

## Die Verwertung des Ölschiefers.

Bericht über die Verhandlungen der Württembergischen Technikerwoche in Stuttgart vom 14.—17./5. 1920<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. G. GRUBE.

(Eingeg. am 21./6. 1920.)

Die trostlose Lage der Brennstoffversorgung, in welcher sich Württemberg befindet, hat den Verband technischer Vereine Württembergs veranlaßt, unter dem Namen „Württembergische Technikerwoche“ eine Reihe von Vorträgen zu veranstalten, in denen die Verwertung der in Württemberg vorhandenen Energiequellen öffentlich behandelt wurde.

Da Württemberg eigene Kohlenlager nicht besitzt, kommen als Energiequellen nur die Wasserkräfte, der Torf und vor allem der Ölschiefer, der in großen Mengen vorhanden ist, in Betracht. Hier soll nur über die Verhandlungen berichtet werden, die sich auf die Verwertung des Ölschiefers beziehen.

Über „Die geologischen Verhältnisse des Ölschiefers in Württemberg und ihre Entwicklung mit Bezug auf die technische Ausbeutung“ berichtete Prof. Dr. Sauer, Stuttgart. Unter allen Schichtgesteinen des schwäbischen Stufenlandes hat einerseits durch seinen Reichtum an eigenartigen und ungewöhnlich schön erhaltenen Versteinerungen, andererseits durch das Auftreten von Steinöl und Schwefel schon von altersher der sog. Epsilon- oder Posidonien- oder Ölschiefer die Beachtung von Gelehrten und Laien auf sich gezogen. Schon der Leibmedikus des Herzogs Friedrich des I., Johannes Banhin, hat im Jahre 1601 die in der Umgebung von Bad Boll vorkommenden Ölschiefer geologisch beschrieben. In dieser Beschreibung heißt es: „Die Kräfte dieses heilsamen Wunderbades (Boll) kämen von dem fließenden Steinöl, so ihre fürstlichen Gnaden Chymicus Pantaleon Keller aus dem Schiefer destilliert.“ Man hat danach schon vor mehr als 300 Jahren aus dem Ölschiefer Öl gewonnen. Neuerdings ist die industrielle Verwertung des Ölschiefers auf Anregung des Tübinger Geologen Quenstedt im Anfang der 70er Jahre des 19. Jahrhunderts in Reutlingen betrieben, sie mußte aber infolge der Konkurrenz des amerikanischen Mineralöles wieder aufgegeben werden. Die Not des Krieges hat die Frage der Ölgewinnung aus Schiefer wieder in Fluß gebracht, der Vortragende und die ihm unterstehende geologische Landesanstalt haben die geologische Seite der Angelegenheit aufs neue bearbeitet. Dabei hat sich ergeben, daß die Vorräte an Ölschiefer in Württemberg sehr große sind, wobei allerdings zu erwägen ist, daß in den Lagen der Ölgehalt stark schwankt. Immerhin sind auch reiche Lager, die bei der trockenen Destillation 6—7% Öl ergaben, in großer Menge vorhanden. Wenn man die längs des Albrandes ausstreichende Fläche von Posidonienschiefern zu etwa 200 qkm veranschlagt hat, so darf das nicht so verstanden werden, daß die 200 qkm auch abgebaut werden können. Vielmehr wird man vor allem die im Tagebau gewinnbaren reicherer Schieferlager zuerst abbauen müssen.

Prof. Dr. Grube, Stuttgart: „Allgemeine chemische Gesichtspunkte für die Verwertung des Ölschiefers.“

Der Vortragende berichtet über die von ihm in den letzten Jahren ausgeführten Versuche, deren Aufgabe darin bestand, einwandfrei festzustellen, welche technische Verwertungsmöglichkeiten seiner Zusammensetzung nach der württembergische Ölschiefer bietet. Die bituminösen Schiefer bestehen aus Tonschiefern, die einen gewissen Gehalt an organischer Substanz, das sog. Bitumen, aufweisen. Das Bitumen bildet mit den mineralischen Bestandteilen des Schiefers ein sehr inniges Gemenge. Das Öl, welches man aus dem Schiefer durch Destillation gewinnen kann, ist nicht in demselben von vornherein vorhanden. Es bildet sich vielmehr erst, wenn man den Schiefer auf höhere Temperatur erhitzt, durch chemische Umsetzung des Bitumens. Aus diesem Grunde sind solche Verfahren technisch unmöglich, bei denen das Öl etwa durch Auspressen des Gesteins oder durch Extraktion mit Lösungsmitteln gewonnen werden soll. Man hat vier verschiedene Möglichkeiten, den Bitumengehalt des Schiefers nutzbar zu machen, und zwar: 1. Gewinnung von Öl durch den Schwelprozeß; 2. Gewinnung von Kraftgas durch Vergasung des Schiefers in Generatoren; 3. Gewinnung von Leuchtgas durch Entgasung des Schiefers in den Gaswerken und 4. Verfeuerung des Schiefers auf dem Rost. Versucht man, aus dem Schiefer durch trockene Destillation Öl zu gewinnen, so gelingt es nur, etwa 40% des Bitumens in Öl zu überführen. Der Rest des Bitumens verbleibt zum Teil als elementarer Kohlenstoff im Destillationsrückstand, zum Teil wird er in nicht kondensierbare brennbare Gase verwandelt. Ein guter Ölschiefer, wie er in Württemberg in großen Mengen zur Verfügung steht, liefert auf diese Weise 6—7% Öl. Durch Ausarbeitung eines besonderen, der Eigenart des Schiefers angepaßten Verfahrens ist es dem Vortragenden gelungen, die Ölausbeute in dem gleichen Schiefer auf 10—11% zu steigern. Das bei der Schieferabschmelzung

gewonnene Rohöl liefert bei der Weiterverarbeitung Benzin, Leucht- und Treiböl, sowie hochsiedende Schmieröle, die nach entsprechender Vorbehandlung technisch gut verwendbar sind. Der Schiefer ist verhältnismäßig reich an Schwefel, und es gelingt, diesen Schwefel bei der Ölgewinnung in Mengen von etwa 1% des Schiefergewichtes als wertvolles Nebenprodukt zu erhalten. Die zweite Verarbeitungsmöglichkeit, die Gewinnung von Kraftgas durch Vergasung des Schiefers in Generatoren bietet deswegen Schwierigkeiten, weil nur 30% des Schiefers sich vergasen lassen, so daß ein Schlackenrückstand von etwa 70% verbleibt. Man wird deshalb der technischen Durchführung der Vergasung des Schiefers so lange skeptisch gegenüber stehen müssen, als es nicht einwandfrei feststeht, daß die gesamte Schieferlacke ebenfalls etwa zur Herstellung von Schlackensteinen Verwendung finden kann. Doch ist nicht zu bezweifeln, daß die Verarbeitung der Schieferlacke auf Bausteine von guter Qualität möglich ist. Was endlich die Entgasung des Schiefers, also seine Verwendung zur Erzeugung von Leuchtgas in den Gaswerken, anlangt, so ist dieses Problem eng verknüpft mit der Schaffung brauchbarer Generatoren für Schiefer, die das Heizgas für die Gasretorten zu liefern hätten. Solange diese nicht zur Verfügung stehen, ist an eine wirtschaftliche Gewinnung von Leuchtgas nicht zu denken, und auch dann nur für solche Gaswerke, die in unmittelbarer Nähe der Schieferlager gelegen sind. Bei der Beurteilung der Aussichten der Schieferverwertung ist zu bedenken, daß im Schiefer nicht ein hochwertiges, sondern ein minderwertiges Rohmaterial vorliegt. Seine technische Verarbeitung wird deshalb in normalen Zeiten nur dann mit wirtschaftlichem Erfolg möglich sein, wenn alle Bestandteile des Schiefers mit möglichst großer Ausbeute zu möglichst hochwertigen Produkten veredelt werden. Diese sind einerseits Öl, andererseits Gas, und drittens Bausteine. Gelingt es, die Erzeugung dieser drei Produkte zu einem einzigen Fabrikationsprozeß zu vereinigen, so ist damit auch die wirtschaftlichste Verwertung dieses spröden Rohmaterials zum Nutzen des Landes Württemberg erreicht.

Bauinspektor Dipl.-Ing. von der Burchard: „Entgasung, Vergasung und Verbrennung des Ölschiefers.“ Die Entgasung des Ölschiefers bei Temperaturen von 1100—1300° kann in den normalen Retortenöfen der Gaswerke vorgenommen werden. Versuche in dieser Richtung wurden einerseits von dem Vortragenden gemeinsam mit Prof. Raub, Stuttgart, auf dem Gaswerk in Tailfingen, andererseits vom Gaswerk Stuttgart in seiner Versuchsanlage ausgeführt. Da der Ölschiefer reich an kohlensaurem Kalk ist, destilliert gleichzeitig mit dem Ölgas Kohlensäure ab, die der Vortragende bei seinen Versuchen durch Überleiten über glühenden Koks in Kohlenoxyd überführte. Auf diese Weise erhielt er auf 1 kg Schiefer 0,128 cbm Gas mit einem Heizwert von 4200 Cal. auf 1 cbm. Bei den Versuchen des Stuttgarter Gaswerkes, bei denen eine Überführung des Kohlenoxyds in Kohlenoxyd nicht vorgenommen wurde, erhielt man eine Gasausbeute von 0,093 cbm auf 1 kg. Der Heizwert des Gases betrug 4750 Cal. auf 1 cbm. Der Heizwert des gewonnenen Gases liegt also dem des Steinkohlengases nahe, auch ist seine Zusammensetzung eine ähnliche, so daß es wie dieses ohne weiteres zu Heizungs- und Beleuchtungszwecken zu gebrauchen ist. Die Beheizung der Gasretorten erfolgte bei beiden Versuchen durch Koksumfeuerung. Der Koksumverbrauch betrug etwa 20 kg auf 100 kg Schiefer<sup>2)</sup>.

Die Vergasung des Schiefers in modernen Schiefergeneratoren hat bisher bei Probeversuchen Schwierigkeiten ergeben, da der Schiefer leicht verschlackt, und da das in den Kondensationseinrichtungen als Nebenprodukt gewonnene Schieferöl minderwertig war. Doch glaubt der Vortragende, daß sich diese Schwierigkeit durch richtige Konstruktion des Schiefergenerators überwinden läßt. Die direkte Verbrennung des Schiefers kann nach Ansicht des Vortragenden keine große Bedeutung erlangen, denn große technische Feuerungen, z. B. für den Betrieb moderner Dampfkessel, können für Schiefer wirtschaftlich nicht gebaut werden, da sie für denselben Heizeffekt fünfmal so groß wie die Kohlenfeuerung sein müßten, und vom Schiefer 35 mal soviel Schlacke wie von mittlerer Steinkohle desselben Heizeffektes abfällt.

Prof. Dr. Schmidt, Stuttgart: „Verwertung der Ölschieferschlacke zu Baustein.“ Die Herstellung von Bausteinen aus Ölschiefer wird in Württemberg seit etwa 50 Jahren betrieben. Zu diesem Zweck wird der Schiefer abgebrannt, und die zerkleinerte Schlacke unter Verwendung von Romanzement als Bindemittel zu Steinen geformt. Der Romanzement wird gewonnen durch Brennen von Zementmergel, der in einer dem Schiefer benachbarten Schicht gebrochen wird. Die Versuche, die der Vortragende gemeinsam mit Herrn Dr. Hähne, Eislingen, ausgeführt hat, haben gezeigt,

<sup>2)</sup> Anm. des Berichterstatters: Vergleicht man für 100 kg Schiefer den Wärmeinhalt des gewonnenen Gases mit dem Wärmeinhalt des aufgewandten Brennmaterials, so ergibt sich ein Verhältnis von 44 175 oder 53 160 zu 140 000 Cal., wenn man den Heizwert des Heizkokses zu 7000 Cal. für 1 kg annimmt, d. h. man muß dem Schiefer die  $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$  Wärmemenge des Wärmeinhaltes des gewonnenen Gases zuführen. Daraus geht hervor, daß die Entgasung des Schiefers erst dann wirtschaftlich möglich ist, wenn für Schieferverbrennung geeignete Feuerungsanlagen zur Verfügung stehen.

<sup>1)</sup> Ein ausführlicher Verhandlungsbericht erscheint demnächst als Broschüre im Verlag von Konrad Wittwer, Stuttgart.

daß die hydraulischen Eigenschaften der Schiefer schlacke genügen, um brauchbare Steine zu erhalten. Man benötigt also kein fremdes Bindemittel und keinen fremden Brennstoff zur Herstellung der Steine. Die Druckfestigkeit der Steine beträgt etwas über 100 kg für den qcm, sie ist also etwa gleich der der Ziegelsteine. Versuche haben ergeben, daß dieselben unter Wasser an Festigkeit noch zunehmen. Ihre geringe Leitfähigkeit für Wärme und Schall, sowie ihre große Wetter- und Feuerbeständigkeit machen die Steine nicht nur als Bausteine, sondern auch für den Backofenbau und dergleichen geeignet. Man wird sie deshalb als Ersatz für Ziegelsteine ohne Bedenken verwenden können. [A. 90.]

## Beitrag zur Bestimmung der angreifenden Kohlensäure im Wasser.

(Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg, Direktor Prof. Dr. Dunbar.)

Von Professor Dr. H. NOLL.

(Eingeg. 1.5. 1920.)

Über das Angriffsvermögen der freien Kohlensäure im Wasser haben Prof. Dr. J. Tillmans und Dr. O. Heublein<sup>1)</sup> in einem längeren Aufsatz: „Über die kohlensäuren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer,“ berichtet. Grundlegend waren den Autoren bei ihren Arbeiten die von Prof. Heyer gemachten Beobachtungen, daß bei den verschiedenen Wässern der angreifende Teil der freien Kohlensäure nicht mit der gesamten freien Kohlensäure identisch sei. Nach Heyer wird die angreifende Kohlensäure in der Weise ermittelt, daß zunächst die gebundene Kohlensäure im Wasser durch Titration mit  $1/10$ -n. Salzsäure und Methylorange bestimmt wird. Dann wird eine mit einigen Gramm fein gepulverten Marmors beschickte 500 ccm-Flasche an Ort und Stelle mit Wasser gefüllt und nach gutem Durchschütteln längere Zeit stehen gelassen. In dem völlig geklärten Wasser wird dann wiederum die gebundene Kohlensäure bestimmt. Die Differenz aus den beiden Befunden an gebundener Kohlensäure gibt direkt die angreifende Kohlensäure an.

Die Erscheinung, daß in einem weichen Wasser die freie Kohlensäure viel angreifender auf kohlensäuren Kalk wirkt, als in einem harten Wasser mit demselben Kohlensäuregehalt, beruht nach den vorliegenden chemisch physikalischen Arbeiten auf Gleichgewichtszuständen, die einerseits zwischen Calciumcarbonat und freier Kohlensäure und andererseits zwischen Calciumbicarbonat und freier Kohlensäure bestehen, woraus sich ergibt, daß der im Wasser vorhandene Teil an freier Kohlensäure, der erforderlich ist, um die Bicarbonate in Lösung zu halten, keine angreifenden Eigenschaften besitzt. Tillmans und Heublein haben nun durch umfangreiche experimentelle Versuche die auf jeden Gehalt an Calciumbicarbonat kommende nicht angreifende Kohlensäure festgestellt und aus den so erhaltenen Werten eine Kurve konstruiert, an der man die angreifende Kohlensäure ohne weiteres ablesen kann, wenn man die freie und gebundene Kohlensäure des Wassers kennt. Betreffs der näheren Angaben muß auf die Originalarbeit von Tillmans und Heublein hingewiesen werden.

Die vorstehenden beiden Verfahren sind in unserem Institut verschiedentlich vergleichsweise zur Anwendung gekommen, wobei des öfteren nicht unerhebliche Unterschiede in den Befunden festgestellt werden konnten. Tillmans und Heublein weisen schon selbst darauf hin, daß es sich empfehle, bei harten Wässern, bei denen gleichzeitig viel Magnesia vorhanden sei, die Ablesung auf der Kurve durch einen praktischen Versuch zu kontrollieren. In diesem Sinne spricht sich auch Klut<sup>2)</sup> aus. Er sagt in bezug auf die nach Tillmans und Heublein erhaltenen Befunde: „Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den gewöhnlichen Trinkwässern, in denen noch eine Reihe anderer Substanzen, wie Magnesiaverbindungen, organische Stoffe, Alkalien, Chloride, Sulfate, Nitrate usw. zugegen sind. Bei den zahlreichen Wasseruntersuchungen in unserer Anstalt sind nicht selten Abweichungen von den oben genannten Werten gefunden worden, die ohne Zweifel auf die verschiedene chemische Zusammensetzung der Wässer zurückzuführen sind. Abweichungen von den ermittelten Zahlenwerten sind deshalb bei den natürlich vorkommenden Wässern nicht ausgeschlossen.“ Da die bei uns beobachteten Unterschiede in den Befunden bei Anwendung der beiden Methoden sich namentlich bei Wässern mit einem Eisenbicarbonatgehalt gezeigt hatten, so nahm ich Veranlassung, nach dieser Richtung hin einige Versuche anzustellen, die zu Ergebnissen geführt haben, die ich für wertvoll genug halte, um sie zur Veröffentlichung zu bringen. Bevor ich mit den experimentellen Versuchen beginne, möchte ich mich noch kurz mit der Bestimmung der freien und der gebundenen Kohlensäure in eisenbicarbonathaltigen Wässern befassen. Bei der Bestimmung der freien Kohlensäure in diesen Wässern wird die halbgebundene und

gebundene Kohlensäure des Eisens mittitriert, so daß eine Korrektur dafür erforderlich ist. Wie sich aus den Molekulargewichten von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CO}_2$  ergibt, müssen für jedes Milligramm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\frac{176}{160} = 1,1$  mg  $\text{CO}_2$  in Abzug gebracht werden. Aus diesem Grunde findet man auch bei geschlossenen Enteisenungsanlagen oft im Filtrat erheblich höhere Werte an freier Kohlensäure, als im Rohwasser, da die freie Kohlensäure sich im Filtrat um die Menge erhöht, die vom Eisenbicarbonat abgespalten wird.

Die gebundene Kohlensäure im Wasser kann bestimmt werden durch direkte Titration nach Lung mit  $1/10$ -n. Salzsäure oder Schwefelsäure unter Verwendung von Methylorange als Indicator, oder direkt, indem man das Wasser mit einem Überschuß an Säure versetzt und nach dem Kochen und Wiedererkalten die nichtverbrauchte Säure unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. Bei der ersten Bestimmung wird die an Eisen gebundene Kohlensäure mittitriert, bei der zweiten Bestimmung nicht. Tillmans und Heublein empfehlen für die Bestimmung der gebundenen Kohlensäure die direkte Titration. Inwieweit dies bei der Ermittlung der angreifenden Kohlensäure richtig ist, darauf werde ich später zurückkommen.

### Experimenter Teil.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Zunächst stellte ich mir eine größere Menge eines Gemisches von Calcium- und Magnesiumbicarbonatlösung her von ca. 12° Gesamthärte. Zu einer Probe dieses Gemisches wurde eine bestimmte Menge  $1/10$ -n. Schwefelsäure gegeben und nach vorsichtiger Durchmischung sofort die freie und die gebundene Kohlensäure bestimmt. Ebenfalls wurde für den experimentellen Versuch eine 500 ccm-Flasche, die mit 3 g Marmorpußer von 0,1 mm Korngröße beschickt war, gefüllt. Dann wurde mit drei weiteren Proben in der gleichen Weise verfahren, nur mit dem Unterschiede, daß diesen eine  $1/10$ -n. Schwefelsäure in wechselnden Mengen hinzugesetzt wurde, die in einem Kubikzentimeter 1 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als Ferrosulfat enthielt. Auf diese Weise war ich unter Berücksichtigung des anfänglichen Gehalts an freier Kohlensäure über den Gesamtgehalt an freier Kohlensäure gut orientiert. Die erhaltenen Befunde an freier und gebundener Kohlensäure, auf Eisen korrigiert und nicht korrigiert, befinden sich auf den Tabellen I und II, ebenfalls die unter Zugrundelegung dieser Werte nach Tillmans und Heublein, sowie die mittels des experimentellen Versuchs gefundenen Mengen an angreifender Kohlensäure. Bei den Werten auf Tabelle I ist die gebundene Kohlensäure nach der direkten Methode nach Lung bestimmt worden. Aus den Befunden ist zu erkennen, daß in eisenfreien Wässern sich die an Hand der Kurve ermittelten Werte mit den experimentell gefundenen Werten decken, wohingegen bei den eisenhaltigen Wässern erhebliche Unterschiede festgestellt werden konnten. Diese werden dadurch hervorgerufen, daß bei den experimentellen Versuchen die an Eisen gebundene Kohlensäure abgespalten wird, und als freie Kohlensäure mit zur Wirkung kommt, also dadurch höhere Werte gefunden werden. Es zeigte sich stets, daß in den mit Marmor versetzten Proben nach viertägigem Stehen das Eisen vollständig ausgeschieden war. Da das Eisenbicarbonat auch eine gewisse Menge Kohlensäure braucht, um sich in Lösung zu halten, so müssen die nach Tillmans und Heublein gefundenen und auf Tabelle I in Spalte h eingetragenen Werte den natürlichen Verhältnissen entsprechen und das Angriffsvermögen des Wassers im Grundwasserstrom kennzeichnen, wohingegen die beim experimentellen Versuch erhaltenen, in Spalte 1 eingetragenen Werte das Angriffsvermögen des Wassers zeigen, welches ihm nach dem Ausfallen des Eisens zukommt. Diese Werte decken sich mit den in Spalte h eingetragenen Werten, die durch Ablesen auf der Kurve erhalten werden, wenn man die freie Kohlensäure nicht, dagegen die gebundene Kohlensäure auf Eisen korrigiert. Verfährt man beim experimentellen Versuch bei eisenhaltigen Wässern in der von Tillmans und Heublein vorgeschriebenen Weise, daß man das Wasser vor und nach dem Stehen mit Marmor unter Verwendung von Methylorange als Indicator titriert und aus der Differenz die angreifende Kohlensäure berechnet, so erhält man die in Rubrik k eingetragenen Werte. Diese sind unrichtig, weil nach dem Stehen des Wassers das Eisen ausgefallen ist, und dementsprechend der anfangs gebundene Wert für gebundene Kohlensäure nicht eingesetzt werden kann, sondern nur der auf Eisen korrigierte. Für jedes Milligramm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  müssen in diesem Falle  $\frac{88}{160} = 0,55$  mg  $\text{CO}_2$  in Abzug gebracht werden.

Wird die Korrektur unterlassen, so wird die angreifende Kohlensäure dementsprechend zu niedrig gefunden. Auf Tabelle II befinden sich die Befunde eines Parallelversuches, bei dem die gefundene Kohlensäure indirekt, also durch Zurücktitrieren der nicht verbrauchten Säure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator bestimmt wurde. Die Ergebnisse decken sich praktisch sehr gut mit den auf Tabelle I verzeichneten Werten. Verfährt man in dieser Weise, so müssen bei der Bestimmung der angreifenden Kohlensäure die erforderlichen Korrekturen auf Eisen für gebundene Kohlensäure gerade umgekehrt vorgenommen werden, wie bei der Bestimmung

<sup>1)</sup> Gesundheitsingenieur 35, 669—677 [1912].

<sup>2)</sup> Hygienische Rundschau 25, 197—214 [1915].