumen der Apparatur (kein Ausgleichsgasometer) durch die große Menge des zugesetzten Frischwasserstoffs ( $450 \text{ m}^3/\text{h}$ ) rasch aus dem Kreislauf entfernt werden. Die Konzentration von  $\text{CO}_2$  im Umlaufgas ist daher im Zeitpunkt des Einsetzens der intensiven Reduktion so gering, dass eine wesentliche Schädigung des Kontaktes anscheinend nicht mehr eintritt.

Es wäre jedenfalls interessant, diese Verhältnisse noch etwas eingehender zu untersuchen und es wurde daher in Harnes angeregt, Proben des reduzierten Kontaktes aus verschiedenen Höhen der Kontaktschicht zu ziehen und nach Hohen zur Untersuchung zu schicken.

6. Prüfung der Produkte. Die Untersuchung der während der Besichtigung der Fabrik genommenen 2 Proben:

- a) Filterkuchen, Fällungen nach Fallweise Holten, Filtration und Auswaschung auf der Filterpresse,
- b) Grünkorn aus der laufenden Fabrikation,

hat nachstehende Folgerungen ergeben (Zahlenmaterial Anlage I):

1.) Die Zusammensetzung der Katalysatoren unterliegt grösseren Schwankungen. Die Ursache hierfür kann einerseits in wechselnder Zusammensetzung der für die Kontaktfällung verwendeten Lösungen, andererseits darin liegen, dass durch die grosse Menge heissen Kondensats, welche für die Kontaktwaschung angewendet wird, mehr oder weniger Magnesium herausgelöst und dadurch die Kontaktsammensetzung in unkontrollierbarer Weise geändert wird.

2.) Die Waschung des gefüllten Katalysators auf der Sweetlandpresse ist vermutlich infolge ungleicher Kuchenstärke trotz des hohen Aufwandes an Waschwasser ungenügend.

3.) Die Zusammensetzung des fertigen Grünkorns zeigt in Bezug auf Korngrösse erhebliche Schwankungen. So hatten Proben, welche während des Betriebes an den Absackstellen für das Grünkorn gezogen wurden, eine Zusammensetzung von 70 - 75 % Anteile 2-3 mm und 25 - 30 % Anteile 1 - 2 mm während das mitgenommene Muster ähnlich wie ein früheres weit mehr Anteile von 1 - 2 mm enthielt. Die Anteile unter 2 mm weisen im Gegensatz zu den größeren Körnern eine ausgesprochen blättchenförmige Gestalt auf. Die Ursache für diese Formung liegt vermutlich in der bereits im Bericht erwähnten grösseren Härte des Trockengutes im Vergleich zum Holtener Produkt und lässt auf einen Unterschied in der Struktur des gefüllten Kontaktes schliessen. Dieser Unterschied kann verursacht sein durch:

- a) Die bedeutend raschere Fällung und Weiterverarbeitung des Kontaktes, die ein Wachsen der Teilchen verhindern.
- b) Den wesentlich höheren Gehalt an Alkalien.

Welchen Einfluss die in Harnes absichtlich kleiner gehaltenen Bohrungen der Strangpresse auf die Härte des Kontaktes haben lässt sich nicht ohne weiteres abschätzen. Nach den in Holten an Strangpressen mit kleinen Bohrungen gemachten Erfahrungen kann jedoch die Wirkung nicht sehr gross sein.

4.) Es bestätigt sich die bereits in einer früheren Mitteilung niedergelegte Tatsache, dass das in Harnes hergestellte Grünkorn schwerer reduzierbar ist, als das entsprechende Holtener-Produkt. Es ist anzunehmen, dass der Unterschied in der Struktur der beiden Katalysatoren die Ursache für diese Erscheinung ist. Die im Laboratorium reduzierte Probe des Grünkorns (Reduktionswert 65 %) zeigte bei der Aktivitätsprüfung weniger günstige Ergebnisse als die kürzlich untersuchten Proben eines reduzierten Kontaktes und eines Grünkorns (Bericht Gehrke v. 10. 11. 38). Zu bemerken ist allerdings, dass das neuerdings untersuchte Grünkorn einen etwas höheren Alkali- und Nitratgehalt, einen niedrigeren Mg-Gehalt und ausserdem eine andere physikalische Beschaffenheit besitzt als die ersten Muster.

B. Synthesanlage.

In Betrieb befinden sich 9 Mischkontakte und 11 alte Thorium-Kontakte. In Füllung mit Mischkontakten waren 2 Öfen. Über den derzeitigen Stand der Gesamtsynthese sind folgende Daten von Interesse:

Ofenzahl	Alter	Belastg.	Kontraktion	CO-Ums.	Ans. Ofen-
I II S	Tage	m <sup>3</sup> /h	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /Menge	%	g/1dg.leistu
10 / 10 / 20	101	500	62/46/56	69	77,5 0,8 t

Zu dem Verhalten der Mischkontakte in der Synthese ist Folgendes zu sagen: 6 Kontakte mit Laufzeiten zwischen 15 u. 32 Tagen befinden sich in Stufe I und zeigen bei Belastungen von 1200 m<sup>3</sup>/h Kontraktionen von 43 - 47 %, in einem Fall 53 %. Die beiden jüngsten Öfen in Stufe II hatten 3 Tage Laufzeit und bei 1120 m<sup>3</sup>/h Kontraktionen von 42- 44 %. Die Öfen der Stufe I müssen als schlecht bezeichnet werden. Die beiden Öfen der Stufe II sind noch zu jung zur Beurteilung. Als Folge der schlechten Aufarbeitung der Stufe I steht ihnen ein reiches und sauberes Gas zur Verfügung ( 25 % CO/ 47 % H<sub>2</sub>/ 28 % Inerte), so daß bessere Kontraktionen erreicht werden müssten. Die übrigen Öfen der Stufe II, sämtlich Thorium-Kontakte mit Laufzeiten zwischen 140 - 200 Tagen, sind längstens entleerungsreif und schalten von der Betrachtung aus.

Wir haben bei unserem Besuch am 14.10. 1938 in Harnes (Alberts, Schuff) die wichtigsten Erfahrungen der deutschen Werke seit Inbetriebnahme der Mischkontakte mitgeteilt. Sie betreffen den Einfluss der Ofenreife und der physikalischen Beschaffenheit der Kontakte auf ihr Verhalten in der Synthese. Ferner wurde unsere Temperatur- und Belastungsprogramme übergeben. Es wurde festgelegt, dass die Mischkontakte stets in Stufe II angefahren und mindestens 3 Tage darin verbleiben, ehe sie in Stufe I umgeschaltet werden. Wir haben aber empfohlen, wie bei uns üblich, alle neuen Kontakte nicht nur in Stufe II einzufahren, sondern etwa 30 Tage darin zu belassen, ehe auf Stufe I umgeschaltet wird.

Es sei daran erinnert, dass die Anlage in Harnes entsprechend unserem Vorschlag von September 1937 ( Bericht Schuff vom 23.9. 37 ) und den Ergebnissen des Leistungsverlaufes in der Zeit vom 18.11. - 8.12. 1937 (Berichte Meier u. Schuff v. 27.11. u. 9.12.37 ) im Laufe dieses Jahres zweistufig ausgebaut wurde.



Die mittlere Ofenbelastung soll etwa  $720 \text{ m}^3/\text{h}$  betragen und ein mittleres Ofenalter von 1400 h, entsprechend einer Lebensdauer der Kontakte von etwa 4 Monaten, zunächst nicht überschritten werden. Von diesem Zustand ist die Anlage weit entfernt. Der Ersatz der alten Thorium-Kontakte durch Mischkontakte und die genügende Herabsetzung des Ofenalters werden etwa 2 Monate in Anspruch nehmen.

Zu den übrigen Punkten ist Folgendes zu sagen:

1.) Die Entleerung der alten Thorium-Kontakte bereitet derart grosse Schwierigkeiten, dass selbst die Extraktion in vielen Fällen zu keinem Erfolg führt. Hingegen ist es möglich, mit einer in Harnes schon Ende vorigen Jahres entwickelten Methode vorwärts zu kommen. Hierbei werden die Lamellenräume mit einem Dampfstrahl ausgeblasen, so dass nach folgender Extraktion, Trocknung und Ausblase mit Druckluft die Ofenräume leer sind. Das Ausblasen mit Luft ist auf unsere Empfehlung hin erst neuerdings eingeleitet und es sind bisher 4 Ofen, die vorstehend beschrieben, behandelt worden. Das Ausblasen mit Dampf hat nach dem Ergebnis an diesen 4 Ofen schon eine derartige Wirkung gehabt, dass beim Nachblasen mit Luft nur noch wenig Kontakt ausgefallen ist.

2.) Die mechanische Beschaffenheit der Ofen, die natürlich Einfluss auf den Füllungsgrad und damit auf das Verhalten der Kontakte in der Synthese hat, lässt zum Teil zu wünschen übrig. Insbesondere gilt das für die Ofen der GHH-Vertretung. Hier sind oft Lamellenbleche im Innern des Ofens georfen und berühren sich in vielen Fällen. (Vergleiche entsprechende Erfahrungen deutscher Werke mit den Ofen der GHH). Das Gewicht der Füllmenge wird nicht direkt bestimmt. Doch errechnet sich aus der Grankornmenge ein Füllungsgrad von etwa 2,9 t.

3.) Wenn auch die uns im Oktober gezeigten reuzierten Kontaktproben keine grösseren Staubmengen enthielten, so war doch die Kornoberfläche nicht glatt wie bei uns. Ferner fiel in der Siebgrösse 1 - 2 mm der hohe Gehalt an blättchenförmigem Material auf. Bei einer in unserer Anwesenheit stattgefundenen Ofenfüllung am 11.11.1938 wurde festgestellt, dass der Kontakt aus entliehenen 5 Klinkerbahn keine zu bestandenden Staubmengen, aber wiederum das viel blättchenförmige Material enthält.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese etwas mangelhafte Art der physikalischen Beschaffenheit der Kontakte ausschlaggebenden Einfluss auf ihr Verhalten in der Synthese hat. Immerhin

sollten unabhängig von dem Resultat der Aktivitätsprüfung alle Unregelmäßigkeiten im Verlaufe der Herstellung und alle nachteilig erscheinenden Eigenschaften des Fertigkornes entsprechend den unter "Katorfabrik" gemachten Vorschlägen ausgeschaltet werden. Die Aufteilung der Kontakte in Siebfraktionen von 1 - 2 und 2 - 3 mm ist auch für Harnes dringend zu empfehlen.

4.) Man hat mit Rücksicht auf die Aufarbeitung des Synthesegases die neuen Mischkontakte schon nach weniger als 30 Tagen in Stufe I umgeschaltet und praktisch sämtliche alten Öfen in Stufe II belassen. Es wäre zweckmäßiger gewesen, die alten Öfen in Stufe I zu schalten und den jüngeren Mischkontakten das reiche und saubere Gas der Stufe II zu geben. Das von uns gegebene Temperaturprogramm ist nicht eingehalten worden, da man glaubte, die Kontakte durch weniger starkes Steigen der Temperatur schonen zu können. Damit ist aber eine schlechtere Gasaufarbeitung und geringere Ofenleistung verbunden. In solchem Falle ist es immer richtiger, sich mit einer geringeren Lebensdauer der Kontakte zunächst abzufinden. Bei einer Leistungsfähigkeit der dortigen Katorfabrik von monatlich 5 Ofenfüllungen ist allerdings selbst nach Ersatz aller alten Kontakte nicht unter eine Lebensdauer von 4 Monaten zu kommen. Vorschläge zur Steigerung der Kontakterzeugung sind unter "Katorfabrik" gemacht.

Wir kommen jetzt zu einem sehr wichtigen Punkt der Beurteilung der Kontakte im Betrieb, nämlich der Reinheit des Synthesegases. Wie unter "Katorfabrik" gesagt wurde, können die Beanstandungen an der Beschaffenheit allein nicht die Ursache für das schlechte Verhalten der Mischkontakte in der Syntheseanlage sein. Vielmehr lässt die Art der Synthesegas-Herstellung - Kombination von Wassergasherstellung und Kokagasspaltung im Wassergasgenerator - nach Erfahrungen bei deutschen Werken vermuten, dass die Kontakte in der Stufe I durch Verunreinigung des Synthesegases in ihrer Aktivität geschädigt werden.

Diese Verunreinigungen - Harzbildner und cyclische Schwefelverbindungen - sind in gleicher Weise verantwortlich zu machen für das schlechte Arbeiten der Reinreinigeranlage in Harnes.

Es soll auf diesen Gegenstand näher eingegangen werden. Alle Anlagen, welche die Kokagasspaltung im Wassergasgenerator ausführen, haben die Erfahrung gemacht, dass die Methanspaltung unter den einschränkenden Bedingungen des Generators

- nicht ausreichende Spalttemperatur, ungenügende Berührungsdauer für diese Temperatur, Einfluss des Aschegehaltes und der Ascheeigenschaften des verwendeten Kokes - unzureichend ist. Gleichzeitig hiermit findet eine nur ungenügende Spaltung der Harsbildner und cyclischen Schwefelverbindungen statt, die erwiesenermassen lähmend auf das Arbeiten der Feinreinigermasse wirken. In solchen Fällen gelingt es nicht, auch nicht in Gegenwart von Sauerstoff, die dem Sodagehalt der Masse entsprechende Schwefelaufladung zu erreichen. Die Erfahrungen von Rheinpreussen, wo seit einiger Zeit die thermische Spaltung des Koksgasmethans ausserhalb des Wassergasgenerators stattfindet, haben dies jetzt in überzeugender Weise in der Praxis dargetan. Auch Gewerkschaft Vieter-Kaune ist seit Mitte November d. Js. dazu übergegangen, das gesamte Koksgas ausserhalb des Wassergasgenerators zu spalten.

Im November 1937 wurde über die schädigende Einwirkung dieser Stoffe im Synthesegas sowohl auf die Kontaktmasse als auch Feinreinigermasse in Harnes gesprochen. Seit jener Zeit sind umfangreiche Versuche über diesen Gegenstand bei allen deutschen Werken durchgeführt worden. Bisher war schon immer bekannt, dass eine einwandfreie Aktivitätsprüfung von Kontakten mit solchen Synthesegasen nur möglich ist, wenn jene schädigenden Bestandteile mittels vorgeschalteter Aktivkohle weggenommen werden. Diese Massnahme hat sich als nicht erforderlich erwiesen bei dem Synthesegas der Ruhrbensen - Kombination von Wassergas und Konwertgas - selbst nicht bei Schwefelgehalten von  $0,4 \frac{g}{m^3}$ . Vergleichsversuche über den Einfluss von Schwefelkohlenstoff und Thiophen, die dem feingereinigten und harsbildnerfreien Synthesegas der Ruhrbensen zugesetzt wurden, ergaben eine beträchtliche Aktivitätsschädigung. Dasselbe wurde beobachtet, wenn dem Synthesegas der Ruhrbensen Bestandteile zugesetzt wurden, die den Synthesegasen von Rheinpreussen und Schwarzhöhe mittels Aktivkohle entzogen wurden.

Man kann sagen, dass einerseits jene Verunreinigungen, die auch im Synthesegas von Harnes vorhanden sind, die Wirksamkeit der Feinreinigermasse mehr oder weniger rasch herabsetzen und in den sulfidigen Temperaturbereichen die cyclischen Schwefelverbindungen nur unvollkommen an dieser Masse gespalten werden. Bei mehreren hintereinander geschalteten Reinigern bedeutet das eine Anreicherung der schädlichsten Schwefelverbindungen, die nun neben den nicht angegriffenen Harsbildnern den Kontakten zugeführt werden.

Es gelingt nun sehr leicht, ähnlich wie im Laboratorium, jene schädlichen Stoffe mit Aktivkohle aus dem Gas zu entfernen, selbst bei einem beträchtlichen Durchschlag an Schwefel, der aber als leicht spaltbar von der Feinreinigungsmasse ohne Schwierigkeit verabsorbirt wird. (Versuche von Rheinpreussen und Schwarzheide. Vergl. Schuff Aktennotiz 27.9.38 und 13. Bericht über den Besuch der Bessinanlagen vom 4.10. 38).

Mit Sicherheit ist das von jeher absolut unbefriedigende Arbeiten der Feinreinigungsmasse in Harnes auf die durch das Koksgas eingeführten schädigenden Bestandteile zurückzuführen und eine Aktivitätseinbuße bei den Kontakten der Stufe I anzunehmen. Die Erfahrungen von Rheinpreussen im Laboratorium und im Betrieb berechtigen dazu, für die Anlage in Harnes eine Vorreinigung des Synthesegases mit Aktivkohle vor der Feinreinigung Anlage zu empfehlen.

Wir haben im Oktober d. Js. den für die Schwefelreinigung günstigen Zusatz von Sauerstoff vor der Feinreinigung in Harnes nochmals empfohlen. Mit Rücksicht auf eine exotherme Reaktion im erstgeschalteten Turm hat man aber nur vorübergehend Sauerstoff zugegeben. Nach den Erfahrungen in Harnes nimmt sowohl die von Holten bezogene Feinreinigungsmasse als auch die in der eigenen Anlage hergestellte Masse nicht mehr als 2 - 3 % Schwefel auf. Von Interesse sind wiederum die Erfahrungen in Rheinpreussen, wonach zwar der Zusatz von Sauerstoff eine Besserung in der Feinreinigung ergeben hat, es aber damit nicht gelungen ist, eine normale Aufladung der Masse zu erzielen.

Die Besichtigung angebrauchter Feinreinigungsmasse in Harnes hat nun ergeben, dass schon in geringer Tiefe unter der Oberfläche die Masse zu Eisen reduziert und überall mit Kohlenstoff durchsetzt war. Das lockere Gefüge des reduzierten Korns führt zur Bildung von Staub, der im Verein mit dem Kohlenstoff den Gasdurchgang verhindert. Die in Harnes mehrfach beobachtete Steigerung des Gaswiderstandes im erstgeschalteten Turm ist nach diesem Bild nicht verwunderlich. Die Reduktion der Masse und die Abscheidung von Kohlenstoff an dem reduzierten Eisen wäre bei dauerndem und genügendem Zusatz von Sauerstoff zu vermeiden gewesen.

## Zusammenfassung.

### A. Katorfabrik.

Aus dem Bericht über die Katorfabrik und den Untersuchungsergebnissen der verschiedenen Proben geht hervor, daß die Fabrikation des Katalysators in der derzeitigen Anlage in Harnes noch gewisse Mängel aufweist, die Veranlassung sind, daß das Endprodukt in seiner chemischen Zusammensetzung und physikalischen Beschaffenheit Schwankungen aufweist. Nachstehend sind die bereits im Bericht empfohlenen Massnahmen aufgeführt, welche geeignet erscheinen diese Mängel zu beheben und eine gleichmässige Kontaktqualität zu gewährleisten.

- 1.) Genaue analytische Kontrolle der für die Kontaktfällung verwendeten Lösungen auf Reinheit und gleichmässige Zusammensetzung
- 2.) Änderung der Fällbedingungen. Eine Verlängerung der Fällzeit wird sich sowohl auf die chemische Zusammensetzung als auch die physikalische Beschaffenheit des Kontaktes auswirken. In chemischer Hinsicht insofern, als dadurch die Gewähr für eine konstante Ausfällung des Magnesiums gegeben ist, in physikalischer Hinsicht dadurch, dass eine gewisse Vergrößerung der Kontaktteilchen eintritt, die zu einem weicherem und bei der Fornegebung weniger splitternden flockengut führen dürfte.
- 3.) Filtration und Waschung des gefällten Kontaktes auf einer Filterpresse, wodurch einerseits eine raschere Entfernung der konzentrierten Mutterlauge, andererseits eine bessere und gleichmässiger Auswaschung neben einer wesentlichen Reparatur an Waschwasser gewährleistet ist. Durch die geringere Waschwassermenge wird auch die Zusammensetzung des Kontaktes nicht in unkontrollierbarerweise beeinflusst.
- 4.) Vermeidung einer Überlastung der Vibratoren entweder durch Vergrößerung der Siebfläche oder durch Einbau von Zwischensieben, wodurch eine Aufteilung des Materials in Fraktionen erreicht wird, die nachträglich wieder vereinigt oder auch getrennt gehalten werden können. Zur Absiebung der blättchenförmigen Anteile sind Siebe mit rechteckiger Öffnung ( Harfengewebe ) von z.B. einer 3 mm erforderlich.
- 5.) Laufende Überwachung der Fornegebungsanlage durch Siebanalyse des anfallenden Kornes, wofür die Anwendung eines

Vibrationsniebes unerlässlich ist.

Die im Kapitel "Reduktion" näher begründete notwendige Steigerung der Produktion in der Katorfabrik ist im wesentlichen durch 2 Massnahmen zu erreichen.

1.) Verwendung der Filterpresse an Stelle des Sweetlandfilters für die Kontaktfiltration und Waschung. Durch die hierbei erzielte Ersparnis an Waschwasser ist eine Produktionssteigerung trotz der beschränkten zur Verfügung stehenden Menge Kondenswasser möglich. Zusätzlich könnte noch eine weitere Ersparnis an Kondensat dadurch erreicht werden, dass das sog. zweite Waschwasser von der Kontaktwaschung für die Sodaauflösung benutzt wird.

2.) Durch Einführung der von Harnes gewünschten Frogreduktion, zweckmässiger aber durch Errichtung eines weiteren Reduktionsstandes.

#### B. Syntheseanlage.

1.) Die alten Thorium-Kontakte müssen so rasch wie möglich durch Mischkontakte ersetzt und das mittlere Ofenalter zunächst auf 12 - 1400 h herabgesetzt werden.

2.) Wir stellen fest, dass Entleerungen, Reinigung und Füllung der Öfen z.Zt. sorgfältig durchgeführt werden. Bei starken Verwerfungen der Lamellenbleche im Innern der Öfen sollen die entsprechenden Zwischenräume restlos geschlossen werden.

3.) In dem Masse wie sich die Zahl der Neukontakte vermehrt, muss das von uns gegebene Fahrprogramm eingehalten werden. Diese Kontakte sollen etwa 30 Tage in Stufe II verbleiben, ehe sie in Stufe I umgeschaltet werden. Das Verhalten von Neukontakten in Stufe II ist mit Rücksicht auf die Ausführungen über die Verunreinigung<sup>1/2</sup> im Synthesegas I wesentlich zur Beurteilung der Kontaktaktivität.

4.) Die Untersuchungsergebnisse von Rheinpreussen, Ruhrbenzin und Schwarshöhe über den aktivitätsschädigenden Einfluss gewisser Verbindungen auf die Kontakte durch Synthesegase, die nicht auf Basis von Wassergas und Konvertgas hergestellt werden und die praktischen Erfahrungen insbesondere von Rheinpreussen über den Einfluss solcher Verunreinigungen auf das Arbeiten der Feinreiniger-gasse, lassen es notwendig erscheinen, für Harnes die Vorreinigung des Synthesegases mittels Aktivkohle vor der Feinreinigeranlage vorzuschlagen.

Um aber vorher Sicherheit zu haben, dass die Qualität der

in Harnes hergestellten Kontakte unseren Anforderungen entspricht - und das kann sie nur, wenn die unter "Interfabrik" aufgeführten Beanstandungen und Vorschläge wirklich durchgeführt werden - wäre die Hereinnahme von mindestens 2 der dort hergestellten Kontakte in die Ruhrbrennapparate, um ihr Verhalten gegenüber einem einwandfreien Synthesegas zu prüfen.

Schwecke      Bluff

Anlage I.Prüfung der Produkte.

( Text Seite 14)

	<u>Filterkuchen</u>	<u>Grünkorn</u>
Co	6,9 ‰	25,1 ‰
ThO	0,25 ‰ = 3,6/100 Co	1,20 ‰ = 4,83/100 Co
HgO	0,52 ‰ = 7,24/100 Co	1,41 ‰ = 5,62/100 Co
H <sub>2</sub> O	nicht bestimmt	6 ‰
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,012 ‰ ) auf feuchte	0,02 ‰ ) auf Original-
NaHCO <sub>3</sub>	0,11 ‰ ) Masse be-	0,64 ‰ ) substanz be-
NaHCO <sub>3</sub>	0,095 ‰ ) zogen	0,085 ‰ ) zogen
Über 3 mm )	-	1,1 ‰
2-3 " ) Sieb-	-	37,3 ‰
1-2 " ) analyse	-	55,7 ‰
unter 1 " )	-	5,9 ‰

Reduktionswert:

Holtex: 72 ‰

Harnes: 65 ‰

( unter gleichen Bedingungen mit einem Holtener Grünkorn reduziert.