universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren

Lunge, Georg

Braunschweig, 1894

Nachträge

urn:nbn:at:at-ubi:2-5392

Nachträge.

Zu S. 17. Salz. Die Production der Vereinigten Staaten belief sich 1892 auf 1542000 Tonnen, 1893 auf 1452000 Tonnen.

Zu S. 28. Natürliches Sulfat. Die Production der Vereinigten Staaten belief sich 1892 auf 1524, 1893 auf 1219 Tonnen.

Zu S. 56. Natürliche Soda. Nach Engin. and Min. Journ. 1894, 58, 173 befinden sich im Norden von China, auch unweit Peking, Auswitterungen von Salzen und Salzseen, aus denen nicht unbedeutende Mengen von Soda gewonnen werden, die zu Reinigungszwecken, in Färbereien und als Backpulver gebraucht wird. Das letztere spricht dafür, daß (wie man von vornherein annehmen konnte) hier nicht normales Natriumcarbonat, sondern ein saures Salz (Urao) vorliegt. Die rohen Auswitterungen enthalten daneben vorwiegend Chlornatrium und Natriumsulfat; es scheint, daß man durch Auslaugen, Concentration, Auskrystallisiren von Glaubersalz und Eindampfen der Mutterlaugen hieraus reinere Producte gewinnt, da manche der Handelssorten nur sehr wenig Na_2SO_4 enthalten, während andere allerdings sehr reich daran sind. Manche der a. a. O. gegebenen Analysen zeigen auch äußerst geringe Mengen von NaCl; da die Autorität für die Analysen fehlt, so wollen wir von einer Wiedergabe derselben hier absehen, um so mehr, als sie durch Nichterwähnung des sauren Carbonats verdächtig scheinen.

Zu S. 58. Natürliche Soda. Die Production der Vereinigten Staaten belief sich 1892 auf 2994, 1893 auf 2268 Tonnen.

Zu S. 72. Specifische Gewichte von Aetznatronlösungen. Die umstehende Tabelle von Pickering (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 545) giebt dafür neue, mit besonderer Sorgfalt ermittelte Werthe, für 15° C.

Zu S. 105. Verwerthung von Bisulfat aus der Salpetersäurefabrikation. Chatfield (Engl. Pat. Nr. 19530, 1893) neutralisirt eine wässerige Lösung des Bisulfats mit Ammoniakgas von der Destillation von Gaswasser und filtrirt. Wenn das Bisulfat normales $NaHSO_4$ war (was nie der Fall ist!), so enthält die Lösung nur 48 Proc. Ammoniumsulfat. Man concentrirt auf das specif. Gew. 1,38, wobei Na_2SO_4 ausfällt, das man aussoggt und umkrystallisirt, während die Mutterlauge nun reicher an Ammonium-

Proc. NaOH	Specif. Gewicht	Proc. NaOH	Specif. Gewicht	Proc. NaOH	Specif. Gewicht	Proc. NaOH	Specif. Gewicht
0	0,999180	13	1,144353	26	1,287990	39	1,424353
1	1,010611	14	1,155450	27	1,298877	40	1,434290
2	1,021920	15	1,166538	28	1,309708	41	1,441161
3	1,033109	16	1,177619	29	1,320496	42	1,453929
4	1,044317	17	1,188707	30	1,331213	43	1,463623
5	1,055463	18	1,199783	31	1,341879	44	1,473249
6	1,066602	19	1,210861	32	1,352472	45	1,482850
7	1,077733	20	1,221933	33	1,362991	46	1,492406
8	1,088856	21	1,233062	34	1,373453	47	1,501927
9	1,099969	22	1,244119	35	1,383815	48	1,511412
10	1,111069	23	1,255134	36	1,394092	49	1,520868
11	1,122165	24	1,266092	37	1,404279	50	1,530282
12	1,133250	25	1,277063	38	1,414363		

sulfat ist (65 Proc.). Oder man concentrirt auf specif. Gew. 1,275 bis 1,30 (kalt gemessen) und läßt abkühlen; hierbei krystallisirt Glaubersalz mit 10 aq. aus, und in der Mutterlauge bleibt ein 77 Proc. Ammoniumsulfat haltender Salzrückstand.

Die an Ammoniumsulfat reichen Mutterlaugen werden weiter verdampft, die jetzt ausfallende Mischung von Natrium- und Ammoniumsulfat wird ausgesoggt und mit Waschwässern von Glaubersalz verrührt, bis eine Lösung vom specif. Gew. 1,285 entsteht. Im Rückstande ist nun 88 Proc. Ammoniumsulfat auf 12 Proc. Natriumsulfat; hieraus kann man durch Aussoggen bei 1,38 specif. Gew. Ammoniumsulfat erhalten ꝛc. (Dieses Verfahren wird sich wohl selten als lohnend erweisen.)

Zu S. 199. Betrieb und Gestehungskosten von Sulfat und Salzsäure. Die folgenden Angaben stammen aus den Büchern einer mitteleuropäischen Fabrik, welche Sulfat in Bleipfannen macht und in Flammöfen calcinirt (wonach das S. 159 darüber Gesagte, daß auf dem Continent Flammöfen für Natriumsulfat gar nicht mehr vorkämen, zu berichtigen ist).

Die Bleipfannen sind 2,10 bis 2,40 m lang, 1,50 m breit und 0,45 m tief; Bleistärke 15 mm. Die Flammöfen werden mit Koks geheizt. Eine Pfanne mit Ofen producirt in 24 Stunden in sechs Beschickungen 2500 kg Sulfat aus vorher getrocknetem Siedesalz. Ein Mann (Tagelohn 3 Frcs.) macht immer drei Beschickungen fertig. Das Salzsäuregas der Pfanne streicht zuerst durch etwa 30 Thonvorlagen von 180 Liter Inhalt, das des Ofens durch vier Steintröge, beide zusammen dann durch einen 12 m hohen Koksthurm. Die Condensation ist gut. Die Säure verläßt den Koksthurm mit 14 bis 16° B.

Das Ausbringen aus 100 Thln. feuchtem (8 bis 10 Proc. Wasser haltendem) Siedesalz ist 108 Thle. 97 proc. Sulfat, und 125 bis 130 Thle. Salzsäure von 20° B. Die Gestehungskosten von 100 kg betragen:

	1890			1891		
	Menge kg	Preis pro Tonne	Betrag Frcs.	Menge kg	Preis pro Tonne	Betrag Frcs.
Siedesalz (feucht) . . .	90,70	14,66	1,33	92,76	14,66	1,36
Schwefelsäure 60° B. .	92,74	32,50	3,01	94,83	32,50	3,08
Kohle	19,15	15,15	0,29	17,36	15,55	0,27
Koks	19,43	30,50	0,59	20,19	26,00	0,52
Arbeitslohn	—	—	0,47	—	—	0,44
Reparaturen	—	—	0,45	—	—	0,45
Generalkosten	—	—	0,60	—	—	0,60
			6,74			6,72
Abzüglich:						
Salzsäure 20° B. . . .	125	21,50	2,68	128	21,50	2,75
			4,06			3,97

Zu S. 330. Condensation der Salzsäure durch die Lunge-Rohrmann'schen „Plattenthürme". Aus einer gerade vor Abschluß dieses Bandes beendigten Abhandlung von G. Lasche, Betriebsleiter der Fabrik E. Matthes und Weber[1]) in Duisburg (veröffentlicht in Zeitschr. f. angew. Chem. Oct. 1894) sei Folgendes mitgetheilt, mit einigen eigenen Bemerkungen.

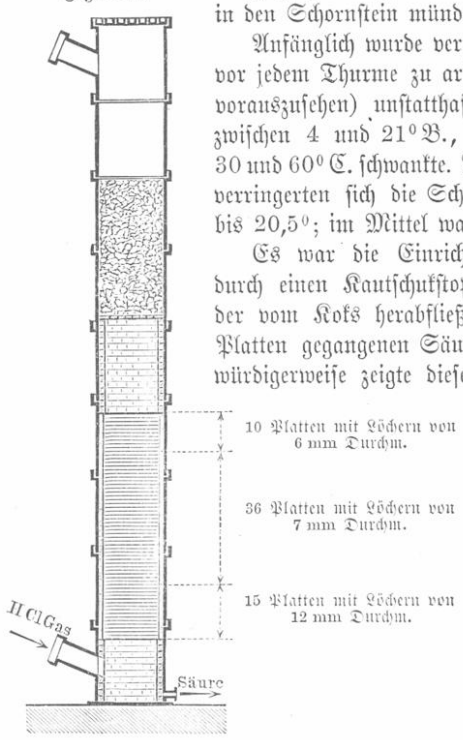
Ein Sulfatofen jener Fabrik zersetzt gewöhnlich in 24 Stunden 4250 kg Steinsalz in zehn Operationen, und ist mit folgender Condensationseinrichtung versehen. Die Pfannengase und Muffelgase gehen getrennt durch je einen 400 mm weiten Rohrstrang von 8 bis 9 m Länge nach je einem leeren Thurme von 3 bis 4 m Höhe und 900 mm Durchmesser, in welchen Thürmen sich etwas, stark schwefelsäurehaltige, „Lecksäure" condensirt; dann in einen anderen Thurm 5 m hoch und 900 mm weit, mit Koksfüllung, um auf Wunsch das Gas mittelst schwacher Salzsäure waschen und kühlen zu können (welche Berieselung jedoch während der Versuchsmonate nicht stattfand), hierauf durch eine leere Thonflasche in je sechs eigentliche Thonvorlagen von 300 Liter Inhalt mit Aufsatzröhren und dann (nach einer Gesammtlänge der Vorkühlung von etwa 40 m) in den „Plattenthurm", bestehend aus neun Cylindern von 900 mm Lichtweite und 1 m Höhe, von denen die drei untersten über dem Bodencylinder 60 Lunge-Rohrmann'sche Siebplatten enthalten; darüber kommt ein leerer Cylinder, dann zwei mit Koks (der auf einem Thonroste liegt) gefüllte Cylinder und endlich zwei leere Cylinder, wie es die Skizze Fig. 297 (a. f. S.) zeigt.

Die dicht auf einander geschliffenen Trägerringe für die Platten sind 50 mm hoch; sie besitzen, wie Fig. 298 zeigt, einen Vorsprung, auf dem die 675 mm

[1]) Deren Besitzer, Herrn Richard Curtius, die Veranlassung zur Anstellung der betreffenden Versuche zu verdanken ist.

im Durchmesser haltenden Platten aufliegen. Die untersten 15 Platten jedes Thurmes haben Löcher von 12 mm, die nächsten 35 solche von 7 mm, die zehn obersten solche von 6 mm Durchmesser. Der Zwischenraum zwischen dem Cylindermantel und den (einen inwendigen, fast gasdichten Cylinder bildenden) Ringen ist mit Kieselsteinen ausgefüllt. Auf dem Deckel des Thurmes befindet sich ein Wasservertheiler; der darunter befindliche Muffenansatz führt zu einer zugleich für die Zugregulirung dienenden Laterne und dann zu einem in den Schornstein mündenden Canal.

Fig. 297.



Anfänglich wurde versucht, ohne die sechs Thonvorlagen vor jedem Thurme zu arbeiten, aber dies erwies sich (wie vorauszusehen) unstatthaft, da die Säure in der Stärke zwischen 4 und 21° B., und in der Temperatur zwischen 30 und 60° C. schwankte. Nach Einschaltung der Thonflaschen verringerten sich die Schwankungen der Stärke auf 19,9 bis 20,5°; im Mittel war sie 20,2° B. bei 15° C.

Es war die Einrichtung getroffen, vermittelst einer durch einen Kautschukstopfen geführten Glasrinne Proben der vom Koks herabfließenden, also noch nicht durch die Platten gegangenen Säure auffangen zu können. Merkwürdigerweise zeigte diese bei dem Pfannenthurme 14 bis 19,6° (im Mittel 16,9°), bei dem Muffelthurme 9 bis 15,5° (im Mittel 12,3° B.). Selbstverständlich konnte nicht eine solche Menge von Säure der Condensation auf den Platten entgangen sein, und ebenso wenig konnten die 2 m hohen Kokssäulen so viel condensirt haben; vielmehr mußte eine große Menge von schon condensirter Säure durch den Zug mechanisch condensirt und ebenso mechanisch durch den Koks zurückgehalten worden sein. Die Temperatur der in die erste Thonvorlage eintretenden Gase war beim Pfannenstrange 15 bis 55, im Mittel 34°, beim Muffelstrange 15 bis 59°, im Mittel 42°, am höchsten immer gegen Ende jeder Operation; beim Eintritt in den Thurm beim Pfannenstrange 14 bis 37° (24°), beim Muffelstrange 16 bis 38° (28°). Die aus der ersten Thonvorlage ablaufende Säure zeigte beim Pfannenstrange 17,9 bis 20,90, im Mittel 19,8° B., beim Muffelstrange 19 bis 21,4°, im Mittel 20,1° B.; zwischen den Thürmen und den ihnen nächsten (sechsten) Vorlagen bei der Pfanne 17,2 bis 20,0°, im Durchschnitt 18,6°, bei der Muffel 16,7 bis 20,0°, im Durchschnitt 18,3° B. Während des Octobers 1893 wurden 281 Chargen à 425 kg

Fig. 298.

Steinsalz = 119425 kg durchgesetzt, welche 218829 kg Salzsäure von 20° B. = 183,2 Proc. des zersetzten Steinsalzes lieferten, also ein mit 100 Bombonnes und zwei Koksthürmen kaum besser (in der That nie! vergl. S. 346, wo die für Plattenthürme angegebene Zahl sich eben auf den vorliegenden Fall bezieht) erreichtes Ausbringen.

Die Temperatur der Austrittsgase betrug 30 bis 40°; sie zeigten beim Pfannenthurme 1,08 bis 5,44, im Mittel 2,84 g, beim Muffelthurme 3,36 bis 16,5, im Mittel 10,3 g Gesammtsäure pro Cubikmeter, berechnet als SO_3, aber dies schließt die aus den Koks abgegebene SO_2 (und noch vorhandene wirkliche SO_3!) ein, welche von den englischen Alkaliinspectoren nicht mit eingerechnet werden; auch entnehmen diese die Gasproben für Gesammtsäure aus dem Hauptkamin, so daß man die hier gegebenen Zahlen mit denen auf S. 328 und 344 mitgetheilten gar nicht vergleichen kann, abgesehen von der Unsicherheit solcher Einzelbestimmungen. In der That erweist das Gesammtausbringen an Salzsäure in mehrmonatlichem Betriebe, daß bei diesem Plattenthurmsysteme unbedingt weniger Säure als bei irgend einem anderen in den Kamin gelangen konnte.

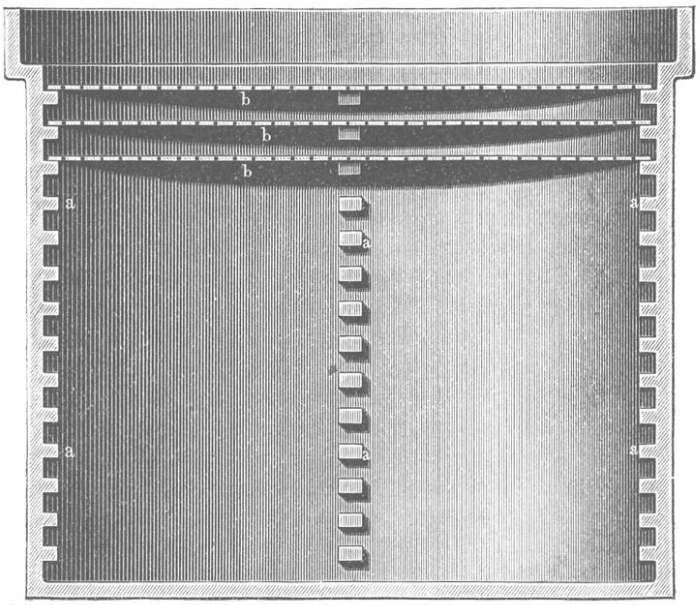
Bei Entfernung der Kokssschicht wurden nur ungenügende Resultate erzielt, nämlich auch nach Verbesserung der Wasservertheilung nur 169,6 Proc. Salzsäure von 19,5° B. (was immer noch besser ist, als viele Fabriken erhalten!); die besten Resultate ergaben sich, wenn man den Zug durch die Laterne so regulirte, daß in der Leitung aus den Thürmen nach dem Schornstein am Anemometer eine Saugung von 6 mm Wassersäule angezeigt wurde. Da nun augenscheinlich die 60 Platten pro Thurm ohne die 2 m Koks noch nicht genügten, so versuchte man zunächst eine Erhöhung um je drei Platten mit 5 mm-Löchern, mußte dies aber aufgeben, weil diese kleinen Löcher zu wenig Zug gaben und das Gas aus den Oefen herausstieß. Auch bei einer Füllung von 15 Platten mit 12 mm-Löchern, 40 mit 7 mm und 9 mit 6 mm-Löchern (also zusammen 64 Platten) betrug die Ausbeute nur 169,3 Proc. Säure von 19,55° B., was man der starken Erwärmung im Thurme zuschrieb. Nun wurde noch mit folgender Zusammenstellung gearbeitet: 15 Platten mit 12 mm-Löchern, 40 mit 7 mm, 5 mit 6 mm, darüber noch 10 mit 7 und 1 mit 6, zusammen 71 Platten pro Thurm, wobei man aber für den Pfannenthurm 17 mm, für den Muffelthurm 12 mm Zughöhe des Wassers im Anemometer nehmen mußte. Die Ausbeute stieg nun auf 177,7 Proc. Salzsäure von 19,7° B. (Pfannenstrang 18,2 bis 19,9°, Muffelstrang 18,8 bis 20,2° B.), wobei direct aus den Thürmen die Säure mit durchschnittlich 17,7° bezw. 14,4° ablief.

Lasche schließt, daß sich die 2 m hohe Kokssäule durch die neu hinzugefügten 11 Platten nicht gut ersetzen lasse, obwohl sie an sich doch weitaus weniger Condensationswerth als diese Platten hat, daß aber der in Fig. 297 abgebildete Thurm (also 60 Platten, wovon jedoch die untersten 15 mit 12 mm-Löchern so gut wie unwirksam waren, mit einem 2 m hohen Koksaufsatze) allen Ansprüchen genügt. Er setzt hinzu, daß jedenfalls auch mit Platten allein ein günstiges Resultat erreicht werden würde, wenn man statt der untersten 15 Platten mit 12 mm-Löchern solche mit 7 oder 6 mm-Löchern anwende, da man im Be-

reiche der ersteren (welche fast gar kein „Fleisch“ haben) gar keine Temperaturerhöhung fand, also hier so gut wie gar keine Condensation stattfand. — Man kann hinzufügen, daß die, schon bei den oben beschriebenen Thürmen so günstigen Resultate jedenfalls noch besser ausfallen werden, wenn man, wie es in neuester Zeit durch ein Zusatzpatent von Lunge und Rohrmann ermöglicht wird, Thürme von weiterem Querschnitt und ohne die inneren Ringe errichtet, welche der Abkühlung sehr im Wege stehen, da bisher nicht nur eine doppelt so dicke Thonschicht, sondern auch eine stationäre Luftschicht zwischen Ringen und Cylindermantel vorhanden ist.

Die Duisburger Versuche haben mit voller Sicherheit erwiesen, daß meine von Hurter so stark angezweifelte Behauptung (vergl. Zeitschr. f. angew. Chem.

Fig. 299.



1893, S. 333), wonach ein Plattenthurm die 10- bis 20fache Condensationswirkung wie der gleiche Rauminhalt eines Koksthurmes besitzt, vollauf berechtigt war. Selbst wenn wir die, in der That ganz unwirksamen untersten 15 Platten mit 12 mm-Löchern voll anrechnen, ist der in den Platten eingenommene Thurmraum nur 0,7 m weit und 3 m hoch, beträgt also pro Thurm 1,03 cbm oder für beide Thürme zusammen 2,06 cbm, d. h. bei der dortigen Wochenproduction von 30 Tonnen rund 0,07 cbm pro Wochentonne. In England ist der Durchschnitt des Condensationsraumes in guten Fabriken (vergl. oben S. 328) etwa 1,5 cbm zu rechnen. Der in Duisburg angewendete Koksraum, der natürlich nicht mehr als sonst wirken kann, beträgt $2 \times 0{,}34 \times 2$ m $= 1{,}36$ cbm, oder pro Wochentonne 0,045 cbm. Ziehen wir dies von obigen 1,5 ab, so bleiben zur Vergleichung mit unseren 0,07 cbm Plattenthurmraum noch immer 1,455 cbm

Koksthurmraum, also in der That über dem Zwanzigfachen. Und dies, obwohl, wie bemerkt, die Duisburger Thürme recht ungenügende Luftkühlung hatten, was in Zukunft fortfallen wird. Letzteres giebt übrigens einen neuen Beleg für meine oben S. 410 geäußerte Anschauung, wonach man äußerst vorsichtig mit der Anwendung mathematischer Deductionen auf technische Processe sein sollte, denn nach Hurter's, auf S. 258 wiedergegebenen Ausführungen würde die Vorkühlung der Gase recht wenig nützen, und müßte fast alles durch einen langen Aufenthalt derselben bei und nach der Condensation im Koksthurme selbst erreicht werden, während doch die vergleichsweise winzigen Duisburger Plattenthürmchen trotz ihrer für die Ausstrahlung der Wärme nach außen so ungünstigen Einrichtung eine bessere Condensation als die mächtigsten Koksthürme ergaben.

Die oben auf den eigentlichen Plattenthurm aufgesetzte Koksschicht von 2 m Höhe ist allerdings sehr nützlich und empfehlenswerth; sie bewirkt bessere Wasser-

Fig. 300.

vertheilung und verhütet das Wegblasen des Speisewassers nach dem Abzugsrohre hin, sowie das mechanische Fortreißen von schon condensirter Säure durch den Zug.

Die neue Construction der für die Plattenthürme bestimmten Cylinder (3. Zusatz zu Lunge und Rohrmann's Deutsch. Pat. Nr. 35126, angemeldet 1894) ist in Fig. 299 gezeigt, und beruht darauf, daß statt der ringförmigen Träger, die ganz fortfallen, an den Cylindern für jede Platte vier kurze Ansätze *aa* angebracht sind, auf denen die Platten aufruhen. Die Platten *bb* sind mit entsprechenden kleinen Einschnitten versehen, um sie in den Cylinder einlassen zu können; auf der gewünschten Höhe angekommen, dreht man sie etwas seitlich, so daß sie nun von den Ansätzen *aa* getragen werden, worauf man, um keine falschen Gascanäle zu bilden, die Einschnitte in der in Fig. 300 gezeigten Weise durch besondere keilförmige Einsatzstücke ausfüllt.

Zu S. 337. Absorption von Salzsäure. Selbstverständlich kann man auch metallisches Eisen, oder andere sich ähnlich verhaltende Metalle in passender Vertheilung zur Absorption der letzten Spuren von Salzsäure aus Gasen anwenden. So wird z. B. bei Gebrüder Schnorf in Uetikon metallisches Zinn angewendet, selbstverständlich unter Verwerthung des sich bildenden Zinnchlorürs.