

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren

Lunge, Georg

Braunschweig, 1894

Fünftes Kapitel. Die Darstellung von Sulfat nach Hargreaves und Robinson

Folgende Analysen von Theilkuhl (aus Knapp II, S. 396) zeigen die freie Säure als saures Sulfat aufgeführt:

	von Rienburg	?	von Lüneburg	von Oker
Na_2SO_4 . . .	96,2	93,3	90,5	65,9
NaHSO_4 . . .	0,5	2,4	8,0	31,8
NaCl	1,5	2,9	0,03	—
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. . .	0,5	0,5	0,3	1,6
Sand	0,5	0,3	0,1	0,2
Wasser	0,8	0,8	1,1	0,4

(Dasjenige von Oker stammt augenscheinlich von der Salpeterzerlegung.)

In der Praxis bestimmt man meist nur das unzersetzte Kochsalz und die „freie Säure“, die man gewöhnlich als SO_3 ausdrückt, die aber natürlich nur als Bisulfat vorhanden ist (vergl. S. 80); bei dem für die Glasfabrikation verkauften Sulfat allerdings auch noch das Eisen, worüber man Cap. 9 vergleiche. Die Ansprüche in ersterer Beziehung haben sich gegen früher sehr gehoben; während man früher mit 1 Proc. NaCl und 2 Proc. SO_3 zufrieden war, wird jetzt in den gut geleiteten Fabriken stets unter 0,5 Proc. NaCl und 1 Proc. SO_3 verlangt und bei gutartigem Salze wird ein Durchschnitt von 0,3 NaCl und 0,8 SO_3 erreicht (vergl. S. 171, 179, 186).

Fünftes Capitel.

Die Darstellung von Sulfat nach Hargreaves und Robinson.

Schon im dritten Capitel (S. 111) ist die Darstellung von Sulfat ohne Dazwischenkunft von Schwefelsäure, durch directe Einwirkung von schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf auf Kochsalz, besprochen worden. Gossage im Jahre 1850, Robb im Jahre 1853, Armbruster und Laist 1855, Rémond 1856, Brooman 1857, Mesdach 1858, Thibierge 1863, haben hierhergehörige Vorschläge patentirt; ja auch das Verfahren von Longmaid (1842), das freilich seinerseits nur eine Auffrischung einer viel älteren Methode ist (S. 111), macht Anwendung von der hier in Frage kommenden Reaction, freilich in einer Weise, die sehr verschieden ist von der, wie es jetzt geschieht. Namentlich ist die, wie es scheint, in dem Brooman'schen Patente von 1857 zuerst ausgesprochene räumliche Trennung der Entwicklung der schwefligen Säure aus Pyrit von ihrer Einwirkung auf das Kochsalz von entscheidender Wichtigkeit gewesen. Aus diesem Grunde ist auch ein Patent von Königs und Henderson (22. Juni 1871), welches zu einer Mischung von Eisenoxyd und Salz zurückkehrt und übrigens gar nichts wesentlich Neues gebracht hat, ohne praktischen Erfolg geblieben.

Keiner der früheren Vorschläge hat jedoch zu irgend welchem Erfolge geführt; auch das eben erwähnte Brooman'sche Patent von 1857 ist nie praktisch aus-

geführt worden; und da die Möglichkeit einer wirklichen Ausbeutung jener Reaction in der That ganz und gar von verschiedenen Nebenumständen, und namentlich auch von der Construction des Apparates abhing, so wird man den beiden Männern, welche gemeinschaftlich das Verfahren zu einem erfolgreichen gemacht haben, das Verdienst von Erfindern nicht absprechen können, um so weniger, als sie nach jahrelangem unablässigen Arbeiten und nach großen Geldopfern zum Ziele gelangten. Allein die Kosten der vielen Patente jener Beiden, Hargreaves und Robinson, repräsentiren ein kleines Vermögen; die meisten ihrer Patente stellen freilich nur Lastversuche dar und sind ganz werthlos. Der eigentliche intellectuelle Erfinder ist James Hargreaves, ein vom Arbeiter herangebildeter Chemiker; Robinson, der Mitbesitzer einer großen Maschinenbauanstalt und Gießerei, hat seine bezüglichen Fachkenntnisse für Construction von Apparaten und das Capital hergegeben.

Hargreaves und Robinson erheben selbstverständlich gar nicht den Anspruch, die Erfinder des Verfahrens gewesen zu sein, wonach man durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kochsalz bei Gegenwart von Luft und Wasserdampf Sulfat erzeugt, sondern beanspruchen nur, dasselbe praktisch ausführbar gemacht zu haben. Das erste ihrer Patente, datirt vom 6. Januar 1870, giebt aber nur eine ungefähre Idee des Verfahrens, während zwei folgende Patente vom 8. Nov. 1870 schon die wesentlichen Züge des jetzt gebräuchlichen Apparates tragen, jedoch mit dem großen Unterschiede, daß das Gas damals in den Cylindern noch von unten nach oben geführt wurde. In ihrem vierten Patente vom 4. Juli 1871 führen sie folgende wichtige Verbesserungen ein: 1. sie lassen die Wase nicht, wie man es früher immer gethan hatte, durch das Kochsalz von unten nach oben strömen, sondern saugen sie umgekehrt von oben nach unten, wodurch eine gleichförmigere Wirkung erzielt wird; 2. statt gemauertter Kammern bedienen sie sich gußeiserner Gefäße; 3. sie combiniren eine ganze Reihe solcher Gefäße mit einander und bringen gußeiserne Canäle für die Wase in der Weise an, daß man die Wase in systematischer Weise auf allmählig weniger verändertes Kochsalz wirken lassen kann; daß also frische Gas Mischung stets mit schon fast fertigem Sulfat, und die fast ausgenutzte Gas Mischung mit frischem Kochsalz in Berührung kommt, nach dem Principe des Gegenstroms, ganz wie bei der methodischen Auslaugung der rohen Soda.

Es läßt sich nicht leugnen, daß sämmtliche hier angeführten Verbesserungen in der That von entscheidendem Gewichte gewesen sind. Die Ursache davon, daß der Proceß, wie auch andere pneumatische Proceße, z. B. das Deacon'sche Chlorverfahren, viel vollkommener arbeitet, wenn die Gase sich von oben nach unten bewegen, ist in einer ausführlichen Arbeit von Hurter (Polyt. Journ. 223, 200) besprochen worden. Er führt zunächst die Erklärung von Hargreaves selbst an, daß nämlich in einem Apparate von großem Querschnitt die Temperatur an einzelnen Stellen oft höher, als an anderen ist; die wärmeren werden dadurch den kälteren gegenüber zum Ranin; wenn nun der Gasstrom nach oben geht, so wird die Geschwindigkeit der Gase an den heißen Stellen noch vergrößert, die chemische Action dadurch beschleunigt, die Temperaturerhöhung dadurch noch größer, und so führt eine anfänglich unbedeutende Unregelmäßigkeit in der Temperaturvertheilung schließlich zu bedeutenden Verschiedenheiten. Dagegen bei

abwärts geführtem Gasstrome geht an den heißen Stellen gerade weniger Gas durch als an den kälteren, weil die Geschwindigkeit abwärts um eine der Temperaturverschiedenheit entsprechende Größe verringert wird; anstatt daß die chemische Activität vergrößert wird, wird sie daher beruhigt, und der Apparat erhält die Tendenz, vorhandene Temperaturdifferenzen auszugleichen. Hurter hat nun die Lücken dieser Erklärung, welche sich höchstens auf Temperaturen unter 300° beziehen kann, an der Hand von mathematischen Entwicklungen ausgefüllt. Wenn die Temperaturen über 300° liegen (wie es im Hargreaves'schen Apparate der Fall ist), so wird nach ihm überall, also auch beim Aufwärtsleiten der Gase, an den heißeren Stellen weniger Gas durchgehen als an den kälteren, und man kann also bei jener Temperatur auch beim Aufwärtsleiten der Gase dieselbe Sicherheit erlangen, wie beim Abwärtsleiten, aber nur, wenn die Geschwindigkeit der Gase gleich derjenigen ist, welche durch Temperaturdifferenz allein erzeugt worden wäre; gerade diese Bedingung ist freilich sehr schwer in der Praxis einzuhalten, und speciell beim Hargreaves'schen sowohl als bei dem Deacon'schen Apparate nicht vorhanden; es bestätigt sich also schließlich doch vollkommen, daß es immer sicherer ist, die Gase abwärts zu leiten, statt aufwärts, wenn nämlich bei den betreffenden Reactionen Wärme entbunden wird. Freilich ist damit noch nicht jede Veranlassung zu Störungen gehoben, und die pneumatischen Proceße sind deshalb immer Unregelmäßigkeiten ausgesetzt; denn bei großem Querschnitt der Apparate ist eine ganz gleichmäßige Vertheilung der Gase über den ganzen Raum äußerst schwierig, und nur dann selbst annähernd zu erreichen, wenn der Widerstand verhältnißmäßig groß ist. Die Hauptursache des unregelmäßigen Verlaufes pneumatischer Proceße bleiben immer die in großen Apparaten kaum zu vermeidenden Temperaturunterschiede, und das Bestreben der Techniker muß daher darauf gerichtet sein, solche Apparate möglichst gleichmäßig zu füllen und ebenso gleichmäßig zu erwärmen. Letzteres erzielt man am besten, wenn man die eben besprochenen Grundsätze auf die Heizung selbst anwendet, also die Feuergase oben in den Apparat einführt und von unten abziehen läßt.

Eine gleichmäßige Erwärmung des ganzen Apparates war eben bei der früheren Einrichtung, bei gemauerten Kammern, vollständig unmöglich, da die Heizung von außen geschehen muß und, um durch Ziegelwände hindurchzudringen, zu stark sein muß, als daß sie gleichförmig genug gehalten werden könnte. Daher ist die Einführung von gußeisernen Gefäßen (andere Metallgefäße sind zu leicht zerstörbar) ein höchst wichtiger Fortschritt. Das Patent von Hunt (8. Sept. 1873), welcher die eisernen Kammern wieder durch gemauerte und möglichst gasdicht gemachte ersetzen will, war daher ein Rückschritt und ist auch ohne allen Erfolg geblieben. Ein neueres Patent desselben (vom 2. Sept. 1874) will die Kammern direct über den Pyritbrennern aufstellen, um möglichst wenig Hitze zu verlieren; aber die Schwierigkeiten der Construction und der Beschickung werden dadurch außerordentlich erhöht, und gerade eine gleichmäßige Erhitzung kaum ermöglicht. Auch dieses Patent ist nirgends ausgeführt worden. Ebenso wenig ist dies der Fall mit einer von Hargreaves und Robinson selbst (am 4. Februar 1874) patentirten Construction, wobei ein eisenblechener Mantel zwischen zwei Ziegelschichten angewendet werden sollte.

Von dem entscheidendsten Gewicht ist natürlich die dritte als Neuheit in dem ersten Patent von Hargreaves und Robinson ausgesprochene Einrichtung, nämlich die systematische Ausnutzung der Pyrit-Röstgase, so daß dieselben den Apparat mindestens ebenso frei von schwefliger Säure verlassen, als die aus den Schwefelsäurekammern ausströmenden Gase. Die unten folgende Beschreibung wird dies klarer machen. Abgesehen von mehreren Patenten für Nebensachen, enthält dasjenige vom 16. October 1872 die genaueste Beschreibung und Zeichnung des Hargreaves'schen Apparates, die mit Ausnahme der Vorbereitung des Salzes alle wesentlichen Theile des heutigen Apparates wiedergibt, aber allerdings in vielen Einzelheiten von den Erfindern immer weiter verbessert worden ist.

Im Folgenden ist außer den Patentbeschreibungen, der sonstigen Literatur und meinen eigenen Beobachtungen in den Fabriken zu Widnes und South-Shields, namentlich auch ein sehr eingehender und werthvoller Aufsatz von John Morrison benutzt¹⁾, der bei der Errichtung der größten Hargreaves-Werke stark theilhaftig war. Herrn Morrison verdanke ich ferner die persönliche Mittheilung einer Reihe von Zeichnungen und genauer, im Sommer 1892 aufgezeichneter, also bis auf die neueste Zeit reichender Beobachtungen, die den jetzigen Stand des Verfahrens verdeutlichen.

Allgemeine Principien.

Wenn Schwefeldioxyd bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff (in Form von atmosphärischer Luft) und Feuchtigkeit bei einer gewissen Temperatur mit Kochsalz zusammentrifft, so tritt folgende Reaction ein:



Es wird also das Chlornatrium in Natriumsulfat umgewandelt und sämtliche Salzsäure in Freiheit gesetzt. Allerdings beansprucht diese Umwandlung, um vollständig zu sein, eine sehr lange dauernde Einwirkung und einen sehr großen Ueberschuß der gas- und dampfförmigen Reagentien, so daß dem als Gas entweichenden Chlorwasserstoff eine sehr große Menge Schwefeldioxyd u. s. w. beigemischt ist. Indem man jedoch diese Gase erst auf theilweise schon in Sulfat umgewandeltes Salz und später, wenn sie nur noch sehr wenig Schwefeldioxyd enthalten, auf ganz frisches Kochsalz wirken läßt, kann man die Umwandlung auch nach dieser Richtung hin zu einer ganz vollständigen machen, d. h. das Schwefeldioxyd in den Gasen bis auf einen kleinen Rest gegen Chlorwasserstoff umtauschen, während der größere Theil des Sauerstoffs und Wasserdampfes durch die Umwandlungsreaction aufgezehrt wird. Man erhält also an einem Ende des Apparates Sulfat, mit geringen Mengen von „freier Säure“, d. h. Bisulfat, und unverändertem Kochsalz; am anderen Ende entweicht ein Gasgemenge von Chlorwasserstoff mit etwas Sauerstoff und Wasserdampf und viel Stickstoff, aus dem wie gewöhnlich durch Koksstürme u. s. w. der Chlorwasserstoff, zu flüssiger

¹⁾ Transactions of the Newcastle-on-Tyne Chemical Society, 24. March 1881, p. 65. Im Buchhandel nicht zu haben.

Salzsäure condensirt, so gut wie vollständig herausgenommen wird. Die Reaction wird in einer Batterie von Cylindern vorgenommen, die in systematischer Weise zusammenarbeiten, und von denen jeder der Reihe nach zum Anfangs-, Mittel- und Endgliede der Arbeit, nach dem Principe des Gegenstromes, wird, wie es die unten folgende Beschreibung deutlich machen wird.

Die hierbei in Wirkung tretenden Stoffe sind also folgende. Das Kochsalz wird, wie wir sehen werden, theils als Siedesalz, theils als Steinsalz angewendet, stets aber in solche Form gebracht, daß es für die Gase durchdringbar bleibt und bis in das Innerste in Sulfat umgewandelt werden kann. Als Quelle des Schwefeldioxyds dient gewöhnliches Riesofengas; selbstverständlich könnte auch das Verbrennungsröstgas von Hochschwefel oder Blenderöstgas und dergleichen dazu dienen. In allen Fällen enthalten diese Gase, wie im ersten Bande näher gezeigt ist, eine Menge freien Sauerstoffes, der nicht allein das zur Umwandlung von SO_2 in SO_3 erforderliche Molekül O hergiebt, sondern auch noch einen erheblichen Ueberschuß davon läßt, wie er in der That zur Vollendung der Reaction erforderlich ist. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die passendste Zusammensetzung des Gases im vorliegenden Falle genau dieselbe wie für die Schwefelsäurefabrikation ist, also daß sie im Minimum 6 Proc., besser aber 8 Proc. SO_2 enthalten sollen. Selbstverständlich ist auch hier der in den Röstgasen auftretende Gehalt von SO_3 nur als nützlich zu erachten. Auch die zur Abrüstung des Pyrits dienenden Defen gleichen im Principe durchaus denjenigen der Schwefelsäurefabriken; doch sind sie mit besonderer Rücksicht auf möglichstes Zusammenhalten der Wärme construirt, wie wir sehen werden.

Einem erheblichen Unterschiede gegenüber dem alten Verfahren begegnen wir in der Art, wie der Wasserdampf in die Reaction eingeführt wird. Erstens wird dieser nicht, wie in den Bleikammern, an einer von den Pyritöfen entfernten Stelle, sondern sofort hinter, wenn nicht in den Defen selbst, in das Röstgas eingeführt. Man hat sogar versucht, ihn unter dem Rost der Riesöfen einzuführen, ist jedoch hiervon wieder abgegangen, weil die Verbrennung des Rieses nicht gut von Statten ging, und bringt die Dampfstrahlen in dem Röstgas-Rohre, oder noch besser in den Defen oberhalb der brennenden Rieseschicht an. Als Quelle des Dampfes dient der Abdampf der den Saugapparat für die Gase treibenden Maschine. Der Dampf wird stets in etwas überhitztem Zustande angewendet, wozu man eine sonst verlorene Wärme, allenfalls eine eigene Feuerung, nicht aber die, im Gegentheil möglichst zu conservirende, Hitze der Röstgase selbst anwenden soll. Die Menge des Dampfes ist viel geringer, als bei der Schwefelsäurefabrikation und wird so regulirt, daß das Austrittsgas ungefähr noch 20 Grains H_2O pro Cubikfuß = 46 mg auf den Liter des Austrittsgases enthält. Statt der für 1000 kg Sulfat theoretisch nothwendigen 127 kg Wasser verbraucht man praktisch 200 kg.

Da eine Berechnung der Zusammensetzung der Hargreaves-Gase bisher fehlte, so habe ich eine solche angestellt, auf der Basis, daß die Pyritöfen ein Röstgas von 8 Vol.-Proc. SO_2 , 10 Proc. O und 82 Proc. N ausgeben, wobei auf die Bildung von etwas SO_3 allerdings keine Rücksicht genommen ist (ebenso wenig wie bei allen ähnlichen Berechnungen von Röstgasen, Bd. I. S. 274, 282, 287).

Zunächst wird zu berücksichtigen sein, daß pro 1000 kg Sulfat 200 kg Wasser eingeführt werden, und wir berechnen dann aus dem Sulfate die SO_2 und aus dieser nach der zuerst angenommenen Zusammensetzung des Kofigases auch O und N wie folgt:

1000 kg Na_2SO_4 entsprechen im Eintrittsgase:

		Vol.-Proc.
450,7 kg	$\text{SO}_2 = 157,4$ cbm bei 0° u. 760 mm	$= 205$ g pro cbm $= 7,13$
280,3 "	O = 196,0 " " " " "	$= 127$ " " " $= 8,87$
2017,0 "	N = 1607,2 " " " " "	$= 917$ " " " $= 72,75$
200,0 "	$\text{H}_2\text{O} = 248,6$ " " " " "	$= 90$ " " " $= 11,25$
		(hypothetisch)
2948,0 kg	2209,2 cbm	100,00

Im Austrittsgase wird die SO_2 durch 2 HCl ersetzt (wobei wir die sehr geringe übrig bleibende Menge SO_2 vernachlässigen); auch verschwindet eine äquivalente Menge O und H_2O , und wir haben dann für 1000 kg Na_2SO_4 :

		Vol.-Proc.
514,1 kg	HCl = 315,3 cbm bei 0° u. 760 mm	$= 241$ g pro cbm $= 14,78$
167,6 "	O = 117,2 " " " " "	$= 79$ " " " $= 5,50$
2017,0 "	N = 1607,2 " " " " "	$= 947$ " " " $= 75,45$
73,2 "	$\text{H}_2\text{O} = 91,0$ " " " " "	$= 34$ " " " $= 4,27$
		(hypothetisch)
2771,9 kg	2130,7 cbm	100,00

Bei der Temperatur von ca. 540° , die vor dem ersten Cylinder herrscht, werden die für 0° berechneten Gas Mengen etwa das dreifache Volum einnehmen. Das Austrittsgas wird in der Regel nicht so heiß sein. Bei einer Erzeugung von 30 Tonnen in 24 Stunden werden also in dieser Zeit etwa 192 000 cbm, oder pro Secunde etwa 2,2 cbm heiße Gase durch den Apparat strömen.

Wir müssen übrigens die eben berechneten Zusammensetzungen von Ein- und Austrittsgasen nur als für sehr regelmäßig und günstig geführte Arbeit geltend ansehen; im Durchschnitt der wirklichen Arbeit werden die Gase sicher etwas ärmer, und ihr Volum wird entsprechend größer, als hier berechnet, ausfallen.

Morrison (vergl. S. 206) giebt als mittleren Gehalt der Eintrittsgase aus der Praxis:

60 bis 70 Grains	SO_2 pro Cubiffuß	= 138 bis 161 g pro cbm,
2 " 8 "	SO_3 " " "	= 4,6 " 18,4 " " "
20 " 25 "	H_2O " " "	= 46 " 57,5 " " "

Verglichen mit meiner oben gegebenen Berechnung und in Anbetracht, daß die letztere die SO_3 vernachlässigt, ist die Uebereinstimmung genügend und zeigt eben, daß in der Praxis nicht immer die günstigsten Bedingungen eingehalten werden können. Nur die Wassermenge ist in Morrison's Analysen sicher zu gering angenommen, da schon die Theorie etwa so viel fordert, wie er angiebt, und man

dennach nicht weiß, woher der Ueberschuß von Wasser im Austrittsgase kommt, dessen Gehalt Morrison wie folgt angiebt:

60 bis 80	Grains HCl	pro Cubiffuß	=	138	bis 184	g pro cbm,
1 "	1 $\frac{1}{2}$ "	SO ₂ "	"	=	2,3 "	3,5 " " "
	0,1 "	SO ₃ "	"	=		0,23 " " "
12 "	16 "	H ₂ O "	"	=	27,5 "	37 " " "

Hier stimmt der Wassergehalt recht gut mit meiner Berechnung; der Gehalt an HCl bleibt erheblich zurück, was man jedenfalls auf Einfangen von Luft und Feuergasen durch die Fugen des Apparates schieben muß. Die Menge der schwefeligen Säure und Schwefelsäure, verglichen mit derjenigen der Salzsäure, läßt auf einen Verlust von 2 bis 2 $\frac{1}{4}$ Proc. des Gesamtschwefels in dieser Form schließen, was man als ein recht gutes Resultat bezeichnen muß.

Ein höchst wichtiger Factor ist die Temperatur. Die Reaction beginnt etwa bei 400°, ist aber dann nicht sehr intensiv; man hält die mit frischem Salz beschickten Cylinder, in denen der letzte Rest der SO₂ absorbiert werden soll, auf dieser Höhe, was theils durch die Hitze der dort ankommenden Gase, theils durch äußere Feuerung geschieht. Am anderen Ende der Reihe, da wo das Sulfat fast fertig ist, muß die Temperatur erheblich höher sein, nämlich so, daß das aus dem SO₃ der Röstgase entstehende Bisulfat möglichst vollständig zersetzt wird, das heißt jedenfalls etwas über 500°, bei Stein Salz mindestens auf 540°. Man kann jedoch auch ohne Schaden erheblich über diesen Punkt hinausgehen, wenn es nur nicht bis zum Schmelzen des Salzes kommt. Hiernach wäre (nach den früheren Annahmen) 772°, als Schmelzpunkt des Chlornatriums, oder sogar 860°, als Schmelzpunkt des Natriumsulfats, die theoretische Grenze; es liegt jedoch auf der Hand, daß man sich sicherheitshalber von dieser Grenze immer ziemlich weit entfernt halten muß¹⁾.

Die Beobachtung der Temperatur geschieht entweder nur nach dem Augenschein, wobei die neuerdings im Mittelpunkte der Cylinder angebrachte hohle Säule (S. 222) sehr nützlich ist, oder mit Hilfe von Pyrometern. Man hat diese in verschiedenen Fabriken, wo sie früher angewendet wurden, als unzuverlässig und geradezu irreführend, wieder aufgegeben; aber da man neuerdings sehr gute Pyrometer, z. B. diejenigen von Le Châtelier und von Wiborgh, besitzt, so sollte ihrer, gewiß den Betrieb erheblich erleichternden, Einführung nichts mehr im Wege stehen. Am nöthigsten ist diese Beobachtung in dem ersten Cylinder, wo das ganz heiße Röstgas (von etwa 540°) das großentheils fertige Sulfat trifft, wo also eine heftige Reaction mit dem noch übrigen Kochsalz und dadurch ein Schmelzen am ehesten eintritt. Hier ist bisweilen eine Abkühlung im Inneren nothwendig (s. u.).

Die Reaction des Hargreaves-Processes ist eine stark exothermische, d. h. es wird bei ihr sehr viel Wärme in Freiheit gesetzt, so daß der Theorie nach, wenn einmal die Substanzen auf die nöthige Temperatur erhitzt sind, nicht nur eine äußere

¹⁾ Nach den früher angeführten Bestimmungen von B. Meyer und Riddle (S. 3 u. 19) schmilzt NaCl bei 851°, Na₂SO₄ bei 899°.

Da das entstehende Natriumsulfat eine spezifische Molekularwärme von 36,1 hat, so würde seine Temperatur theoretisch auf $\frac{143\ 600}{36,1}$ oder beinahe auf 4000° steigen, abzüglich zunächst der in den Austrittsgasen und dem entleerten Sulfat fortgehenden Wärme und eines kleinen in obiger Rechnung vernachlässigten Betrages (wir kennen nur die Bildungswärme von $\text{FeS} = 23,8$ und haben diese für FeS_2 eingesetzt, das nach Berthelot etwa um 5 W.-E. mehr beanspruchen wird), und vor allem natürlich auch der von dem Apparate ausgestrahlten Wärme.

Die durch die Producte entfernte Wärme läßt sich berechnen. Für die Austrittsgase legen wir die oben S. 208 berechnete Zusammensetzung zu Grunde. Auf 1000 g Na_2SO_4 gehen fort:

	Specif. Wärme	Product in kleinen W.-E.
514 g HCl	0,1845	100,5
167 „ O	0,2175	36,3
2017 „ N	0,2317	467,3
73 „ H_2O	0,4805	35,0
		<u>639,1</u>

Bei einer Temperatur dieser Gase von 540° würden $639,1 \times 540 = 345\ 114$ kleine Calorien für 1000 g Na_2SO_4 oder 49 004 kleine = 49,0 große Wärme-Einheiten für das Grammolekel (142 g) Na_2SO_4 fortgehen.

Die Temperatur des ausgezogenen Natriumsulfats können wir als im Mittel = 650° annehmen; die spezifische Wärme desselben wird von Berthelot = $\frac{36,1}{142} = 0,254$ gesetzt; mithin finden wir für 142 g: $\frac{142 \times 650 \times 0,254}{1000} =$

23,44 große Wärme-Einheiten, die für die Temperaturerhöhung des Natriumsulfats erforderlich sind.

Addiren wir nun 5 + 49 + 23,4, so kommen wir auf 77,4 W.-E., wodurch sich die oben herausgerechnete positive Wärmetönung auf 66,2 W.-E. reducirt. Dividiren wir diese Zahl $\times 1000$ wieder mit 36,1, als der spezifischen Molekularwärme des Sulfats, so kommen wir auf eine Temperaturerhöhung von 1834°, die uns ein Maß für den Ausstrahlungsverlust giebt, den das System erleiden darf, ohne daß man Wärme von außen künstlich zuzuführen braucht. Es ist uns nun verständlich, daß eine solche äußere Zufuhr allerdings im Anfange des Processes unbedingt nöthig ist, um überhaupt auf die Reactionstemperatur zu kommen, daß aber späterhin bei recht vollkommenen Wärmeschutzeinrichtungen nicht nur jede weitere Erwärmung von außen unterbrochen werden kann, sondern sogar künstliche Abkühlung der Masse nothwendig werden kann, um ihr Schmelzen zu verhüten.

Beschreibung des Verfahrens. Ausgangsmaterial.

Es ist keineswegs gleichgültig, welcher Herkunft das im Hargreaves-Verfahren verwendete Salz ist, nicht nur in chemischer, sondern auch in mecha-

nischer Beziehung. In mechanischer Beziehung ist das in den Salzpflanzen beim Siedepunkt erhaltene, feinkörnige Salz, wie es z. B. bei Pohl's Verfahren (vergl. meine Beschreibung im Polyt. Journ. 219, 245) erhalten wird, das beste, während das gewöhnliche grobkörnige Sogg-Salz viel lockerere Kuchen giebt und das Steinsalz beim Mahlen zuerst sehr unregelmäßig herauskommt, aber doch ganz fein gemahlen werden kann. Da feinkörnigeres Salz festere Kuchen giebt, die in den Cylindern wenig Grus und Staub geben, so geht die Umwandlung in den Cylindern viel regelmäßiger und schneller als bei grobkörnigem Salz vor sich. Letzteres könnte überraschen, da das grobkörnige Salz ja weit poröser ist und sich in der Sulfatpfanne ungleich leichter und schneller als das feinkörnige in Schwefelsäure auflöst (vergl. S. 127 u. 172). Man muß aber bedenken, daß heute eine fast vollständige Umwandlung in Na_2SO_4 verlangt wird, und dieser widerstehen die von dem Kuchen der porösen Salze abbröckelnden und sich an einigen Orten ansammelnden Staubtheilchen so lange, daß dadurch die Beendigung des Umwandlungsprocesses sehr lange hinausgeschoben wird. Könnte man Sulfat von 90 Proc. Na_2SO_4 brauchen, so wäre jedenfalls das Verhältniß ein umgekehrtes; so aber geht es thatsächlich bei Steinsalz, wenn dieses fein gemahlen ist, viel schneller als bei Siedesalz. Bei dem ersteren kommen bisweilen noch chemische Gründe hinzu. Das (im englischen Steinsalze meist vorhandene) Eisenoxyd wirkt augenscheinlich als Sauerstoffüberträger; nach einem neueren Patente (vergl. weiter unten) soll ja geradezu Eisenoxyd noch künstlich hinzugefügt werden, wo es auf einen größeren Eisengehalt des Sulfats nicht ankommt. Wenn behauptet wird, daß auch das Calciumsulfat, der Thon u. s. w., im Steinsalz auf die Umwandlung befördernd einwirken, so muß man hierzu freilich ein großes Fragezeichen setzen.

Jedenfalls hat es sich in England als das günstigste Verhältniß herausgestellt, dem dort sonst allgemein verwendeten Siedesalz („common salt“) eine gewisse Menge fein gemahlene Steinsalz zuzusetzen, am besten im Verhältniß von 70 oder 75 des ersteren zu 25 oder 30 des letzteren, wobei man auf ein Maximum von 0,5 Proc. NaCl im Sulfat kommen kann. Für die Glasfabriken freilich wäre dieses Sulfat zu eisenhaltig (vergl. oben), und man muß sich deshalb für dieses, allerdings theurer bezahlte Sulfat, auf die Verwendung von Siedesalz beschränken, wobei die Cylinder erheblich weniger fassen und doch um ein Drittel mehr Zeit zur Umwandlung brauchen (s. u.).

Morrison warnt entschieden davor, in einer Batterie, die wesentlich mit dem oben erwähnten Gemenge von Siedesalz und Steinsalz arbeitet, gelegentlich einen oder zwei Cylinder mit Siedesalz allein zu beschicken, oder umgekehrt. Da die Umwandlungszeit für beide Qualitäten eine sehr verschiedene ist, so wird es vorkommen, daß zwei oder mehr Cylinder auf einmal fertig werden, und während diese ausgeräumt und gefüllt werden (was pro Cylinder etwa drei Tage dauert), werden die übrigen so viel mehr beansprucht, daß ihr Inhalt leicht zum Schmelzen kommt, woraus sich sehr ernstliche Störungen des Betriebes ergeben.

In der Praxis verwendet man das billigste erhältliche Siedesalz, wie Abfall von dem Zurichten der Salzblöcke (Ziegel), Schmutzsatz u. s. w.

Vorbereitung des Kochsalzes. Eine der Hauptschwierigkeiten des Hargreaves'schen Verfahrens war von Anfang an diejenige, dem Kochsalze einen

hinreichenden Grad von Porosität zu geben, um es für die Gase vollkommen durchdringlich zu machen, und um zugleich die großen Kammern in solcher Art zu füllen, daß die Gase möglichst gleichmäßig hindurchstreichen müssen. Das Salz kann von vornherein nicht als Pulver angewendet werden, weil das Gas dann gar nicht hindurchbringen könnte, namentlich nachdem sich eine Kruste von Sulfat gebildet hat; man muß es also in Form von Klumpen bringen. Diese Klumpen müssen hinreichend consistent sein, um den Druck der darauf liegenden Masse zu ertragen, und doch wieder so porös, daß das Gas in ihren innersten Kern eindringen und sie ganz in Sulfat umwandeln kann. Die Lösung dieser Aufgabe gelang erst nach längerer Zeit, und die Verbreitung des Hargreaves'schen Verfahrens ist namentlich auch hierdurch sehr verlangsamt worden. Hargreaves selbst schlug vor, und in der Praxis geschah dies auch früher allgemein, das Salz anzufeuchten und auf eisernen Platten, welche am besten durch Abhitze geheizt werden, sehr langsam austrocknen zu lassen, wobei sich Klumpen bilden, welche durch eine Brechmaschine mit cannelirten Walzen passend zerkleinert werden. Da das auf diese Weise getrocknete Salz mit ungemein großer Festigkeit an den eisernen Platten oder auch an jedem anderen dazu versuchten Materiale festhängt, so mußte man sich dadurch helfen, daß man zunächst auf die Platten eine 50 bis 75 mm dicke Schicht von feinem, trockenem Salze brachte und ebnete, und darauf eine Schicht von 100 bis 125 mm Dicke angefeuchtetes Salz ausbreitete, welches mit der Schaufel durch Furchen in Kuchen von ungefähr 200 bis 300 mm im Quadrat getheilt wurde, um das Entweichen des Dampfes zu befördern und das Salz leichter entfernen zu können. Das Salz muß in den Umsetzungs-cylindern unbedingt ganz trocken angewendet werden; sonst verläuft der Proceß ganz unregelmäßig, weil etwa vorhandene Feuchtigkeit stellenweise verdunstet, sich an kälteren Stellen der Cylinder condensirt, das Salz ausflößt und dichte, für das Gas undurchdringliche Klumpen bildet.

Beim Trocknen nach diesem Verfahren erhielt man harte, flache Kuchen und suchte diese möglichst in Stücke von etwa 38 mm Durchmesser zu zerbrechen. Dabei gab es aber viel Abfall von Grus und Staub, welcher dem Anfeuchtungs- und Trockenproceß wieder unterworfen werden mußte, was viel Arbeitslohn, bezw. selbst Brennmaterial kostete, und die erhaltenen Stücke waren doch lange nicht so gleichmäßig, wie es für eine ganz regelmäßige Füllung der Cylinder erwünscht ist. Ueberhaupt kostete das Trocknen sehr viel Raum und Arbeitslohn und selbst Brennmaterial, da man mit Abhitze dafür nicht auskam. Es wurden daher mehrfach Vorschläge gemacht, um diesen Uebelstand zu vermeiden. So patentirte z. B. Hunt (10. Juni 1874) die Anwendung des Kochsalzes in Form von regelmäßigen Blöcken, welche in kurzen Entfernungen mit Löchern durchbohrt sind; die Löcher sollten ein besseres Eindringen der Gase in das Innere der Klumpen, und zugleich besseren Zug bewirken, und dadurch die Hälfte der Zeretzungszeit ersparen. Ein ähnliches Patent ist das von Brock vom 23. April 1875, das jedoch bald wieder aufgegeben wurde. Auch Milburn und Jackson patentirten am 26. Mai 1875 einen ungemein complicirten Formungsapparat für das Salz. Statt das Salz überhaupt in Blöcke zu formen, wollte Mac Dougall (Patent vom 4. Sept. 1874) es in losem Zustande anwenden, aber während des

Durchganges der Gase fortwährend in Bewegung erhalten, wozu sich der von ihm für Röftung von Pyrit erfundene Apparat (s. Bd. I, S. 239) anwenden ließe.

Dem richtigen Wege näherte sich das Verfahren von J. C. Stevenson (Patent vom 8. Mai 1875), wonach das angefeuchtete Salz direct mit einer Maschine in Stücke von etwa der Größe und Gestalt eines Hühneriees geformt und dann in einem Trockenofen getrocknet wurde, welcher direct von den Schiffszwieback-Bäckereien entlehnt war. Er bestand nämlich aus einer langen Röhre, durch welche eine endlose Plattenkette langsam durchgeht; die geformten feuchten Stücke werden an einem Ende aufgegeben und kommen am anderen Ende trocken heraus; die Feuergase können direct durch die Röhre streichen und ihre Hitze an die Mischung abgeben. Dabei sollten Handarbeit und Brennmaterial erspart, die Bildung von Grus und Staub vermieden, und alle Stücke von ganz gleicher Größe und Gestalt erhalten werden. Es zeigte sich jedoch, daß die so geformten Stücke in Folge des starken zur Formung nothwendigen Druckes zu wenig porös waren; außen bildete sich eine harte Kruste von Sulfat, welche einen vollständig unveränderten Kern von Kochsalz umschloß und die Einwirkung der Gase auf denselben ungemein verlangsamte. Es war zwar möglich, die Umwandlung in Sulfat vollständig zu erreichen, aber nur in unverhältnißmäßig langer, praktisch undurchführbarer Zeit (nämlich etwa 50 Tage), während die gewöhnliche Umwandlungszeit 14 bis 20 Tage beträgt. Eine andere Maschine, um das Salz in Kugeln zu formen, beschreibt Hawksby (Engl. Pat. 3789, 1880). Die Kugel-Form mußte überhaupt als nicht tauglich endgültig aufgegeben werden, obwohl sie für die gleichmäßige Füllung der Cylinder rationeller als die der flachen Kuchen (s. u.) erscheint.

Schließlich wurde der Trocknungsproceß von Hargreaves und Robinson auf anderem Wege, mit Anwendung der von Stevenson zuerst vorgeschlagenen continuirlichen Arbeitsweise und directen Feuerung, in erfolgreicher Weise durchgeführt. Das feuchte Salz wird aus einem Fülltrichter continuirlich auf eine in Form einer endlosen Kette verbundene Reihe von Eisenplatten gestürzt, die durch einen Ofen von 1,5 m Breite und 12 bis 40 m Länge hindurchgehen; die Heizung erfolgt durch das Innere des Ofens bestreichende Feuergase. Ehe die Plattenkette in den Rohrofen eintritt, wird das Salz darauf mit Schaufeln oder auf mechanischem Wege durch eine Walze zc. festgedrückt und in einen flachen Kuchen verwandelt. Ein großer Vortheil ist hierbei, daß die Trocknung von oben nach unten stattfindet; es bildet sich sofort eine harte Kruste, und das früher so lästige Anbacken des Salzes an die Platten findet lange nicht in dem Grade wie bei Unterfeuerung statt. An dem anderen Ende des Ofens, wo die Plattenkette mit dem jetzt getrockneten Salze austritt, wird der Kuchen mit der Hand in Stücke zerbrochen, oder ebenfalls durch mechanische Vorrichtungen zertheilt. Besser wird das Salz (nach einem Patent von Hargreaves vom 28. Februar 1877) durch den Abdampf der Maschine angefeuchtet und während seines Ueberganges von dem Beschickungstrichter zu der Plattenkette durch eine Anzahl von mechanischen Schlägern in Nachahmung der mit Handschaufeln betriebenen Arbeitsart festgeschlagen, indem die Schläger durch Heblinge an einer rotirenden Welle abwechselnd aufgehoben und heruntergelassen werden.

In vollkommenster Weise wurde der Trochnungsproceß u. a. bei Sullivan u. Co. zu Widnes durchgeföhrt, wobei die genannten Patente von Stevenson und von Hargreaves die Grundlage gaben. Hier ist ein Ofen von 1,5 m Breite und 41 m Länge vorhanden, der von der Fabriksohle aus ansteigt, so daß das obere Ende sich über dem Niveau der Cylinderdeckel befindet. Das Salz wird am unteren Ende durch ein Paternosterwerk in einen Fülltrichter geschafft und in diesem durch den Abdampf der kleinen Maschine angefeuchtet, die den ganzen Trockenapparat treibt; vorher passiert es noch Walzen, um größere Klumpen zu zerquetschen. Neuerdings hat man übrigens das Anfeuchten durch Dampf ganz fortgelassen, da das Salz ohnehin fast immer feucht genug ist und eventuell durch ein wenig Wasseraussprizen noch feuchter gemacht werden kann. Es fällt dann auf eine endlose Kette von Eisenplatten, von der Breite des Ofens (1,5 m); jedes einzelne Glied hat 30 cm Länge; die Kette geht durch die ganze Länge des Ofens durch und kehrt von oben wieder nach dem unteren Ende zurück. Hier wird das Salz zunächst durch die oben beschriebene Maschine festgeschlagen und in eine Schicht von 25 bis 30 mm Dicke verwandelt. Unmittelbar nachher aber wird diese Schicht, während sie sich auf der Plattenkette fortbewegt, durch continuirlich rotirende Kreismesser der Länge nach aufgeschlitt und durch periodisch niedergehende Querschneidmesser, ganz analog den bei der Papierfabrikation üblichen Apparaten, nur natürlich in viel einfacherer Ausführung, in kleine quadratische Kuchen von etwa 6 cm Seite zertheilt. Diese gehen nun auf der Plattenkette in das Innere des Ofens ein und werden langsam durch denselben hindurch geföhrt, um an seinem oberen Ende auszutreten; zu diesem Zwecke wird die Plattenkette an dem oberen Ende durch ein Zahnrad in continuirliche Bewegung gesetzt. Sobald die Salzkuchen aus dem oberen Ende heraustraten, fallen sie, indem die betreffende Platte sich nach unten wendet, herunter, wobei man mit einer dahinter geschobenen Schaufel nachhilft. Bei der rückkehrenden Bewegung nehmen die Platten, welche in Zapfen hängen, von selbst eine senkrechte Stellung ein, was den Feuergasen den Durchtritt gestattet. Durch passende Mittel sucht man einer zu starken Adhäsion der Kuchen an den Platten entgegenzuwirken; hierzu benutzte Hargreaves früher fortwährend aufgestreutes trockenes Salz; aber man nahm später Theer und andere Mittel der Art. Die Kuchen, von $6 \times 6 \times 3$ cm, fallen auf einen Kof, so daß die sehr unbedeutende Menge von Grus, welche sich bildet, durchfallen kann; dann können sie direct in die etwas tiefer liegenden Cylinderdeckel chargirt werden. Zur Heizung des Ofens dienen die Rauchgase der Cylinderfeuerung, welche vorher auch noch den Dampf überhitzt haben (s. u.); um aber sicher zu gehen, ist noch ein kleiner Feuerherd angebaut, auf welchem jedoch wöchentlich, bei einer Production von 130 Tonnen Sulfat, höchstens zwei Tonnen Kohlen verbraucht werden. Auf diese Weise werden die Salzkuchen so consistent, daß sie in den Cylindern ihre Form behalten, und dabei doch so porös, daß sie sich durch und durch in Sulfat verwandeln, und da ihre Form eine ganz regelmäßige ist, so wird auch der Zug in den Cylindern ein ganz gleichmäßiger.

Umstehende Zeichnungen, Fig. 74 bis 76 (nach dem deutschen Patente vom 11. Sept. 1877, Nr. 1956), werden diese Beschreibung noch mehr verdeut-

lichen; doch wird man hier den oben beschriebenen Zerschneideapparat vermissen. Fig. 74 ist eine Seitenansicht, Fig. 75 ein Grundriß, Fig. 76 eine schematische Ansicht des Trockenofens mit dem endlosen Transporter (der Plattenkette), welche die Stromrichtung der Feuergase angebt. Das Salz wird durch den

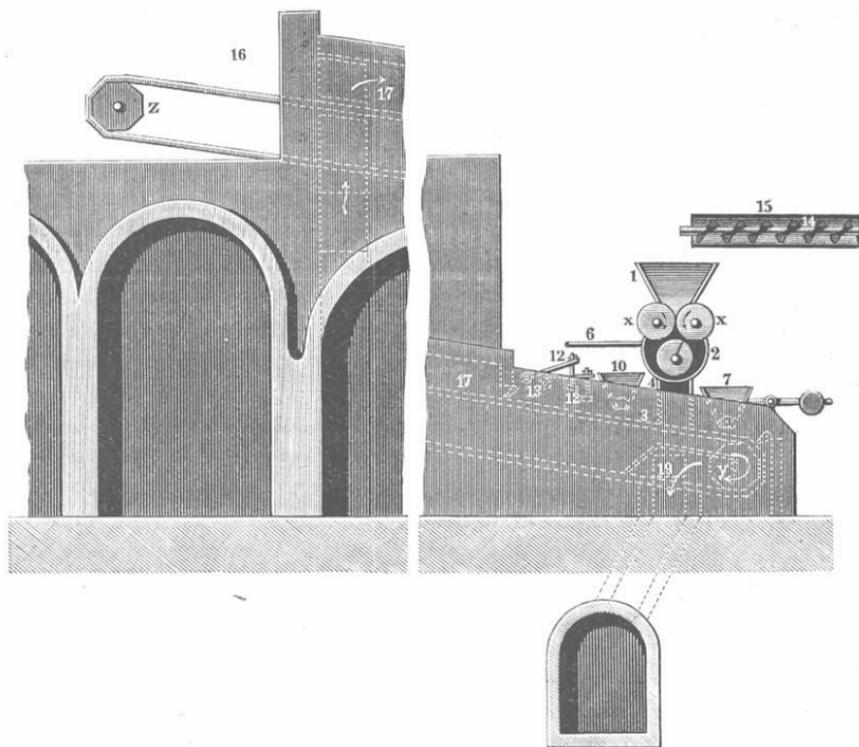
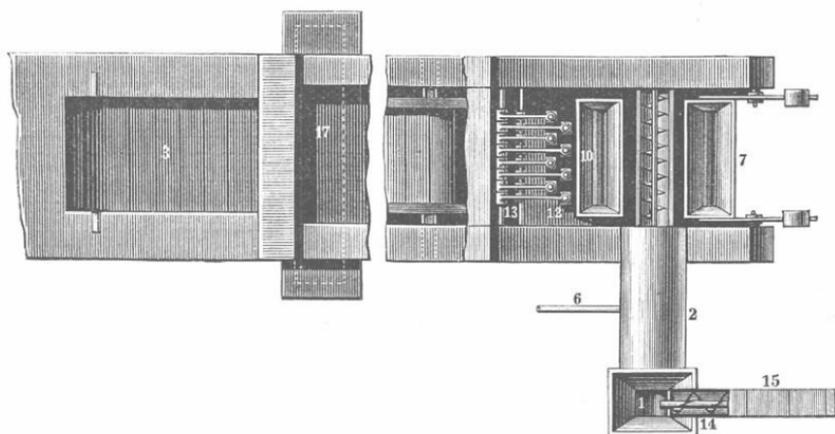


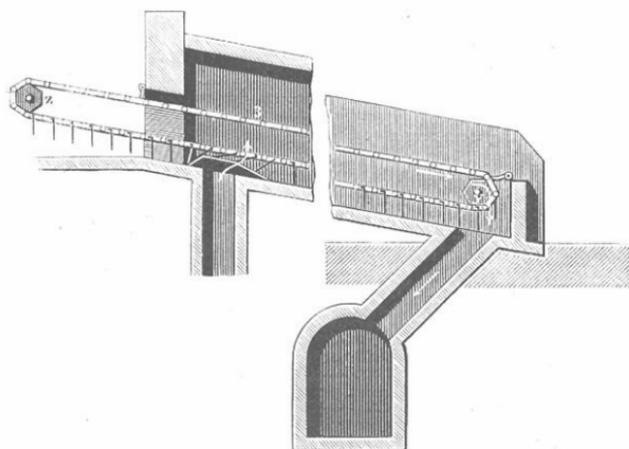
Fig. 75.



tische Ansicht des Trockenofens mit dem endlosen Transporter (der Plattenkette), welche die Stromrichtung der Feuergase angebt. Das Salz wird durch den

Canal 15 vermittelt der Schnecke 14 aus dem Magazin in den Trichter 1 transportirt, und aus diesem durch die Walzen *xx* in den Canal 2 geschafft; eine zweite Schnecke bringt es dann zu dem verticalen Schlot 4, durch welchen es auf den Transporteur 3 fällt. In den Canal 2 mündet das Dampfrohr 6 zur Anfeuchtung des Salzes. Der Transporteur 3 bewegt das Sgłz schief aufwärts durch den Ofen 17 nach der Kammer 16. Er besteht aus zwei endlosen Ketten, die um die Trommeln *y* und *z* gespannt sind und in Zapfen oder Charnieren die Platten tragen, welche beim Aufsteigen eine glatte Fläche bilden, beim Absteigen aber, wenn die Ketten um die Trommel *z* gegangen sind, senkrecht herunterhängen. Die Trichter 7 und 10 ragen in den Ofen hinein; mittelst kleiner, durch den Transporteur selbst umgedrehter, geriffelter Speisewalzen wird trockenes Salz aus 7 auf die Platten aufgegeben, ehe das feuchte darauf kommt, um dessen Ankleben zu verhindern (s. oben), und nachdem das letztere aufgegeben ist, wird noch einmal trockenes Salz aus 10 aufgestreut, um das Ankleben der Schläger 12

Fig. 76.



zu verhindern. Diese bestehen aus horizontalen Hebeln, die an einem Ende drehbar an einer Achse stecken, während an dem anderen Ende bewegliche verticale Theile sitzen, die an ihrem unteren Ende schräge, der Steigung des Transporteurs entsprechend gestellte Platten tragen. Die an der Welle 13 sitzenden Hebedäumen bewirken ein abwechselndes Heben und Fallenlassen der Schläger auf der Salzschiebt; die verticalen Theile der Schläger sind mit den horizontalen beweglich verbunden, so daß die letzteren von der zusammengeschlagenen Salzschiebt ein kurzes Stück mitgenommen werden, bis die Schläger sie mittelst des Hebedäumens abheben; auf diese Weise wird ein Aufriihren des die Decke bildenden trockenen Materiales vermieden. Der Transporteur tritt nun in den Ofen 17 ein, an dessen oberem Ende die heißen Gase eingeführt werden, durch die vertical hängenden Platten in das Innere des Transporteurs streichen, den Platten entlang gehen und bei 19 in einen Abzugscanal gelangen. Passende Klappen verschließen die Ein- und Austrittsöffnungen des Transporteurs in den Ofen.

Man hat später den Trockenofen horizontal, und zwar in solcher Höhe angelegt, daß das trockene Salz gleich in die auf den Cylinderdecken laufenden Beschickungskarren gestürzt werden kann; dies kommt weitaus billiger, als der frühere geneigte Ofen zu stehen. Am besten legt man neben dem Salzmagazin eine Rinne mit archimedischer Transportschraube an, in die das Salz eingeschauft und durch die es erforderlichenfalls zu einer Kollermühle behufs Mahlen und Mischung der verschiedenen Arten von Salz (S. 211) geschafft wird; ein Becherwerk hebt es in den Befeuchtungskasten, aus dem es unmittelbar auf das auf dem Ofen hervorragende Ende der Plattenkette fällt, wo es zunächst durch die Schläger in einen Kuchen von etwa 38 mm Dicke verwandelt und dann durch die Kreismesser und Querschneidmesser in Quadrate von etwa 53 mm Seite zerschnitten wird. Der Durchgang durch den horizontalen Trockenofen dauert 50 bis 60 Minuten, und das Salz kommt am anderen Ende trocken heraus.

Fig. 77.

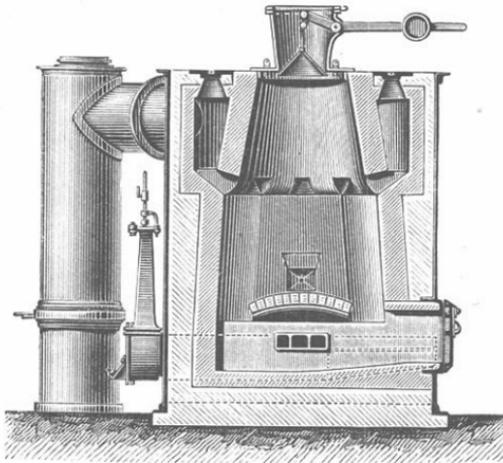
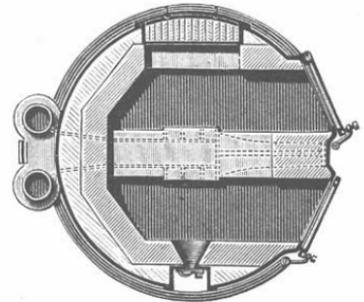


Fig. 78.



Hier stürzt es in Karren, deren Boden aus grobem Drahtnetz besteht; der Staub und Grus fällt in einen darunter befindlichen Kasten und kommt wieder zum Formen zurück. Im Durchschnitt beträgt dieser Abfall nur 5 Proc., gegenüber 25 Proc. bei dem früheren Verfahren des Trocknens von unten und Zerbrechens mit Niffelwalzen. Aus den Karren stürzt man die Salzkuchen in die Beschickungsöffnungen der Cylinder, am besten so lange, als das Salz noch warm ist.

Die Heizung des Trockenofens ist sehr verbessert worden, seitdem sie durch Gasfeuerung geschieht, wozu der Wilson'sche Generator, Fig. 77 und 78, angewendet wird, der mit gepresster Luft betrieben wird. Ein solcher Generator, der einen 37 m langen Trockenofen (hinreichend für 50 Tonnen Salz pro 24 Stunden) betreibt, wird alle dreiviertel Stunden beschickt, einmal in 12 Stunden abgeschlakt, und verbraucht in 24 Stunden 2500 kg (sehr ordinäre) Steinkohle. Das Heizgas tritt aus dem oberen Theile des Generators in einem 37 cm weiten, ummantelten Eisenrohre in den Trockenofen an seinem Beschickungs-

ende ein, der jetzt mit einem Doppelgewölbe bedeckt ist, entzündet sich hier, streicht zwischen den beiden Gewölben der ganzen Länge des Ofens entlang, kehrt in dessen Inneren, also direct über der Salzfüllung, zurück und entweicht durch ein das Gewölbe durchbrechendes, 60 cm weites Rohr ins Feuer. Zwar wird durch diese Einrichtung gegenüber der directen Feuerung kein Brennmaterial erspart, aber die sonst oft vorkommende locale Ueberhitzung vermieden. Die Temperatur am hinteren Ende ist etwa 480°.

Die Erzeugung der schwefligen Säure.

Im Princip geschieht diese ganz wie in der Schwefelsäurefabrikation, und es muß hier auf die betreffenden Capitel 4 und 5 im ersten Bande dieses Werkes verwiesen werden. Doch werden für den Hargreaves-Proceß die Kieselöfen so angelegt, daß möglichst wenig von der darin erzeugten Wärme (S. 210) verloren geht. Zu diesem Zwecke werden die Ofen stets in zwei mit dem Rücken an einander stoßenden Reihen und mit dicken Außenwänden (0,60 m) gebaut. Am besten ist es, hierzu gewöhnliche Mauerziegel mit einem nur einen halben Ziegel (0,125 m) starken Futter von feuerfestem Mauerwerk anzuwenden; die ersteren sind nicht nur billiger, sondern leiten auch die Wärme schlechter als die feuerfesten Steine. Vermuthlich würden Falding's hohle Vorderwände hier gute Dienste leisten (vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 134). Man vermeidet so viel als möglich, Eisentheile der Wirkung des heißen Kiesel auszusetzen und dadurch viel Wärme zu verlieren; die Thüren sind daher mit Thon gefüttert u. s. w. Das Ofengewölbe ist hinten etwas niedriger als vorn; in der beim Zusammenstoßen der beiden Gewölbe entstehenden Senkung ist der Gascanal angebracht. Dieser, sowie die Gewölbe selbst sind mit einer mindestens 0,6 m tiefen Schicht von Asche bedeckt, die durch eine Ueberhöhung der Vordermauern zusammengehalten wird. Die sonst gewöhnliche Bekleidung der Vorderseite des Ofens erstreckt sich nur auf den untersten Theil bis ein wenig über den Aschenfall. Fig. 79 (a. f. S.) zeigt einen Querschnitt eines der von Hargreaves angewendeten Kieselöfen, aus dem das Gesagte deutlicher ersichtlich ist.

Die Ofen werden meist in der auf dem Continent gebräuchlichen Art gebaut, wobei kein besonderer Gascanal über denselben liegt, was ein doppeltes Gewölbe erfordert, sondern ein einziges Gewölbe die Ofen überspannt, das Gas oben also ganz frei communicirt, indem die Scheidewände nicht über die Kiesel-schicht hinausreichen.

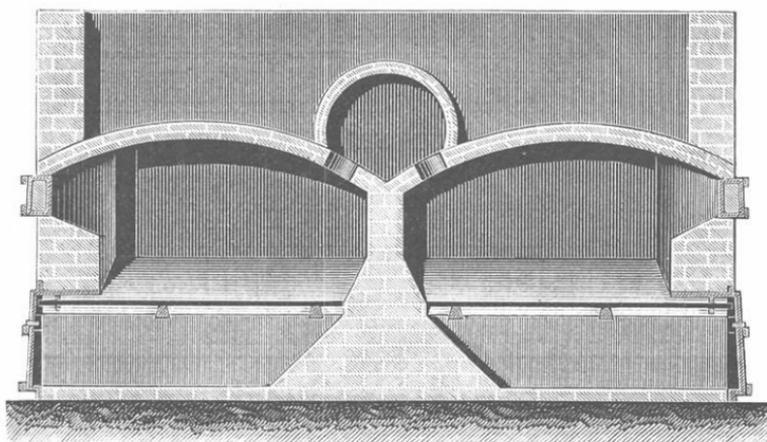
Abweichend von den gewöhnlichen Kieselöfen ist es, daß der Wasserdampf in der für den Betrieb erforderlichen Menge, wie er beim Kammerproceß in die Kammern geleitet wird, im vorliegenden Falle in das heiße Röstgas eingeleitet wird, entweder gleich in den Gasraum über dem brennenden Kiesel, z. B. durch ein das Gewölbe durchbrechendes Rohr, oder auch in das große Gußeisenrohr, welches das Röstgas von den Kieselöfen zu den Cylindern führt. Letzteres geschieht in den Atlas Works, wo man aber gerade die erstere Methode für besser hält.

Als Quelle des Wasserdampfes wird wohl meist der Abdampf der den Saugapparat (s. u.) treibenden Maschine verwendet, der dafür gerade etwa hin-

reicht; da er kaum über 100° warm ist, so muß er jedenfalls überhitzt und dabei natürlich auch vollständig getrocknet werden. Es liegt auf der Hand, daß die Ueberhitzung auf möglichst billigem Wege, z. B. durch die Abhitzung der Cylinderfeuerungen oder der Salztrockenöfen, erreicht werden muß, was auch jetzt regelmäßig der Fall zu sein scheint. Ganz widersinnig ist es, den Dampf dadurch zu überhitzten, daß man den Röstgasen selbst Wärme entzieht, indem man etwa das Dampfrohr auf das Ofengewölbe legt; in diesem Falle verliert man auf der einen Seite gerade so viel, wie man auf der anderen gewinnt. Man kann die Ueberhitzung des Dampfes bis 350° , vielleicht noch höher treiben; manche Fabriken bewirken sie durch besondere Feuerung, um immer die richtige Hitze erreichen zu können. Andere aber trocknen nur den Dampf, ohne ihn eigentlich zu überhitzten, was für den Betrieb zu genügen scheint.

Abgesehen von theoretischen Betrachtungen ist auch ein experimenteller Beweis für den Vortheil des Ueberhitzens von Wasserdampf geliefert worden. In

Fig. 79.



der Fabrik von Boyd und Alexander war der Wasserjammeler für das condensirte Wasser in einiger Entfernung von dem Ueberhitzer, statt dicht bei demselben angelegt, und der Stoß des Wassers zerbrach eine der gußeisernen Röhren, als es einmal mit Gewalt hineingetrieben wurde. Der Ueberhitzer wurde dadurch außer Thätigkeit gesetzt, und sofort stieg der Kohlenverbrauch zur Heizung der Cylinder um fünf Tonnen pro Woche.

Das heiße, mit Wasserdampf gemengte Röstgas (Zusammensetzung desselben, abgesehen von dem stets vorhandenen SO_2 , s. S. 208) wird anfangs in gemauerten Canälen, dann in gußeisernen Leitungen von 0,6 m Durchmesser zu den Cylindern geführt. Die Leitungen werden durch eine sehr dichte Aschenschicht, zusammengehalten durch Ziegelmauern, wie in Fig. 79, möglichst vor Abkühlung geschützt.

Wenn die Röstöfen erheblich tiefer als die Cylinderbatterie liegen, so besitzt das Röstgas genügend Steigkraft, um die ersten Cylinder ohne mechanische Saugung zu durchstreichen; dies ist ein Vortheil, da man dabei kein Einwärtslecken von Luft zu fürchten hat und stärkeres Salzfäuregas bekommt.

Umwandlungsapparat für Kochsalz (Cylinderbatterie).

Der in der ersten Auflage (S. 125 ff.) beschriebene und gezeichnete Apparat ist zwar principiell derselbe geblieben, ist aber in so vielen Stücken, theils zur besseren Vermeidung von Wärmeverlusten, theils in constructiver Beziehung, abgeändert worden, daß ich hier eine ganz neue Zeichnung und Beschreibung geben will.

Das nach der oben beschriebenen Art präparirte Salz wird in gußeisernen Cylinder gebracht, wo es ohne weitere Manipulation liegen bleibt, bis es in Sulfat umgewandelt worden ist. Die Minimalzahl der Cylinder ist acht. Früher glaubte man, daß die Reaction um so regelmäÙiger vor sich gehe, je mehr Cylinder angewendet werden, und weniger Brennmaterial im Vergleiche zu dem fabricirten Producte gebraucht werde; es wurden daher 16 bis selbst 20 Cylinder angewendet. Hiervon ist man aber in neuester Zeit wieder abgekommen; man hat die großen Batterien in zwei getheilt und hält solche von acht Stück, von denen sechs im Betriebe und zwei zur Entlastung und Ladung ausgeschaltet sind, für die besten. Die Cylinderbatterie ist so angeordnet, daß ein jeder nach und nach als erster, mittlerer und letzter fungirt. Die schweflige Säure wird zuerst in denjenigen Cylinder eingelassen, dessen Inhalt der völligen Verwandlung in Sulfat am nächsten steht, und die erschöpften Gase entweichen aus demjenigen, welcher zuletzt mit Salz beschickt war, nachdem sie eine ganze Reihe von Cylindern passiert haben, welche weniger und weniger neugebildetes Sulfat enthalten.

Die älteren Batterien (vor 1880) hatten Cylinder von 15 Fuß (4,57 m) Durchmesser; die beste englische (in den Atlas Chemical Works) hat 18 Fuß=Cylinder (5,5 m), die je 52 bis 55 Tonnen Sulfat fassen und in etwa 28 Tagen fertig werden, wozu noch drei Tage für Abkühlung des Sulfats bis zu dem für die Arbeiter erträglichem Grade, für Ausladen und frische Beschickung kommen. Man hat selbst 20 Fuß=Cylinder (6,09 m) gemacht.

Die hier gegebene Constructionszeichnung eines Hargreaves=Apparates neuester Form (1890) verdanke ich der gütigen Vermittelung des Herrn John Morrison zu Newcastle-on-Tyne, dem, sowie Herrn John Hargreaves in Widnes ich für alle weiteren Aufklärungen darüber Dank schulde. Sie stellt eine Batterie von 10 Stück 18 Fuß=Cylindern vor.

Fig. 80 zeigt den (theilweisen) Seitenaufriß der Cylinder, mit dem Trockenofen und den dazu gehörigen Vorbereitungsapparaten, letztere wegen des kleinen Maßstabes nur angedeutet. *A* ist die Dampfmaschine, *B* die Salzmühle mit dem Paternosterwerk *C*, *D* der Mischkasten, *E* die Stampfer, *F* die Längs- und Querschneider, *F'* der Trockenofen mit dem endlosen Transporteur *G*, *H* die Ausmauerung der Cylinder, von denen man nur die Ausladeöffnungen *aa* sieht.

Fig. 81 zeigt eine Batterie von 10 Cylindern, jeder von 5,5 m Durchmesser und 3,75 m Höhe, von denen jeder etwa 55 Tonnen Sulfat liefert, in verschiedenen Horizontalschnitten, nämlich bei *AB* durch die Fundamente, bei *CD* gerade über dem Boden unter den Kisten, bei *EF* über den Kisten, bei *GH* von oben gesehen mit der Röhre für Röstgas (Schwefelsäure), wobei die Einladeöffnungen und Seitenröhrendurchschnitte erscheinen.

Fig. 82 zeigt rechts einen Längsschnitt durch die Mittellinie eines Cylinders, links nur in der Mitte des Inneren, dann ein Stück des Cylindermantels und ein solches des äußeren Mauerwerkes mit den Feuerzügen.

Fig. 83 zeigt links eine Ansicht des äußeren Mauerwerkes, rechts eine solche eines Cylinders von außen nach Wegnahme des Mauerwerkes.

Der Cylindermantel ist aus zwei Ringen aufgebaut, deren Verbindung durch Falze unter einander und mit dem Boden und Deckel in Fig. 78 ersichtlich ist; diese Art der Verbindung giebt größere Sicherheit gegen Ausbauchen als einfache Muffe. Der Boden besteht aus vier Segmenten, die in eigenthümlicher Weise (s. spätere Patente) durch Schwalbenschwanznuthen dauerhaft mit einander verbunden sind. 37 cm über dem Boden liegt ein aus einer Anzahl von Siebplatten bestehender Krost *a*, der auf in Scharnieren beweglichen Dreifüßen ruht, die man behufs der Ausleerung des Sulfats leicht umkippen kann, so daß die Koste und mit ihnen die in Sulfat umgewandelten Salzkuchen herunterfallen. Diese Anordnung ist übrigens keineswegs eine glückliche, und wenn die Entleerungsthüren *b*, wie hier gezeichnet, auf dem Niveau des Krostes angebracht sind, so versteht man nicht, weshalb der Krost nicht fest und recht solid construirt sein soll; natürlich muß dann auch der Raum unter demselben zur Reinigung von Staub zugänglich sein. Ueberhaupt ist die Einrichtung zum Füllen und Entleeren der Cylinder wohl noch der schwächste Theil der Construction; man braucht noch immer drei Tage von dem Zeitpunkte, wo ein Cylinder zur Entleerung abgestellt ist, bis zu demjenigen, wo er wieder gefüllt ist und von Neuem eingeschaltel werden kann.

Man hat auch mechanische Entleerungsvorrichtungen construirt, die sich jedoch nicht bewährten, da das Sulfat in den hinteren Theilen der Cylinder liegen blieb. Auch hat man an einem Orte einen Canal unter den Cylindern angebracht, um das Sulfat durch den Cylinderboden in auf Schienen laufende Hände herabstürzen zu können. Zu diesem Zwecke ist der Boden mit einer in Scharnieren gehenden Fallthür versehen. Diese Einrichtung scheint unter den bestehenden die beste zu sein.

In dem Mittelpunkte des Cylinders befindet sich ein hohler Pfeiler *c* von 25 cm Durchmesser, der durch den Krost hindurch bis auf den Boden geht; das Fundament ist so eingerichtet, daß der Sockel von *c* mittelbar auf Mauerpfeilern ruht. Oben ist *c* unter der Decke mit einem Plattsch versehen, der als Träger für die Spitzen der die Decke zusammensetzenden Sektoren dient; das Rohr *c* setzt sich aber darüber fort und ragt 60 cm über die die Cylinderdeckel bedeckende Aschenlage hinaus; oben ist es mit einer losen Klappe bedeckt. Vermittelt dieses Centralrohr *c* hat man einerseits die Möglichkeit, die Temperatur im Centrum der Masse in beliebigen Tiefen zu untersuchen, was meist nur durch Beobachtung der Glühfarbe geschieht, und andererseits bei Ueberhitzung der Masse hier kalte Luft einzuführen.

Auf dem Cylinderdeckel befindet sich eine größere Anzahl von Stützen *dd*, die zum Einfüllen der Salzkuchen in den Cylinder dienen. Die äußere Umfassungsmauer ragt über die Stützen noch heraus, so daß man die Cylinderdecken mit einer dicken Schicht Salz bedeckt halten kann, das hier der Asche als Wärme-

isolator nur darum vorgezogen wird, weil es beim Verschicken der Cylinder nicht wie die Asche eine Verunreinigung im Inneren hervorrufen kann.

Früher brachte man über dem Cylinderdeckel noch einen zweiten Deckel an, so daß die Feuergase zwischen beiden streichen konnten; diese in der Construction sehr complicirte und das Laden sehr erschwerende Einrichtung hat man längst aufgegeben.

Zur Leitung des Röstgases (SO_2 , O , H_2O , N) dient das ca. 80 cm weite Gußeisenrohr *f*, das zwischen den beiden Cylinderreihen hinläuft und in einer tiefen Schicht von Asche eingebettet liegt. Von diesem gehen für jeden Cylinder Zweigröhren *g* ab, die vermittelt der Tellerventile *g'* dem Gase den Eintritt in die Cylinder verstaten. Es ist immer nur eines dieser Ventile offen, nämlich bei dem im Augenblicke das erste Glied der Reihe bildenden Cylinder, in dem die Umwandlung in Sulfat schon beinahe ganz durchgeführt ist. Das frische Röstgas tritt also nur in diesen Cylinder ein, und zwar von oben. Unten geht das Gas durch die an die Cylinder angegossenen Seitenröhren *hh* fort, um in den nächsten Cylinder oben einzutreten. So geht dies bei allen übrigen Cylindern; nur bei dem gerade letzten der Reihe ist das Seitenrohr gegen den nächsten Cylinder abgeschlossen, und muß hier das (nunmehr statt SO_2 nur HCl enthaltende) Austrittsgas durch *i* seinen Weg in den Salzsäurecanal *k* nehmen.

In jedem Cylinder befindet sich also an einer Seite ein langes, bis unter den Kofst reichendes Rohr *h*, und an der diametral entgegengesetzten Stelle ein kurzes, gerade unter der Decke endendes Rohr *h*₁. Die Cylinder stehen dicht aneinander, und je ein langes Rohr *h* befindet sich also dicht bei einem kurzen Rohre *h*₁, so daß ein kurzes Horizontalrohr (s. u.) zur Verbindung beider hinreicht. Nur an den beiden Enden der Batterie muß natürlich ein langes Verbindungsstück eingeschaltet werden. Man könnte also das ganze System in einen durchlaufenden Ringcanal verwandeln, was allerdings nie geschieht. Man kann aber auch an irgend einer Stelle die Verbindung unterbrechen und durch ein anderes Verbindungsstück das kurze Rohr *h*₁ mit der Schwefligsäureleitung *f* verbinden, und so den betreffenden Cylinder zum ersten der Serie machen, während am anderen Ende der Serie das lange Rohr *h* mit dem Salzsäurecanal *k* in Verbindung gesetzt wird; ebenso kann ein Cylinder, oder können mehrere derselben, ganz isolirt und die vor und hinter ihnen kommenden mit den SO_2 - und HCl -Röhren verbunden werden.

Die in der ersten Auflage S. 130 ff., Fig. 88 bis 90, gezeigten, in zwei Theilen mit Einschiebplatten construirten Verbindungs-Bogenröhren werden jetzt nicht mehr angewendet; der dort ebenfalls erwähnte Vorschlag Bode's, Tellerventile mit Sandverschluß anzuwenden (Fig. 91), ist überhaupt nicht zur Ausführung gekommen. Man ist vielmehr zu den in Fig. 84 gezeigten Verbindungsröhren übergegangen, die ebenfalls Tellerventile *aa* enthalten, bei denen aber die Hauptdichtung durch die vermittelt des kleinen Mannloches *b* manipuirbare schwere Eisenthür *c* geschieht, die auf einem glattgehobelten, schiefen Rahmen aufliegt.

Zur Abführung des Salzsäuregases dient ein oben geführtes Rohr *k*. Zur Abführung der Feuergase, welche auf den Kofsten *mm* erzeugt werden und die Cylinder in den Schächten und Ringcanälen *nn* umspülen, dient der Rauchcanal *l*.

Die Cylinder müssen von außen erwärmt werden, um sie auf die zur Reaction nöthigen Temperatur zu bringen und auf dieser während der ganzen, bis auf vier Wochen steigenden Umwandlungszeit zu erhalten. Dies war in der That keine leichte Aufgabe bei Apparaten von solch' ungewöhnlich großem Querschnitt, und sie wäre wohl unmöglich durchzuführen, wenn nicht die Masse in höchst wirksamer Weise von innen erhitzt würde, erstens durch die sie durchziehenden heißen Röstgase vermitteltst deren Eigenwärme, zweitens vermitteltst der bei der chemischen Reaction in den Cylindern selbst frei werdenden Wärme. Unsere Berechnung (S. 210) zeigt, daß von den 143,6 Wärmeeinheiten, die bei Bildung eines Gramm-Molekels Na_2SO_4 frei werden, fast genau drei Viertel (nämlich 107,4 W.=E.) schon im Riesofen auftreten, also als die Eigenwärme der Röstgase erscheinen, während nur ein Viertel (36,2 W.=E.) in der zweiten Phase der Reaction in den Cylindern selbst frei wird. Hiernach versteht man leicht, woher es kommt, daß in den ersten Zeiten des Hargreaves-Verfahrens eine ganz erhebliche Menge von Brennmaterial aufgewendet werden mußte, um den während der langen Reactionszeit sich zu großen Beträgen summirenden Wärmeverlust durch Ausstrahlung aus den Cylindern wieder einzubringen. Man brauchte damals so viel (bis zu dem doppelten Gewichte des erzeugten Sulfats) an Kohlen, daß damit der ökonomische Erfolg des Verfahrens in Frage gestellt werden konnte, während man später die Menge des Brennmaterials immer mehr verringern konnte, dadurch, daß man die große Eigenwärme der Röstgase durch immer bessere Wärmeisolirung der Oefen und Gasleitungen, sowie auch natürlich der Cylinder selbst, in möglichst hohem Grade zu erhalten suchte. Aus diesem Bestreben sind auch große constructive Abänderungen in der Anordnung der ganzen Batterie und der Verbindungsrohren hervorgegangen, wie es eine Vergleichung zwischen den in der ersten und den in der zweiten Auflage dieses Werkes gezeigten Plänen deutlich zeigt. So ist z. B. der früher zwischen den Cylinderreihen vorhandene Entleerungsgang verschwunden; die Cylinder sind so weit aneinander gerückt, daß der Zwischenraum ganz mit Asche ausgefüllt werden kann, in die das Rohr für das Eintrittsgas, das früher oben hinlief, vollkommen eingebettet ist; die früher seitlich aufsteigenden Verbindungsrohren für die Cylinder sind in das Innere verlegt u. s. w. Man hat auch, um die ausstrahlende Oberfläche zu verringern, die Weite der Cylinder, die früher nur 3 m betrug, auf 5,4 m gebracht, wodurch das Verhältniß zwischen Cubinhalt und Umfang von 0,828 auf 0,4 gesunken ist. In der Tiefe, die durch den Zerdrückungswiderstand des Salzes beschränkt ist, ist man von 3 m nur auf 3,75 oder ausnahmsweise auf 4,2 m gegangen. Man ist durch alles dies von dem anfänglichen Kohlenverbrauche von 2000 kg pro 1000 Sulfat auf 120 kg herabgekommen; ja hier und da wird nur zum ersten Anheizen gefeuert, und nachdem der Cylinder auf die richtige Temperatur gekommen ist, werden die Feuerungen ganz abgeschlossen. In der Fabrik von Golding Davis u. Co. zu Widnes sind die Feuerungen schon vor einigen Jahren als unnütz vermauert worden.

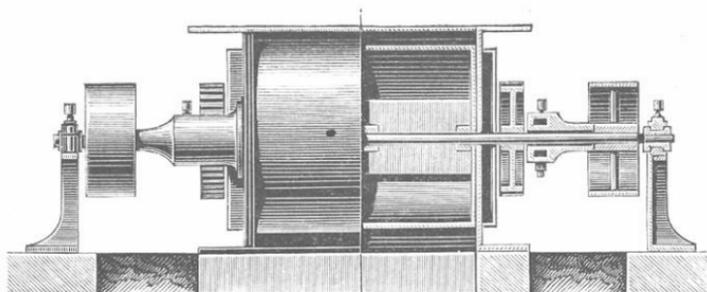
Anfangs war man in dem Bestreben, die Hitze der Feuerungsgase recht auszunützen, zu weit gegangen und hatte den Apparat dadurch sehr complicirt, daß man die Rauchgase (wie es noch die Zeichnung in unserer ersten Auflage

zeigt) über die, zu diesem Zwecke hohl construirte Decke und unter dem Boden der Cylinder führte (s. o.). Man hat dies später aufgegeben. Die Cylinder ruhen jetzt auf einem massiven Betonfundament; der Beton geht auch zwischen ihren Mänteln hinauf bis zur halben Höhe des Schwefligsäurerohres *f* und schließt den Rauchcanal *Z* ganz ein. Die Cylinder sind mit einem etwa 0,15 m von ihrem Außenwerk abstehenden Mantel von Mauerwerk umgeben; in dem letzteren sind die von dem Feuerroste *m* abgehenden Rauchzüge eingebaut, die so eingerichtet sind, daß die Feuergase zuerst von dem Eisen der Cylinder getrennt sind und erst oben, wo sie einen großen Theil ihrer Hitze abgegeben haben, direct an den Cylinder herantreten, um sich zuletzt in dem Rauchcanal *l* zu sammeln. Sowohl die Feuerherde als die Aschenfalle sind mit dicht schließenden Thüren versehen. Man legt die Feuerungen jetzt so, daß die Aschenfalle auf die Hüttensohle kommen und nicht mehr versenkt sind.

Es ist selbstverständlich unmöglich, die Bewegung der Gase aus den Kieselöfen durch alle Cylinder von oben nach unten und schließlich durch die Condensationsvorrichtungen durch natürlichen Luftzug hervorzubringen (vergl. o. S. 204). Vielmehr werden die Austrittsgase, also Chlorwasserstoff, Stickstoff, überschüssiger Sauerstoff *z.*, aus den Cylindern durch einen Saugapparat entfernt. Die meist dazu angewendete Maschine ist ein Koots'sches Gebläse (Koots=Blower), construirte von Thwaites und Carbutt in Bradford. Es ist für diesen Zweck dahin modificirt, daß die hölzernen rotirenden Kolben durch eiserne ersetzt worden sind, weil die Temperatur und die corrosive Wirkung der Gase das Holz rasch zerstören würden; die eisernen Kolben und der Mantel des Gebläses dagegen werden von den Gasen nicht angegriffen, so lange die Temperatur hoch genug ist, um sie ganz im gasförmigen Zustande zu erhalten, und das Gebläse soll thatsächlich nicht mehr leiden, als wenn es mit atmosphärischer Luft arbeitete. Man kann die erforderliche Temperatur mit Leichtigkeit erhalten, wenn man die Maschine unter Dach aufstellt und sie mit einer nichtleitenden Composition überzieht, wie sie für Bedeckung von Dampfkesseln gebräuchlich ist.

Wenn die eine Reibung erleidenden Theile der Maschine dieselbe Temperatur annehmen könnten, wie das durchstreichende Gas, so würde natürlich die Abnutzung derselben eine sehr starke sein; um dies zu vermeiden, sind die Wellen so construirte, daß sie in Lagermetallbüchsen rotiren, die in einem hohlen Confol liegen; ein Strom kalten Wassers fließt langsam durch das letztere und hält die Temperatur der Lageröfen auf niedrigem Grade, ohne daß dies jedoch, gemäß der Anordnung der Ein- und Austrittsstellen in dem Confol, einen erheblichen Abkühlungseffect auf den Mantel des Gebläses hat. Die Figuren 85 bis 88 (a. f. S.), welche die von Thwaites und Carbutt construirte Maschine darstellen, werden dies deutlicher machen. Die Wellen treten durch Oeffnungen in den Enden des Mantels aus, während die rotirenden Kolben durch ein Zahnrädervorgelege in ihrer gehörigen relativen Stellung erhalten werden. Stopfbüchsen sind nicht erforderlich, da die kleine, neben den Wellen eintretende Luftmenge praktisch unwesentlich ist, und das inwendig befindliche Gas überhaupt keine Tendenz hat, nach außen zu entweichen, außer wenn der Widerstand auf der Austrittsseite des Gebläses zu groß ist.

Es ist ungemein wesentlich, daß die den Blower treibende Dampfmaschine sehr solide construirt und Stillständen für Reparaturen nur sehr selten ausgesetzt
Fig. 85.



sei — nicht allein, weil dadurch der ganze Proceß unterbrochen wird, sondern auch weil die Maschine sich dabei abkühlt, Salzsäure condensirt wird und die
Fig. 86.

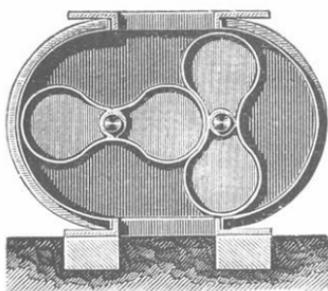
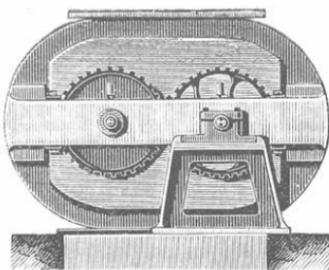
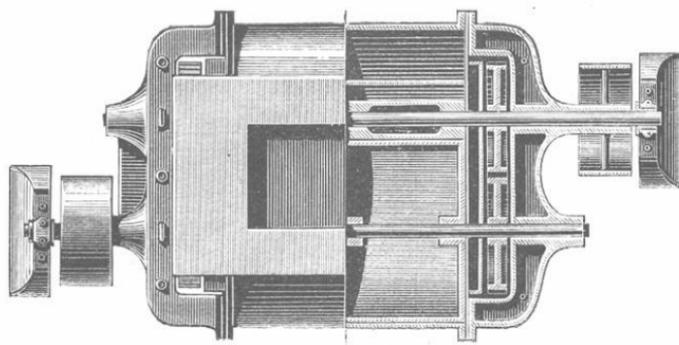


Fig. 87.



Maschine verdirbt. Die Dampfmaschine muß also im Stande sein, der Corrosion und rauhen Behandlung, der sie in chemischen Fabriken meist ausgesetzt ist, ohne
Fig. 88.



Beschädigung Widerstand leisten zu können. Hargreaves empfiehlt als vorzüglich zweckentsprechend die von James Robertson in Glasgow construirte Maschine, welche im Polyt. Journ. (1871, 199, 433) beschrieben ist.

Dieselbe Maschine, welche das Gebläse treibt, liefert in ihrem Austrittsdampf denjenigen Wasserdampf, der zum Mischen mit dem Schwefelsäuregase in den Riesöfen dient. Der Abdampf der Maschine würde, wenn man diese möglichst sparsam treiben würde, kaum zum Betriebe des chemischen Processes ausreichen, thut es aber gewöhnlich doch, da man eben nicht ängstlich mit dem Dampfe umzugehen braucht, der ja, weil doch für den chemischen Proceß unentbehrlich, so zu sagen für den Betrieb des Gebläses gar nichts kostet. Da man auf die Tonne Sulfat 200 kg Dampf für die chemische Reaction rechnet, so entspricht dies, eine Leistung von 7 Thln. Dampf auf 1 Thl. Kohlen vorausgesetzt, einer Menge von 28,5 kg Kohlen oder etwa 3 Proc. vom Gewichte des Sulfats, abgesehen von dem für Ueberhitzung des Dampfes (S. 220) zu verwendenden Betrage, falls die Ueberhitzung nicht durch verlorenes Feuer geschehen kann.

In einem englischen Patente von 1879 (Nr. 2809; Chem. Ind. 1880, p. 272) beschreibt Hargreaves eine Reihe von Verbesserungen seines Apparates, die in der obigen Beschreibung übrigens schon berücksichtigt sind. Um die Möglichkeit des Lufteintrittes in die Zersetzungsräume zu vermindern und die Construction des Apparates zu vereinfachen, werden die Verbindungsrohre in das Innere gelegt, wobei ein Theil ihrer Wandung mit derjenigen der großen Cylinder zusammenfallen kann. Diese selbst werden durch besonders sorgfältig hergestellte Verbindungsstücke gasdicht zusammengehalten; ihre Deckel sind durch Rippen verstärkt und mit den Beschickungstrichtern aus einem Stücke gegossen; die den Boden bildenden Stücke werden durch Schwalbenschwanzglieder zusammengehalten. Die Feuerungen sind am Boden angebracht; die Feuergase gehen in Räume, die in der halben Höhe der Cylinder angebracht sind, und von da in Zügen um die Cylinder herum. Der Wärmeschutz der Cylinder erfolgt durch eine Mischung von Thon mit etwas Kalk, Sägespänen, Strohklein u. dergl., die nach dem Brennen eine poröse Masse giebt. Die Salzsäure wird durch ein auf den Cylindern liegendes Rohr fortgeschafft, das mit den zuerst erwähnten inneren Verbindungsrohren verbunden werden kann. Beim Entleeren werden die heißen Gase durch Oeffnungen in den Deckeln der Cylinder abgesaugt, zuerst in ein besonderes Rohr, dann in die Esse.

Ein weiteres Patent (deutsches Patent 17409; Fischer's Jahresber. 1882, S. 315) schreibt vor, zur Vermehrung des Gehaltes der Riesofengase an Schwefeltrioxyd und zur Zurückhaltung von Flugstaub die Gase durch kupferhaltige Riesabbrände zu filtriren, die über den zu diesem Zwecke durchlöchernten Gewölben der Riesöfen in mehr oder weniger dicker Schicht ausgebreitet sind. — Da die bei dem Prozesse ausgegebene Wärme größer als die zur Compensirung der Ausstrahlung erforderliche ist, so kommt es manchmal vor, daß man umgekehrt kalte Luft in die Zersetzungsgefäße einleiten muß, um ein Schmelzen des Chlorids zu verhüten (vergl. S. 221 u. 231), was aber leicht zu weit getrieben wird. Um die dann erforderliche, bei der großen Dimension der Gefäße sehr schwierige Wiedererwärmung zu bewirken, soll man die Gase an der Stelle, wo sie aus einem Cylinder in den anderen treten, mittelst eines tragbaren Ofens erhitzen, bei dem die Luft oben ein- und das Verbrennungsgas unten austritt, worauf dieses, um nicht das Salz local zu überhitzen, erst durch ein im Inneren des Gasrohrs

befindliches Rohr dem Gasstrome entgegenesetzt geführt wird; auch die Schlacken des Brennmaterials fallen in dieses Rohr, so daß sie von dem Sulfat getrennt bleiben. — Zur Verringerung des Wärmeverlustes durch Ausstrahlung wird der Trockenapparat für das gesammte Kochsalz zwischen die beiden Cylinderreihen einer Batterie gelegt; der endlose Transporteur wird über den für das Salzsäuregas dienenden Canal gelegt. — Um recht große Zersetzungscylinder machen zu können, werden diese aus Segmenten zusammengesetzt, die durch schwalbenschwanzförmige Keile zusammengehalten werden. An jedes Segment sind Ränder angegossen, die einen den Keilen entsprechenden Raum umschließen und auf einander passen. Die Keillöcher sind außen enger als innen, die Keile aber hinten dicker als vorn, so daß sie gerade nur in die Löcher hineingehen, beim Eintreiben aber hinreichenden Raum für die Dichtung der Fugen lassen. — Wird ein Sulfat von besonderer Reinheit verlangt, so soll man die Cylinderwände und Koste mit einer Sodablösung anstreichen und diese trocknen lassen. — Um einerseits recht große Cylinder anwenden zu können, andererseits aber deren Entleerung zu erleichtern, werden in den Böden derselben Entleerungshälse angebracht, die durch einen unter der Batterie angebrachten gewölbten Gang zugänglich sind, von wo das Sulfat durch Wagen oder ein endloses Band abgeführt wird. — Zum besseren Wärmeschutz werden die Umfassungsmauern der Batterie mit Hohlräumen versehen, die mit Gypsbrei ausgefüllt werden.

Ein weiteres Patent von J. Hargreaves, T. Robinson u. J. Hargreaves (Engl. Pat. 5682, 1886) enthält folgende Verbesserungen, die jedoch wenig oder gar nicht in die Praxis übergegangen zu sein scheinen. Um Brennmaterial zu sparen, das Lecken von Rauchgasen in die Cylinder zu verhüten und die Schnelligkeit der Umsetzung zu befördern, wird das Gas in den Cylindern unter Druck gehalten. Die Schnelligkeit der Zersetzung wird durch Gegenwart von etwas Eisenoxyd befördert; wo also dies nichts schadet, befeuchtet man das Salz mit der Abfallslauge von der nassen Kupfergewinnung aus Kiesabbränden (Bd. I, S. 761). Dies geht besonders bei dem für Leblanc=Sodafabrikation bestimmten Sulfat an (aber nicht bei dem für Glasfabrikation bestimmten, das gerade die Hauptabfallquelle für Hargreaves=Sulfat ist). — Um Belästigung der Nachbarschaft beim Deffnen eines fertigen Cylinders zu verhüten, läßt man das in diesem enthaltene Gas in einen frisch mit Salz beschickten treten. — Zur inneren Erhitzung der Cylinder bedient man sich (augenscheinlich statt des im vorigen Patent beschriebenen tragbaren Ofens) vorn angebauter Heizkammern. — Um bei sehr weiten Cylindern die Decke zu unterstützen, bringt man vier hohle Säulen im Inneren an, die die Stöße der Deckplatten tragen, aber über die Decke hinausragen, so daß man durch sie die Temperatur im Inneren beobachten kann; sie ruhen auf dem Boden der Cylinder an solchen Stellen, die ihrerseits auf massivem Mauerwerk liegen. — Um den bei der vergrößerten Dimension der Cylinder übermäßig werdenden Druck auf die unteren Theile der Salzfällung aufzuheben, theilt man die Cylinder durch Querroste in zwei oder mehr Abtheilungen und bringt eine Arbeitsthür für jede derselben an.

Betrieb des Hargreaves-Apparates.

Das nach S. 211 ff. in gehöriger Mischung vorbereitete, in Kuchen geformte und getrocknete Salz wird, wie dort angegeben, womöglich noch warm in einen gerade leer stehenden Cylinder durch die Deckelstutzen hinunter gestürzt, was ziemlich langsam von Statten geht (S. 222), da die Stutzen selbst den Verkehr auf den Cylindern sehr erschweren. Der betreffende Cylinder wird dann gehörig abgeschlossen und als letzter in die eben arbeitende Serie eingeschaltet. Ein Cylinder von 18 Fuß \times 12 Fuß (sage 5,5 m Durchmesser und 3,7 m hoch) liefert bei dem Gemisch von 70 Siedesalz + 30 Steinsalz etwa 57 Tonnen Sulfat, oder 48 Tonnen Sulfat bei Anwendung von reinem Siedesalz, womit man „raffiniertes“ Sulfat erhält; im ersteren Falle kommt also 1,5 cbm, im zweiten 1,78 cbm Cylinderraum auf die Tonne. Die Umwandlung dauert im ersten Falle drei Wochen, im zweiten vier Wochen. Hierzu kommt freilich noch die zum Entleeren und neuem Füllen verbrauchte Zeit (drei Tage), so daß man die Leistungsfähigkeit einer Batterie von 10 Cylindern obiger Größe (= 880 cbm Inhalt) auf etwa 23½ Tonnen gewöhnliches (= 37 cbm Cylinderraum pro Tonne) oder 15½ Tonnen raffiniertes Sulfat (= 56 cbm pro Tonne) in 24 Stunden schätzen kann.

Wollte man das frische Röstgas aus den Riesöfen auf frisches Salz wirken lassen, so würde die Reaction so heftig und die Wärmeentwicklung so groß sein, daß das Salz zum Schmelzen käme. Dies wird dadurch verhütet, daß man das frische Salz gerade den letzten Gasen aussetzt, die nur noch ganz wenig SO_2 enthalten; doch muß auch hier die Temperatur noch hoch genug sein, um die Reaction überhaupt vor sich gehen zu lassen (also über 400°), so daß bald eine Kruste von Sulfat auf dem Salze entsteht, die in den vorhergehenden Cylindern immer dicker wird, so daß in dem ersten Cylinder die Kuchen beinahe bis zum innersten Kern in Na_2SO_4 umgewandelt sind. Hier wird also das frische, heiße Röstgas eingelassen und bringt vermittelt seines großen Gehaltes an SO_2 die Umwandlung bis zu Ende; ja es würde hier, in Folge des Gehaltes der Röstgase an SO_3 , sogar Bisulfat entstehen, wenn die Temperatur nicht oberhalb dieser Zersetzungstemperatur stände (vergl. S. 209, wie auch unten).

Beim Uebertritt des Gases in den zweiten Cylinder ist natürlich die SO_2 zum Theil schon durch HCl ersetzt, was genau verfolgt wird, indem man eine Gasprobe aus dem Verbindungsrohre absaugt und mit Jodlösung die SO_2 , mit Silbernitrat die HCl titriert, was allerdings ziemlich oberflächlich geschieht und wobei man auf die Anwesenheit von SO_3 keine Rücksicht nimmt.

Folgende Tabellen, aus dem Arbeitsbuche einer Fabrik entnommen, veranschaulichen den Gang des Processes bei zwei Operationen einer Batterie von zehn Cylindern.

Nummer des Cylinders	Im gemessenen Volum		Gesamtwicht der Säuren im Gase	Proc. HCl der Säuren insgesamt	Fortschritt der Zersetzung
	Grains SO ₂	Grains HCl			
1	5000	400	5400	7,4	—
2	4750	1000	5750	17,4	10,0
3	4250	1500	5750	26,0	8,6
4	3750	2000	5750	34,8	8,8
5	2750	3000	5750	25,2	17,4
6	2000	3500	5500	63,6	11,4
7	1000	4500	5500	81,8	18,2
8	500	4500	5500	90,0	8,2
9	Spur	4500	4500	100,0	10,0
10	Spur	3500	3500	100,0	—
1	3000	200	3200	6,2	—
2	3250	750	4000	18,7	12,5
3	2750	1750	4500	38,8	20,1
4	2000	2250	4250	52,9	14,1
5	1250	3250	4500	72,2	19,3
6	750	3750	4500	83,3	11,1
7	250	4000	4250	94,1	10,8
8	Spur	3500	3500	100,0	5,9
9	Spur	3000	3000	100,0	—
10	Spur	3000	3000	100,0	—

Hiernach wäre die Zersetzung schon im achten Cylinder vollständig beendet gewesen, da schon beim Uebergange in den neunten Cylinder nur eine „Spur“ SO₂ angegeben wird, und die HCl im neunten Cylinder gar nicht mehr zugenommen haben soll. Entweder war aber die Bestimmung nicht ganz genau, oder (was sehr wahrscheinlich ist) Cylinder 10 und vielleicht auch 9 waren ausgeschaltet. Es gilt nämlich als Regel, daß die aus dem Apparate abgehenden Gase immer noch ein wenig SO₂ (etwa 2 Proc. der Gesamtmenge) enthalten sollen. Wenn die SO₂ vollkommen verschwunden ist, so wird durch den ja stets im Ueberschusse vorhandenen Sauerstoff aus dem Chlorwasserstoff bei der betreffenden Temperatur etwas Chlor abgespalten, das die Cylinder stark angreifen würde.

Neben SO₂ ist in den Austrittsgasen stets auch ein wenig SO₃ vorhanden, was nicht Wunder nehmen kann, da unter günstigen Umständen Natriumsulfat durch HCl vollständig in NaCl umgewandelt werden kann (Hensgen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, S. 1671). Die SO₃ wird auch in Morrison's Analyse der Austrittsgase (S. 209) angeführt, auf die ich hier neben meiner eigenen Berechnung (S. 208), die auf SO₃ keine Rücksicht nimmt, verweise.

Bei einer Annahme von 2 Proc. Schwefelverlust im Austrittsgase sollte man auf ein Ausbringen von $\frac{142 \times 98 \times 100}{32 \times 97} = 448$ Thle. 97 proc. Sulfats

auf 100 Thle. wirklich verbrannten Schwefels kommen, eine Zahl, die freilich nirgends erreicht wird und beweist, daß eine gewisse Menge Schwefel in Form von Bisulfat und sonst verloren geht.

Die Condensation der Salzsäure wird selbstverständlich erschwert, erstens durch die hohe Temperatur der Austrittsgase, die man aber durch längere Rohrleitungen u. s. w. herabstimmen kann, zweitens durch die Verdünnung des Salzsäuregases mit so viel indifferenten Gasen, daß höchstens 15 Vol. = Proc., praktisch oft nur 10 Proc. HCl, in denselben bleibt. Die Hargreaves-Gase sind daher weit ärmer als Muffelgase, und mehr mit Flammofengasen zu vergleichen. Sie haben aber vor beiden den ungemein großen Vorzug, daß sie ganz continuirlich und in immer fast gleichbleibender Concentration entwickelt werden, was die Condensation so bedeutend erleichtert, daß man ohne irgend welche Schwierigkeit auf 0,1 Grain HCl im Cubikfuß = 0,23 mg im Cubikmeter herunterkommen und mithin den Ansprüchen des Gesetzes mehr als genügen kann. Auch die Stärke der Salzsäure ist nach englischen Begriffen zureichend, nämlich 1,12 bis 1,125 specif. Gew. = $15\frac{1}{2}$ bis 16° B. Für continentale Fabriken reicht dies freilich nicht hin; es ist aber der Fabrik zu Hautmont durch Einschaltung einer großen Anzahl von Thonvorlagen in den Condensationsapparat gelungen, auf Säure von 20 bis 21° B. (1,16 bis 1,17 specif. Gew.) zu kommen. Uebrigens soll nach Morrison die englische Hargreaves-Säure von 24 bis 25° Tw. ($15\frac{1}{2}$ bis 16° B.) noch 0,007 bis 0,08 Proc. SO_2 und 0,05 bis 0,06 Proc. SO_3 enthalten (was jedenfalls weit unter der Wirklichkeit bleibt).

Namentlich in den ersten Cylindern kommt es leicht vor, daß die Reaction doch zu heftig wird und die Temperatur bis zum Schmelzpunkte der Masse steigen würde, wenn man nicht ein Gegenmittel anwendete. Dies besteht darin, daß man in dem nächst vorhergehenden Cylinder den Deckel des mittleren Rohres *c* aufhebt, wodurch kalte Luft von außen angezogen wird, und die Gase, mithin denn auch die feste Masse, abkühlt. Für den Fall, daß die Abkühlung zu weit ginge, hat Hargreaves besondere Vorichtsmaßregeln angegeben (s. oben S. 227 seine letzten Patente). Wenn es in einem Cylinder wirklich zum Schmelzen oder zu einer sonstigen Verstopfung kommt, so muß man ihn abstellen und die Masse mit der Pickel herausshauen, wobei sie noch dazu fast werthlos herauskommt.

Auch der Zug muß recht sorgfältig regulirt werden, was übrigens durch Beobachtung der Zusammensetzung der Röstgase und Regulirung der Dampfmaschine leicht zu erreichen ist.

Wenn eine Operation beendigt, d. h. ein Cylinder zum Entleeren fertig ist, worüber die Gasanalysen und die durch verschiedene der Mannlöcher entnommenen Proben des Sulfats die beste Auskunft geben, so wird er ausgeschaltet. Das frische Röstgas wird in den nächsten Cylinder eingeleitet und der jetzt isolirte Cylinder von dem in ihm enthaltenen Gase durch Absaugen in die Condensation (oder in einem mit frischem Salz beschickten, S. 228) befreit, was etwa zwei Stunden dauert, worauf man ihn öffnen und entleeren kann.

Es hat sich herausgestellt, daß man es vermeiden muß, die Cylinderbatterie nicht stets voll auszunutzen. In manchen Fällen

sind Unregelmäßigkeiten im Prozesse dadurch eingetreten, daß man einen oder mehrere Cylinder einige Tage leer ließ und ausschaltete; dadurch wurden sie zu kalt, und indem man ihre Temperatur durch starkes Heizen von außen wieder herzustellen suchte, kam das Salz zur Schmelzung. In dem „starken“ Cylinder, d. h. demjenigen, in welchen das Pyrit-Röstgas eintritt, kann sich bei nicht hinreichend hoher Temperatur etwas Natriumbisulfat bilden, in Folge der Bildung von Schwefelsäure in den Pyritöfen selbst; aber da dieses Salz sich schon unter oder wenig über 500° zersetzt, so kann man seine Bildung bis auf geringe Mengen unschwer vermeiden. Dies ist übrigens durchaus nöthig, da das Bisulfat wegen seiner leichten Schmelzbarkeit den ganzen Inhalt des Cylinders zu einem festen Klumpen vereinigen würde.

Wenn ein unvollkommen beendeter Cylinder entleert wird, so zeigt das Sulfat ein röthliches Aussehen, herrührend von Eisenoxyd, da dieses erst nach vollständiger Umwandlung des Na Cl in Natriumsulfat seinerseits in Ferrisulfat übergehen kann. Einzelne röthliche Stücke finden sich übrigens in den meisten Fabriken häufig vor und müssen mit der Hand ausgelesen werden, um dann in gewöhnlichen Pfannen durch Schwefelsäure in starkes Sulfat umgewandelt zu werden; anderenfalls verschlechtern sie die Dualität des Sulfats bedenklich. Die rothe Farbe kann daher stammen, daß das im Chlornatrium vorhandene Eisenoxyd noch nicht in Ferrisulfat übergegangen ist; jedoch auch daher, daß schon gebildetes Ferrisulfat durch Ueberhitzung seine Schwefelsäure verloren hat. Beides kommt darauf hinaus, daß noch unverändertes Chlornatrium neben dem Sulfat vorhanden sein wird, und dieses ist der Grund, warum das rothe Sulfat gefürchtet wird, nicht etwa sein Eisengehalt, der identisch mit dem der übrigen weißen Masse ist.

Folgendes sind mir aus durchaus zuverlässiger Quelle zugekommene Analysen von Hargreaves-Sulfat.

1. Aus einer französischen Fabrik, die Steinsalz verarbeitet, 1883.

	a) Hargreaves	b) Hargreaves	c) Hargreaves
Na_2SO_4	91,00	92,00	93,20
Na Cl	0,05	0,03	Spur
H_2SO_4	0,62	0,88	0,37
CaSO_4	3,21	3,40	2,99
MgSO_4	1,41	1,42	1,43
Al_2O_3	0,17	0,14	0,18
Fe_2O_3	0,37	0,16	0,25
Unlöslich in HCl . . .	0,91	1,08	1,19
H_2O	2,10	0,75	0,30
	99,84	99,86	99,91

2. Aus einer Fabrik in Widnes (Siedesalz), 1890.

	a) Handöfen	b) Hargreaves
Na_2SO_4	97,3	98,2
SO_3	1,3	0,6
Na Cl	0,4	0,2

(a ist zum Vergleich mit b angeführt.)

Morrison giebt folgende Analyse eines aus einem Gemische von 70 Siedesalz mit 30 Steinsalz erhaltenen Sulfats (wohl eines ausgesuchten Musters):

Na_2SO_4	96,83 Proc.,
NaCl	0,28 "
CaSO_4	1,44 "
Fe_2O_3	0,13 "
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,03 "
Al_2O_3	0,20 "
Freie Säure	0,30 "
Unlöslich	0,79 "
	100,00

Nach Lequin (Exp. de Paris 1889, Rapport du Jury, cl. 45, p. 75) bekommt man bei Anwendung von Steinsalz ein Sulfat von 94 Proc., bei der von raffiniertem (Siede-)Salz 97 Proc.

Es ist wichtig zu bemerken, daß das Hargreaves-Sulfat so gut wie gar kein Eisen aus den Gefäßen aufnimmt, und deshalb bei reinem Salze so gut wie eisenfrei ist. Die Spiegelglasfabriken in Lancashire verwenden allgemein das aus Siedesalz (S. 212) dargestellte „raffinierte“ Hargreaves-Sulfat, statt des sonst für die Bleipfannen gemachten (S. 137) oder speciell raffinierten (siehe folg. Cap.).

Das Ausbringen an Sulfat bei diesem Prozesse wird recht verschieden angegeben. Da, wo man über die sehr erheblichen Betriebschwierigkeiten hinausgekommen ist und durch rothes Sulfat nicht gestört wird, soll das Ausbringen, auf den Schwefelkies berechnet, eher höher als bei dem alten Verfahren, nämlich bis 430 Thle. 97 proc. Sulfat auf den wirklich verbrannten (als SO_2 in den Apparat eintretenden) Schwefel sein, was man auch gern glauben kann. Dagegen hat man bedeutend schlechtere Ergebnisse in anderen, weniger gut geleiteten Fabriken, wie es ebenfalls leicht erklärlich ist.

Für die Kosten des Processes seien nach Morrison folgende Daten gegeben, von denen er selbst angiebt, daß sie damals (1881) die günstigsten Verhältnisse vorstellten. Den Kohlenverbrauch rechnet er wie folgt (auf 1000 kg Sulfat):

Trocknen des Salzes	50 kg,
Heizung der Cylinder	150 "
Dampf	25—50 "
	225—250 kg.

Die früheren Angaben (s. auch in unserer ersten Aufl. S. 138) sind bedeutend höher, bis 460 kg, doch hat man jedenfalls seit jener Zeit gerade in diesem Punkte große Fortschritte gemacht.

Für den Arbeitslohn, vom Abladen des Schwefelkieses bis zum Aufladen des Sulfats, giebt Morrison (übrigens mit aller Reserve) 4 sh. 6 d. bis 6 sh. 6 d. pro Tonne, und für Reparaturen 5 d. pro Tonne; wir werden diese Zahlen als Minima betrachten müssen.

Nach Tomas (Manual of the Alkali Trade, p. 155) kostete 1880 das Hargreaves-Sulfat 32 sh., das aus Schwefelsäure und Kochsalz fabricirte 36 sh. die Tonne.

Vergleichung des „directen“ Verfahrens von Hargreaves und Robinsou mit der gewöhnlichen Sulfatfabrikation.

Es läßt sich gar nicht leugnen, daß principiell das „directe“ Verfahren vor dem älteren sehr große Vorzüge hat. Die Fabrikation von Schwefelsäure als eigenem Producte und deren nachträgliche Einwirkung auf Kochsalz in der Combination von Pfanne und Calcinirofen (oder einem der mechanischen Sulfatöfen) erfordert ungleich mehr Raum, als das directe Verfahren, und beansprucht weit mehr geübte Arbeiter und technisch-chemische Aufsicht. Die letztere darf auch beim Hargreaves-Verfahren durchaus nicht fehlen; aber man ist hier von dem guten Willen und der Geschicklichkeit der Arbeiter fast ganz unabhängig gegenüber dem Misico, dem man mit ihnen beim alten Verfahren, am schlimmsten bei der Bedienung der Sulfatpfanne läuft. Das Ausgangsmaterial ist beim directen Proceß, was den Pyrit betrifft, identisch mit dem alten; aber den Salpeter spart man ganz, und statt des Siedesalzes kann man das meist viel billigere Steinsalz, wenigstens theilweise, anwenden. Dabei bekommt man, wenn alles in richtigem Gange ist, beim Hargreaves-Verfahren notorisch ein reineres, vor Allem auch ein von Eisen so freies Sulfat, daß man das aus Siedesalz ohne Steinsalz (das in England stets eisenhaltig ist) dargestellte Product in den englischen Glashütten regelmäßig statt des „raffinirten Sulfats“ (S. 238) braucht. Die Condensation der Salzsäure ist trotz ihrer Verdünnung mit Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff in Folge ihrer ganz stetigen, continuirlichen, immer gleichmäßigen Entwicklung verhältnißmäßig sehr leicht, und man bekommt damit eine für die Chlorentwicklung hinreichend concentrirte Säure, obwohl diese in den meisten Fabriken nicht so stark wie bei Pfannen und Muffelöfen ist. Daß jedoch auch diese Stärke zu erreichen möglich ist, hat sich in Hautmont gezeigt (S. 231). Statt der stets reparaturbedürftigen Bleikammern, Sulfatpfannen und Defen besitzt man einen fast ohne Reparaturen gehenden, gasdichten Apparat, bei dem ein Ausblasen von schädlichen Gasen selbst beim Anwärmen des Sulfats vermieden werden kann.

Es ist ferner doch principiell einfacher, das feste Kochsalz gleich in festes Sulfat umzuwandeln, als erst flüssige Schwefelsäure darzustellen, in dieser Salz aufzulösen und das Product wieder zur Trockniß zu bringen, wobei eine Menge Wasser für die Kammeru in Dampf verwandelt und dort wieder zur Flüssigkeit condensirt, dann wieder im Sulfatofen in Dampforn gebracht und im Koks-thurm zum zweiten Male condensirt werden muß. Schon dies involvrt einen großen Wärmeverbrauch, da bei dem directen Verfahren viel weniger Dampf gebraucht wird. Die bei der Verbrennung des Pyrits entwickelte Wärme geht thatsächlich beim alten Verfahren ganz verloren, während sie bei dem directen Verfahren zu voller Wirkung kommt; obwohl natürlich nach bekannten physikalischen Gesetzen die erzeugte Gesamtwärme, abgesehen von der den überschüssigen Wasserdampf repräsentirenden, in beiden Fällen die gleiche sein muß, so liegt bei

dem neuen directen und einfachen Verfahren immer die Möglichkeit vor, sie auszunutzen und die Verluste durch Ausstrahlung auf ein Minimum zu beschränken, während bei dem alten Proceſſe mit seinen Umwegen eine solche Möglichkeit ganz ausgeschlossen ist. Hierüber ist auf S. 209 das Nähere gesagt worden.

Nach Auskunft von Herrn Morrison vom Sommer 1892 könne man nach langer Erfahrung sicher darauf rechnen, daß das nach Hargreaves fabricirte Sulfat 10 sh. pro Tonne billiger als das aus Kochsalz mit Schwefelsäure fabricirte zu stehen komme (vergl. oben Tomas, S. 234).

Gegenüber diesen Vortheilen werden (oder wurden zum Theil früher) folgende Nachtheile des directen Proceſſes geltend gemacht. Zunächst eignet er sich keinesfalls für kleinen oder auch nur mittelgroßen Betrieb; wie wir gesehen haben, steigen seine Vortheile mit Vergrößerung der Anlagen. Für große Fabriken siele dieser Einwurf ja hinweg; aber man warf dem Hargreaves-Verfahren vor, daß es etwa doppelt so viel Anlagelkosten als die entsprechenden Säurekammern und Sulfatöfen beanspruche, und daß das Gußeisenmaterial nicht denselben bleibenden Werth wie das Kammerblei habe. Man hat wohl hierbei in England kaum an die Kosten des Grund und Bodens und der Gebäude gedacht, da man dort für Bleikammern gar keine eigentlichen Gebäude errichtet; auf dem Continent, wo deren Kosten einen sehr großen Posten der Anlage ausmachen, stellte sich schon damals wohl der Unterschied viel weniger ungünstig für das neue Verfahren. Im Laufe der Zeit haben sich aber die Anlagelkosten des Hargreaves-Verfahrens sehr erniedrigt und sollen auch in England nicht höher, als die des alten Verfahrens sein. Tomas (Alkali-Trade, S. 155) giebt schon 1880 die Kosten einer Hargreaves-Anlage für 200 Tonnen Sulfat pro Woche, ausschließlich Kiesöfen und Salzsäurecondensation, auf 12 000 Pfd. Strl. an, gegenüber 14 000 Pfd. Strl. für Bleikammern, Pfannen und Öfen der alten Methode.

Seitdem man des Hargreaves-Proceſſes besser Herr geworden ist, kommen Beschädigungen durch Durchbrennen der Cylinder u. dergl. gar nicht mehr vor, und wenn diese wirklich, wie man sich ausdrückt, ewig dauern, so käme ja ihr unleugbarer geringer Abbruchswerth neben dem relativ hohen der Bleikammern nicht in Anschlag. Nach neuester Auskunft von Morrison beschränkt sich die Abnutzung der Batterie ausschließlich auf die Centralpfeiler, die sich allmählig inwendig mit Salzstaub füllen und dann der Corrosion anheimfallen.

Längere Zeit war auch der Kohlenverbrauch bei dem directen Verfahren höher als bei dem alten; dies hat sich aber in das Gegentheil verkehrt (S. 233). Ebenso ist die anfangs sehr große Unsicherheit des Ganges bei besserer Kenntniß des Proceſſes geschwunden; freilich braucht er noch immer gute Ueberwachung, aber doch nicht mehr, als in gut geleiteten Fabriken auch dem alten Proceſſe zu Theil wird, und mit viel weniger Zeitverlust. Unangenehm bleibt es immer, daß man drei oder vier Wochen nicht genau weiß, was herauskommen wird und dann möglicherweise eine große Masse Sulfat nicht probemäßig ist; seit Anbringung des hohlen Centralpfeilers (S. 221) u. s. w. ist die Controle der Temperatur, auf die Alles ankommt, viel leichter als früher.

Wie wir sehen, sprechen doch fast alle Umstände für das Hargreaves-Verfahren, das in der That schon in seiner Reife unter den englischen Fabri-

kanten die größten Hoffnungen erweckte und sich trotz der großen Kosten der Anlage verhältnißmäßig sehr rasch verbreitete. Im Jahre 1891 hatten in England sieben Fabriken Hargreaves-Apparate mit zusammen 110 Cylindern und einer Leistungsfähigkeit von etwa 200 Tonnen Sulfat pro Tag; in Frankreich sind drei Fabriken errichtet worden. Unter normalen Umständen, d. h. wie sie früher als solche angesehen wurden, wäre vermuthlich die Verbreitung des Hargreaves-Verfahrens eine immer mehr steigende gewesen und wäre dieses vielleicht das herrschende Sulfat-Darstellungsverfahren für die Großindustrie geworden. Aber es kam etwas zu spät; kaum hatte es seine Kinder- und Lehrjahre überstanden, als der weitere Fortschritt der Leblanc-Sodafabrikation durch die Ammoniak soda gehemmt wurde, was zur Folge hatte, daß die erstere genöthigt wurde, auf die (bei dem Hargreaves-Verfahren immerhin nicht leicht vollkommen lösbare) vollständige Gewinnung der Salzsäure im möglichst concentrirten Zustande das Hauptgewicht zu legen, sowie auch dahin führte, daß die Fabrikanten zögern mußten, weitere große Capitalien in einer Industrie festzulegen, die vielleicht ihrer gänzlichen Auslöschung in absehbarer Zeit entgegengeht.

Dem Hargreaves-Proceß ähnliche Verfahren.

Ein englisches Patent von Hutchinson (1. Januar 1876) bezweckt die Gewinnung alkalischer Sulfate aus ihren Chloriden nach demselben Princip, wie dem von Hargreaves und Robinson, nämlich durch Behandlung von Kochsalz mit einem erhitzten Gemenge von Schwefligsäuregas, Luft und Wasserdampf, jedoch in ganz verschiedener Art und Weise der Ausführung, nämlich so, daß die Chloride als Staubregen in den mit den hocherhitzten Gasen erfüllten Raum fallen gelassen werden. Ob das Patent je einmal praktisch versucht worden sei, kann man nicht hören; ein Erfolg davon ist sehr wenig wahrscheinlich.

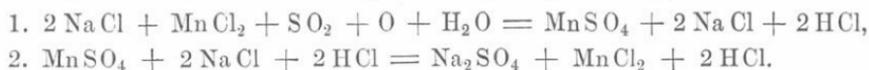
Eine andere Abänderung des Hargreaves'schen Verfahrens patentirten ferner Storr, Best und Morris am 10. April 1877 wie folgt: Man soll das Röstgas eines Pyritofens in den unteren Theil eines Rostthurmes treten lassen, in welchem eine Lösung von Chlornatrium oder Chlorkalium herabfließt; unten soll Sulfatlösung ausfließen, oben Salzsäuregas austreten.

Ganz ähnlich will Pohl (Engl. Pat. 5031, 1879) Schwefligsäure und heiße Luft in Chlornatriumlösung leiten, um so Sulfat darzustellen. Diese Abänderung des directen Verfahrens konnte wohl nie auf praktische Verwendbarkeit rechnen; ohne Sauerstoffüberträger ist diese Reaction sicher ganz unvollständig (s. unten).

Pedder (Engl. Pat. 4712, 1891) will das Hargreaves-Verfahren dadurch verbessern, daß dem Wasserdampf Salzsäuredampf beigemischt wird, was die Wirkung auf das Salz in den Cylindern erleichtern soll. Ferner soll man dem Salze, um es poröser zu halten, gleich etwas Sulfat in fester oder flüssiger Form beimengen, so daß jeder Salzkumpen an seiner Oberfläche schon immer eine bestimmte Menge Natriumsulfat enthält, die den mit Salzsäure angesäuerten Wasserdampf, wie er in die Cylinder eintritt, theilweise zersetzt (was soll das heißen?).

Die chemische Fabrik Rhénania (D. R. P. 73611) will die Salzfischen für das Hargreaves-Verfahren dadurch poröser und für die Zersetzung tauglicher machen, daß man dem Salz fein verteilte Brennstoffe, wie Kohle, Torf, Stroh, Sägespäne u. dergl. zumischt.

Die Société Daguin & Co. (Deutsch. Pat. 47990) will die Energie der Reaction zwischen SO_2 , O, H_2O und NaCl erhöhen und die dazu nöthige Temperatur herabsetzen, indem ein Sauerstoffüberträger in Form der Chlorüre oder Sulfate von Eisen, Mangan, Kupfer oder Zinn hinzugefügt wird (vergl. das schon zwei Jahre früher genommene Patent von Hargreaves, Robinson u. Hargreaves, S. 228). Bei Anwendung von Mangandioxyd gewinnt man Chlor. Man kann in wässerigen Lösungen arbeiten, z. B. eine Lösung 250 kg Kochsalz mit der äquivalenten Menge (370 kg) Manganchlorür versetzt, in der Siedehitze mit 10 proc. Schwefligsäuregas (das man mit Schwefelkies nie erreichen kann!) und Luft behandeln. Die Reaction kann man sich in zwei Phasen vorstellen, in deren zweiter das Manganchlorür zurückgebildet erscheint:



(Gesetzt, daß dies wirklich zuträfe, so wird eine reinliche Abscheidung von wasserfreiem Sulfat, ohne Verlust von zugleich als Verunreinigung wirkendem Mangansalz, kaum möglich sein.)

Sechstes Capitel.

Reinigung des Sulfats (Glauber-salz), Anwendungen.

Das meiste Sulfat wird im ungereinigten Zustande verwendet. Auch da, wo es verhältnißmäßig ziemlich rein sein muß, z. B. für die Spiegelglasfabrikation, sucht man dies zur Ersparniß von Kosten lieber schon von vornherein, z. B. durch Anwendung von Bleispannen (S. 137) oder durch das Verfahren von Hargreaves u. Robinson (S. 233) zu erzielen. Indessen geht dies nicht immer an, und es muß deshalb zuweilen eine besondere Reinigung vorgenommen werden, bei der entweder auf wasserfreies Sulfat oder auf krystallirtes Glauber-salz gearbeitet wird, letzteres natürlich nur in Ausnahmefällen (besonders für pharmaceutischen Gebrauch und für Kältemischungen), wo der Wassergehalt nichts schadet oder geradezu erforderlich ist, während er meist nicht nur den Transport vertheuern, sondern auch die Anwendung des Salzes unmöglich machen würde (z. B. für Soda- und Glasfabrikation).

Darstellung von reinem Sulfat in wasserfreiem Zustande.

Unter gewissen Umständen wird der Fall vorkommen, daß man reines Sulfat aus rohem durch Auflösen, Fälln der Verunreinigungen, Absitzen und Eindampfen