

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren

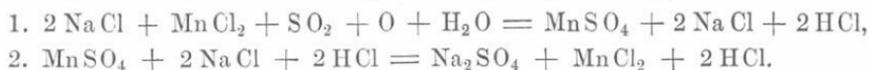
Lunge, Georg

Braunschweig, 1894

Sechstes Kapitel. Reinigung des Sulfats (Glaubersalz), Anwendungen

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, Fällern der Verunreinigungen, Absitzen und Eindampfen

darstellen muß. Für die Spiegelglasfabrikation namentlich ist es wichtig, das Eisenoxyd so gut wie immer möglich zu entfernen, weil es durch die dem Glasse nothwendigerweise zugesetzte Kohle in Drydul verwandelt wird, dessen grüne Farbe bei der Dicke des Spiegelglases viel unangenehmer als bei Walzenglas auffällt. Das rohe Sulfat enthält meist 0,1 bis 0,3 Proc. manchnal noch mehr, Eisen, welches durch Raffiniren bis auf 0,006 Proc. herabgebracht werden kann. In Frankreich muß man den Spiegelglasfabriken garantiren, daß das Sulfat nicht über 0,017 Proc. Eisen enthält.

Der Apparat und das Verfahren, welche in der Spiegelmanufactur St. Gobain in Stolberg angewendet wurden, sind von Zäckel beschrieben worden (Polyt. Journ. 69, 109; Wagner's Jahresber. 1861, S. 290). Man hatte dort eiserne Kästen von etwa 1,35 m Länge, 1,2 m Breite und 0,9 m Höhe, mit Wasser- und Dampfleitung; das Glaubersalz wird in eingehängten Sieben eingebracht, nachdem das Wasser erwärmt ist; wenn die Flüssigkeit auf 32° B. gekommen ist (wozu für jeden Kasten etwa 400 kg Glaubersalz gehören), wird das Sieb herausgenommen, etwa 12½ kg Kalk zu Brei gelöst, zugesetzt und gut umgerührt und nach vier Stunden von dem braunen Schlamme, der etwa 12,5 cm hoch ist, die klare Lösung mit Bleiebern abgelassen. Der Schlamm wird besonders mit heißem Wasser ausgewaschen und die erhaltenen Laugen zum Auflösen des rohen Glaubersalzes gebraucht. Die starken Laugen werden in Pfannen von 2,4 m Länge, 1,5 m Breite und 0,45 m Höhe abgedampft und die beim Sieden entstehenden kleinen Krystalle ausgesoggt und abtropfen gelassen; jede Pfanne liefert per Operation (12 Stunden) etwa 500 kg Glaubersalz. Das Salz wird dann noch in Flammöfen getrocknet, welche täglich sechsmal beschickt werden und jedesmal 250 kg Sulfat liefern. Die ganze Anlage, welche den Eindruck einer unzuweckmäßigen Häufung kleiner Apparate statt weniger größeren macht, soll circa 8100 Mk. gekostet haben. Der Raffinirverlust ist durchschnittlich 7 Proc., und die Calculation stellt sich wie folgt:

1612½ kg Sulfat à 15 Mk. pro 1000 kg . . .	241,88 Mk.
50 kg Kalk	0,40 "
Löhne (10 Mann)	19,20 "
Kohlen 28 Scheffel à 55 Pfg.	15,40 "
Zinsen des Anlagecapitals	1,08 "
Amortisation desselben (incl. fünfmonatliche Erneuerung der Pfannen, sonst fünfjährig)	11,70 "
Aufsichts- und Verwaltungskosten	5,00 "
Werkzeuge und Reparaturen	6,00 "
Dampfheizung	3,00 "

Product 1500 kg raffinirtes Sulfat = 303,66 Mk.

Ich habe selbst Hunderte von Tonnen reinen Sulfats für eine Spiegelglasfabrik nach dieser Art dargestellt, wobei ganz genau dieselben Apparate zur Anwendung kamen, welche bei der Raffinirung der Secunda=Soda zu Prima=Soda gebraucht werden; auch das Verfahren selbst ist so völlig analog dem letzteren, daß eine specielle Beschreibung desselben hier unterbleiben kann. Es sei

nur erwähnt, daß nach dem Auflösen die Lösung mit gerade so viel Kalk und ganz wenig Chlorcalcium gekocht wurde, daß eine völlig neutrale, wasserklare und eisenfreie Lösung entstand, welche dann, nach völligem Absitzen, in einer offenen Pfanne mit Koksfeuer zu Salz eingedampft wurde; letzteres wurde in einem Flammofen getrocknet und gemahlen.

Statt das Sulfat durch Eindampfen auszuschleiden, kann man es auch durch Erkalten der warmen Lösung krystallisiren lassen und aus dem krystallisirten, 10 Mol. Wasser enthaltenden Glaubersalze das wasserfreie Sulfat nach dem Verfahren von Péchiney (Deutsch. Patent Nr. 1842, 12. Januar 1878) ausschleiden. Man erwärmt es in einem mit Rührwerk versehenen Gefäße durch Dampf auf 40 bis 50° und setzt, wenn die Masse in ihrem Krystallwasser geschmolzen ist, Magnesiumsulfat oder Chlornatrium, oder ein Gemenge beider hinzu; es scheidet sich wasserfreies Sulfat (Thenardit) aus, welches man durch Filtriren oder Centrifugiren für sich erhält. Mit 16 bis 20 Thln. Kochsalz auf 100 Thle. Glaubersalz kann man 90 Proc. des letzteren fällen; mit 45 Thln. sols mixtes (d. i. $45 \text{ NaCl} + 55 \text{ MgSO}_4$) auf 100 Glaubersalz sämmtliches Na_2SO_4 . Dieses Verfahren ist schon oben, S. 108, näher beschrieben worden.

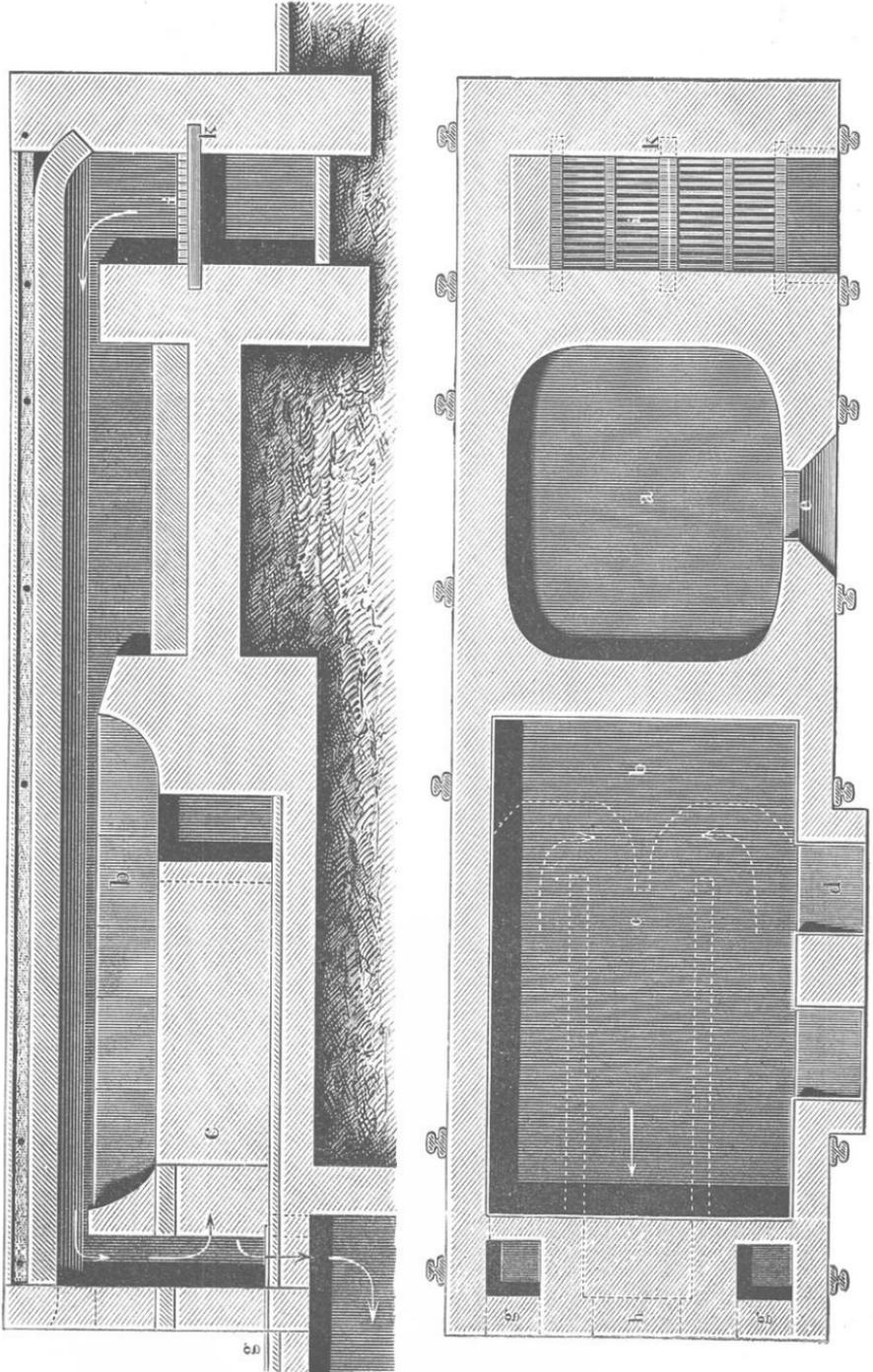
Auch durch Ausfuggen von Thenardit aus einer gesättigten warmen Lösung von rohem Sulfat oder rohem Glaubersalz kann man reines Sulfat darstellen. In Staffurt zieht man dieses Verfahren demjenigen von Péchiney vor, das ein zu stark chlorhaltiges Sulfat ergeben soll.

Man verfährt dort nach Pfeiffer's Handbuch der Kaliindustrie (S. 299) wie folgt. Aus dem gut abgespritzten Rohglaubersalz wird eine bei 33° C. gesättigte Lösung dargestellt, die man klar abhebert, und aus der man wasserfreies Sulfat ausfuggt und calcinirt. Beides geschieht in einem einfachen Flammofen (Fig. 89, 90 u. 91), Maßstab 1:50, der mit Koks gefeuert wird. Die Flamme schlägt zuerst über den Calcindirraum *a*, dann über die schmiedeeiserne Pfanne *b*, und zuletzt noch durch die Züge *c* unter die letztere. Auf dem Gewölbe wird eine ringsum mit Mauerwerk umschlossene Pfanne zum Auflösen des Glaubersalzes aufgestellt. Von hier gelangt die Lösung nach *b*; das hier ausfallende wasserfreie oder wasserarme Salz wird vermittelst der Ausbuchtungen *d* durch eine gelochte Krücke oder Schaufel ausgefuggt, durch *e* in den Calcindirraum eingetragen, ausgebreitet und dort rasch in ein blendend weißes, trockenes Pulver verwandelt, *f* zeigt die Verankerung, *ggh* die Reinigungsöffnungen und den Schieber, *ik* den Kofst und dessen Träger. Die Kosten für die Darstellung von 1000 kg calcinirtem Salz betragen 15 bis 20 Mk.; man braucht dazu 2500 kg Rohglaubersalz; Verpackung wie bei krystallisirtem Salz (S. 241).

Man könnte durch mechanische Einrichtungen, z. B. die Thelen'schen Pfannen (Cap. 13), die Arbeit des Soggens erheblich billiger machen, würde aber dann wohl kaum ein genügend eisenfreies Product erhalten.

Herman (Engl. Pat. 13983, 1887) patentirt nichts als das bekannte Verfahren: Auflösen des Sulfats in Wasser, Drydation und Fällung des Eisens durch Chlorcalcium und Alkali und Eindampfung in Pfannen mit mechanischem Rührwerk, Ausfuggen in der Hitze und Ausschleudern des wasserfreien Sulfats. Die von ihm vorgeschriebenen Apparate möge man im Original oder im Journ. Soc.

Fig. 89 u. 90.

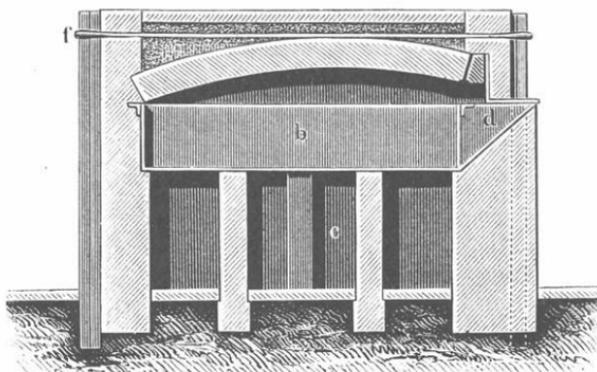


Chem. Ind. 1888, p. 674 nachsehen. Die Pfanne ist so eingerichtet, daß die Rauchgase nicht mit der Flüssigkeit in Berührung kommen.

Pemberton (Amer. Pat. 392 286) will wasserfreies Salz durch Schmelzen von Glaubersalz in einer heiß gesättigten Glaubersalzlösung darstellen.

Reines krystallisiertes Glaubersalz. Wenn das reine Glaubersalz nicht wasserfrei, sondern krystallisiert erhalten werden soll (es wird jetzt nicht mehr viel in diesem Zustande dargestellt, außer für medicinische Zwecke, während es früher in großem Maßstabe zur Verfälschung der Soda und des Bittersalzes diente), so verfährt man ganz wie beim Auflösen zu raffiniertem Sulfat, dampft aber die warme, klar abgeseigte Lösung nicht ab, sondern läßt sie, nöthigenfalls durch Leinwand filtrirt, in Krystallisirgefäße laufen. Wenn man diese groß und flach wählt (etwa 3 bis 4 cm tief) und die Lösung vor Erschütterungen bewahrt, so krystallisirt das Glaubersalz in langen, dicken, durchscheinenden Prismen, sehr ähnlich der krystallisirten Soda, von welchen man die Mutterlauge durch Oeffnen eines Zapfenloches am Boden des Krystallisirgefäßes ablaufen läßt, worauf man die

Fig. 91.



Krystalle mit der Schaufel, nöthigenfalls mit Zuhilfenahme des Meißels, herausnimmt, auf einer Bank von weichem Holz ausgebreitet läßt, bis sie oberflächlich abgetrocknet sind, und sie verpackt, ehe die Trocknung bis zur anfangenden Verwitterung vorgeschritten ist. Durch Zusatz von 12 Thln. calcinirter Soda auf 100 Thle. Sulfat soll man die Krystalle bedeutend größer, fester und der Soda ähnlicher machen können; dies geschieht direct zum Zwecke, um das Product als „beste schottische Soda“ zu verkaufen (Swindells, Chem. News 16, 227)!

Wenn man aber die Krystalle recht klein haben will, so läßt man die geklärte Lauge in tiefere Krystallisirgefäße laufen, und sobald die Temperatur unter 33° sinkt, fängt man an langsam mit einem Holzspatel umzurühren, bis die Lösung vollständig erkaltet ist. Dadurch wird die Krystallisation gestört, und statt der großen Prismen treten kleine Nadeln auf, welche der gewöhnlichen Form des Bittersalzes sehr ähnlich sind und früher auch unter dem Namen „Epsom salts“ (dem englischen Namen für Bittersalz) im Handel waren. Ueberhaupt wurden sie nur zum Zwecke der Verfälschung des Bittersalzes dargestellt, was sich bei

dem niedrigen Preise des letzteren jetzt kaum lohnen möchte. Sie sind von dem echten Bittersalz natürlich sofort, z. B. durch Probiren mit Sodaauflösung, zu unterscheiden, welche mit dem echten Bittersalz einen Niederschlag giebt, aber nicht mit dem falschen. Mischungen beider lassen sich selbstverständlich nicht auf so einfache Weise, sondern nur nach den gewöhnlichen Regeln der Analyse erkennen.

Zu Krystallisirgefäßen kann man benutzen: in kleinerem Maßstabe irdene Schüsseln, in größerem Holzbottiche (welche schwer dicht zu halten sind), ausgebleite Holzkasten, auch allenfalls gußeiserne oder schmiedeeiserne Gefäße. Jedoch müssen letztere vor dem Gebrauch und nachher beim Leerstehen immer mit einem Ziegel oder mit Bimsstein blank geschuert werden, und trotzdem sind Eisenflecke auf den den Wänden anliegenden Krystallen meist nicht zu vermeiden. Eher geht dies an, wenn man die blank geschuerte und getrocknete Oberfläche mit einem guten doppelten Anstrich versieht, z. B. mit Eisenmennige (Eisenoxyd und Thonerde) in Leinöl abgerieben und mit Siccativ versetzt, um vollständiges Trocknen zu bewirken. Von Zeit zu Zeit muß man einen neuen Anstrich geben.

Pfeiffer (Kali-Industrie, S. 297) beschreibt die Reinigung des Glaubersalzes in Staßfurt wie folgt. Man entfernt zuerst die dem rohen Salze anhängende Mutterlauge durch Abspülen mit kaltem Wasser und krystallisirt es dann um, wobei man drei verschiedene Formen herstellt: 1. dünne Nadeln, früher zur Verfälschung des Bittersalzes gesucht, 2. gleichmäßig ausgebildete, mittelstarke Nadeln oder Säulen, für pharmaceutische Zwecke, 3. hauptsächlich: kurze, dicke Prismen, genannt „Sodafacon“, früher oft zum Verfälschen von Krystall-Soda benutzt. Man löst das Rohsalz mit Mutterlauge (die erst nach längerem Gebrauche erneuert werden muß) unter Zusatz von Wasser um, bis die bei 40° C. gewogene Stärke 30° B. (25 1/2° D.) beträgt, unter Anwendung von Dampf, klärt eine Stunde lang und läßt in hölzernen oder ausgebleiten eisernen Gefäßen abkühlen, die für größere (2 bis 3 cm) Krystalle mindestens 60 cm tief sein müssen. Zur Beförderung der Krystallisation hängt man glatte Holzstäbe oder Bleistreifen ein, weniger gut mit Bleistücken beschwerte Fäden, von denen sich leicht Krystalle ablösen und durch Erschütterung der Flüssigkeit feine Nadeln geben. Bei hölzernen Gefäßen dauert die Krystallisation im Sommer 10 bis 20 Tage, im Winter die Hälfte. Nach dem Ablassen der Mutterlauge werden die Krystalle mit Holzspateln u. s. w. abgelöst und mit Holzschaukeln auf die Abtropfbühnen aufgegeben, wo man sie noch mit Wasser nachspritzt. Das Trocknen soll, wenn die Krystalle ihren Glanz behalten sollen, bei 25 bis 35° geschehen, was z. B. über einem (mit Eisenplatten abgedeckten) Feuerzuge auf Herden geschehen könne. Zur Erreichung der nöthigen Temperatur wird noch mit Dampfheizung nachgeholfen. Die Kosten für Umkrystallisiren in große harte Krystalle und Trocknen derselben betragen bei mittlerer Production 15 bis 20 Mk. die Tonne. Man braucht dazu im Sommer 1150, im Winter 1080 kg Rohglaubersalz; die Verpackung in mit blauem Papier ausge schlagenen Fässern kostet 20 Mk. pro Tonne.

Soll kleiner krystallisirtes Salz dargestellt werden, so bringt man die Lösung bei 34° C. zur Sättigung (1 Thl. Glaubersalz auf 3 Thle. Wasser), klärt durch Zusatz von ein wenig Kalkmilch und läßt krystallisiren. Um nadel förmige Krystalle zu erzielen, wird die Lösung öfters umgerührt.

Um ganz eisenfreies Glaubersalz aus rohem zu erhalten, behandeln Schmalz und Löwig (Deutsch. Pat. 23 378) das krystallisirte Kochsalz mit concentrirter Salzsäure, wobei unter starker Erniedrigung der Temperatur etwa die Hälfte des Natriums als Kochsalz ausfällt, während die andere Hälfte als Natriumbisulfat in Lösung bleibt. Diese wird nun zu einer siedenden, mit Kochsalz gesättigten Lösung von Kieserit gesetzt und noch heiß über gemahlenes Steinsalz filtrirt; beim Erkalten krystallisirt eisenfreies Glaubersalz aus; in Lösung bleibt ebensolches, aber mit Kochsalz verunreinigt, und Bittersalz, die beide zur Sättigung der Kieseritlösung dienen. (Dieses Verfahren, bei dem eine große Menge von Salzsäure verloren geht, ist augenscheinlich viel zu theuer, selbst wenn es seinen Zweck erreichen sollte, was nicht ganz klar ist.)

Löwig u. Co. (Deutsch. Pat. 25 777) wollen das Eisen durch Electricität ausscheiden. Die neutrale Lösung wird in ausgebleite Behälter, die die Anode bilden, gebracht; die Kathode besteht aus Kupfer oder Eisen. An der Anode bildet sich Bleisuperoxyd und Sulfat (?), an der Kathode wird das Eisen metallisch ausgeschieden (?).

Nur der kleinere Theil des Sulfats wird direct in der Industrie verbraucht, der größere Theil dient bisher noch immer als Durchgangsstadium für die Sodafabrikation. Von dem anderweitig verwendeten Sulfat wird der größte Theil von der Glasfabrikation in Anspruch genommen; das reine für Spiegelglas und weißes Hohlglas, das rohe für Fensterglas und grünes Hohlglas. Sonstige Anwendungen sind: zur Ultramarinfabrikation; zur Darstellung von krystallisirtem Glaubersalz, zum Weizen von Samenkörnern, um sie vor dem Brand zu bewahren (Wagner's Jahresh. 1856, S. 189); zur Zerlegung des Chlorcalciums in den Mutterlaugen in Salpeterfabriken; zu derjenigen des essigsauren Kalkes, um Natriumacetat zu erhalten; zu der des unterchlorigsauren und unterschwefligsauren Kalkes; ganz ähnlich auch zur Darstellung einiger anderer Natronsalze aus den Kalksalzen, z. B. in der Theerfarbenindustrie. Nach Eitner (Wagner's Jahresh. 1880, S. 805) soll sich calcinirtes Sulfat vortrefflich zur Conservirung der Grünhüte eignen.

Siebentes Capitel.

Condensation der Salzsäure bei der Sulfatfabrikation.

Nothwendigkeit der Condensation. Beschädigung des Pflanzenwuchses.

In der Kindheit der Sulfatfabrikation wurde häufig gar kein Versuch gemacht, die Salzsäure zu condensiren, und so lange als die Fabriken sehr klein waren, ertrugen die Nachbarn die Unbequemlichkeit; aber als dieses schädliche Gas z. B. aus Muspratt's Kaminen in Liverpool in Strömen entwich, zwang ihn die Stadtbehörde von Liverpool, seine Fabrik einzustellen, die er dann in