

der Scale. Da nun 16,32 g Saccharose 17,18 g Invertzucker entsprechen, so geht die obige Gleichung

$$27,418 : - \left( 42,4 - \frac{t}{2} \right) = m : x.$$

über in den Ausdruck:

$$17,18 : - \left( 42,4 - \frac{t}{2} \right) = m : x.$$

Die Berechnung und die Beurtheilung der Resultate sind hier natürlicherweise identisch mit den bei der Besprechung des Apparates Soleil-Ventzke erörterten.

[Schluss folgt.]

## Zur Kenntniss des Ammoniaksodaprocesses.

Von

H. Schreib.

[Schluss von S. 448.]

Der wichtigste Punkt bei meinem Verfahren, die Regenerirung der Salmiakkochsalzlaugen, kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden. Es lässt sich z. B. den Laugen zuerst Ammoniak und Kohlensäure bez. Ammoncarbonat zusetzen, und es folgt dann die Behandlung mit Salz und hierauf die Abkühlung; oder es geschieht die Einleitung von Ammoncarbonat und Behandlung mit Salz zu gleicher Zeit, und zum Schluss lässt man die Kälte einwirken. Bei dem ersten Verfahren würde die zu regenerirende Lauge zuerst in eine Colonne gepumpt werden, in welche das entwickelte Ammoncarbonat strömt, und dann in einem andern Gefäss mit Salz zuerst in der Wärme und dann in der Kälte behandelt werden. Im zweiten Falle geschieht die Behandlung in einem einzigen Apparat; hierzu soll die nebenstehende Einrichtung Fig. 171 benutzt werden.

Die von den Filtern kommende Salmiak-Kochsalzlösung wird in den Kessel *A* gepumpt, welcher mit dem Kessel *B* durch Rohrleitungen *a* und *b* verbunden ist. *B* wird mit festem Steinsalz gefüllt, welches auf dem Siebboden *c* aufliegt und dadurch verhindert wird, durch Rohr *b* nach *A* zu fallen. Wenn dann die beiden Kessel mit Lauge bis zur Höhe *i* gefüllt sind, so löst die in *B* befindliche Lauge Salz auf, wird dadurch specifisch schwerer und sinkt durch *b* nach *A*, infolge dessen durch *a* neue Lauge nachgesaugt wird. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis alle Lauge in beiden Kesseln gleichmässig mit Salz gesättigt ist. Unterstützt wird dieser Kreislauf durch die

Einleitung von Ammoncarbonat bez. Ammoniak und Kohlensäure vermittels Rohrleitung  $d$ , wodurch die Flüssigkeit in steter Bewegung gehalten wird. Wenn Kohlensäure und Ammoniak getrennt entwickelt und eingeleitet werden, so muss man darauf achten, dass Kohlensäure nie im Überschuss vorhanden ist, da sich sonst Natriumbicarbonat abscheiden würde; man muss daher stets einen Überschuss an freiem Ammoniak haben. Durch die Einleitung der Gase erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark; man lässt die Temperatur, wie schon bemerkt ist, bis auf etwa  $50^{\circ}$  steigen, da sich dann etwas mehr Kochsalz löst als bei niederer Temperatur. Dasselbe bewirkt beim nachherigen Abkühlen eine stärkere Fällung von Salmiak. Wenn die Temperatur zu hoch steigen sollte, so wird durch die Kühlslange  $K$  Wasser zur Abkühlung geleitet.

Die Construction des Apparates erlaubt auch, falls es nöthig wird, während des Betriebes Kochsalz nachzufüllen. Es wird dann Hahn *e* geschlossen und durch *g* Druckluft eingeführt, dadurch wird *B* von der Flüssigkeit entleert und kann nach Schluss von Hahn *f* durch ein in der Zeichnung weggelassenes Mannloch frisch gefüllt werden.

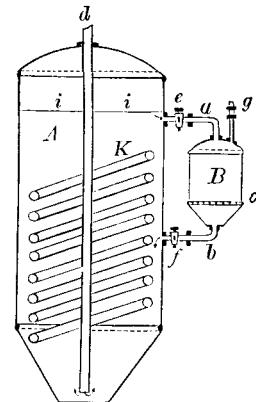


Fig. 171.

Wenn die Flüssigkeit genügend mit Ammoncarbonat gesättigt ist, geht man zur Kühlung über, welche durch Kühlslange *K* bewirkt wird. Je weiter die Kühlung getrieben werden kann, um so vortheilhafter ist es, denn um so vollständiger erfolgt die Ausfällung des Salmiaks. Es ist jedoch nicht nöthig, unter  $+5^{\circ}$  zu gehen, man wird sich unter Umständen sogar mit  $+10^{\circ}$  begnügen können; diese Temperatur muss allerdings als das Minimum bezeichnet werden. Wenn Kühlwasser von dieser Temperatur nicht zur Verfügung steht, so muss zur künstlichen Kühlung geschritten werden, also zur Anwendung einer Kühlmaschine.

Wenn die Lösung genügend gekühlt ist, lässt man absitzen, wodurch es möglich wird, den grössten Theil der Flüssigkeit klar abzuziehen; der Rest sammelt dem darin suspendirten Salmiak kommt auf Filter zum Abnutschen. Es ist dabei nöthig, die Masse

auf dem Filter stark zu röhren und zu schlagen, um eine möglichst vollkommene Trennung der Flüssigkeit vom Niederschlage zu erzielen. Ein Auswaschen darf nicht stattfinden, da sonst zu viel von dem leichtlöslichen Salmiak in Lösung gehen würde. Von den Filtern gelangt der Salmiak in Pressen, um die letzte noch anhängende Lösung abzugeben.

Auf die geschilderte Art abgeschiedener und gepresster Salmiak enthält etwa 98 Proc. Ammonchlorid und 2 Proc. Kochsalz. Die abfiltrirte und abgepresste Lösung gelangt direct in die Carbonisatoren, um in diesen mit Kohlensäure zur Darstellung von Natriumbicarbonat behandelt zu werden, während der abgepresste Salmiak zur Erzeugung von Ammoniak bez. Ammoncarbonat geht.

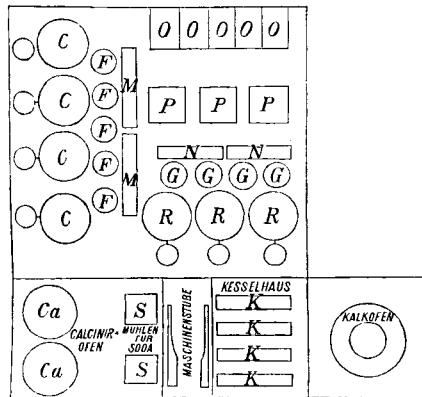


Fig. 172.

Diese Regenerirung kann auf zwei verschiedene Arten vorgenommen werden. Im ersten Falle erfolgt die Zersetzung des Salmiaks durch gemahlenen kohlensauren Kalk in der Hitze; es entsteht dann festes Chlorcalcium und gasförmiges Ammoncarbonat, welches direct in den Betrieb geht. Soll der Salmiak auf nassem Wege zersetzt werden, so wird er in Wasser gelöst und auf die gewöhnliche Art destillirt. Man kann auf diese Weise eine sehr hohe Concentration anwenden und erhält nach der Destillation eine fast reine Chlorcalciumlösung.

Ich will die Vortheile der einen oder andern Art der Verarbeitung nachher besprechen und vorläufig eine Übersicht der Verarbeitung geben, zu deren Erläuterung die nebenstehende schematische Skizze (Fig. 172) dienen mag. Hierbei ist die Verarbeitung des Salmiaks auf trockenem Wege angenommen. Die Skizze stellt den Aufriss des Erdgeschosses einer Ammoniaksodafabrik nach meinem Verfahren dar, die im ersten Stock befindlichen Colonnen-

apparate zum Waschen der abgehenden Gase fehlen demgemäß.

Der Gang der Fabrikation ist folgender. In den Carbonisatoren *C* wird die ammoniakalische Kochsalzlösung mit Kohlensäure völlig gesättigt und dann sammelt dem ausgefällten Natriumbicarbonat auf die Filter *F* gebracht. Die Carbonisatoren haben dieselbe Einrichtung wie die zur Regenerirung benutzten Gefäße Fig. 171, der Nebenkessel *B* dient dazu, die Flüssigkeit stets mit Salz gesättigt zu halten (vgl. Z. 1888 S. 287).

Die von den Filtern ablaufende Chlorammonium-Chlornatriumlauge sammelt sich in den Montejus *M* und wird aus diesen direct in die Regeneratoren *R* gedrückt, welche, wie Fig. 171 zeigt, eingerichtet sind. In diese tritt das aus den Retortenöfen *O* entwickelte Ammoncarbonat; die Reaction geht dann in der oben beschriebenen Weise vor sich. Nach der Abkühlung gelangt die Lösung sammelt dem suspendirten Salmiak auf die Filter *G*, wo die hauptsächlichste Trennung von Salmiak und Lösung stattfindet. Der Salmiak geht von den Filtern in die Pressen *P* und von da nach den Retortenöfen, um mit Calciumcarbonat gemischt erhitzt zu werden; das entwickelte Ammoncarbonat wird in die Kessel *R* geleitet. Die auf den Filtern und Pressen erhaltene Lauge, welche sich in den Montejus *N* sammelt, wird in die Carbonisatoren *C* gepumpt und der Kreislauf beginnt von Neuem. Wenn die Verarbeitung des Salmiaks auf nassem Wege stattfinden soll, so fallen die Retortenöfen fort und es treten an deren Stelle Destillirkessel. Wenn auch die Verarbeitung des Salmiaks auf trockenem Wege die normale ist, so wird man unter Umständen auch die nasse Destillation wählen. Gegenüber dem alten Verfahren sind bedeutende Vortheile vorhanden. Beim alten Verfahren hat man es mit sehr grossen Flüssigkeitsmengen zu thun, da man die Laugen ja nehmen muss, wie sie in der Fabrikation erhalten werden, hinzu kommen die Waschwasser und als weitere Verdünnung das Wasser der Kalkmilch und das durch Verflüssigung des zum Kochen verwendeten Dampfes entstehende Wasser. Bei meinem Verfahren kann man jedoch die Concentration beliebig stark nehmen, da man den Salmiak in fester Form hat.

Die Verdünnung, welche die Flüssigkeit dann noch durch den Dampf und die Kalkmilch erhält, kann man gleich berücksichtigen. Da also<sup>1)</sup> in Folge der Concentration

<sup>1)</sup> Es ist allerdings auch möglich, die Verdünnung der Destillationslauge durch das Wasser

der zu destillirenden Lösung die Flüssigkeitsmengen nicht so gross sind wie beim gewöhnlichen Verfahren, so wird demgemäß auch weniger Dampf zum Kochen gebraucht. Man kann rechnen, dass die Menge der Destillationslaugen nur den dritten Theil beträgt wie beim gewöhnlichen Verfahren. Dementsprechend kann man annehmen, dass nur die halbe Kohlenmenge zur Destillation nöthig ist. Es ist ferner klar, dass die Destillationsgefässe entsprechend kleiner sein können, wodurch eine Ersparniss an Anlagecapital und an Raum eintritt.

Der dritte grosse Vortheil liegt darin, dass man nach beendeter Destillation eine Lösung erhält, welche eine fast reine und ziemlich concentrirte Chlorcalciumlösung darstellt. Man wird also, wenn man das Chlorcalcium in fester Form haben will, um es auf Salzsäure oder Chlor zu verarbeiten, nicht so viel Schwierigkeiten haben wie beim gewöhnlichen Verfahren, wobei in den einzudampfenden Laugen viel Kochsalz neben dem Chlorcalcium vorhanden ist. Dies macht eine Trennung der beiden Salze nöthig, die schwierig auszuführen ist. Die kleine Menge Kochsalz, welche bei meinem Verfahren im Salmiak verbleibt und demgemäß in der Chlorcalciumlauge steckt, kommt nicht weiter in Betracht. Es liegt ferner auf der Hand, dass bei meinen concentrirten Laugen das Eindampfen nicht so kostspielig ist, wie bei den verdünnten Laugen des gewöhnlichen Verfahrens<sup>2)</sup>. Wendet man statt des Kalkes Magnesia zur Destillation an, so treten dabei dieselben Vortheile auf; die Trennung des Chlor-magnesiums vom Salz fällt fort und das Eindampfen stellt sich billiger.

Natürlich ist und bleibt der einfachste Weg, um das Chlorcalcium in fester Form zu erhalten, der, dass man den Salmiak mit gemahlenem Kalkstein bez. dem Causti-

der Kalkmilch zu vermeiden, indem man den Kalk in fester Form einführt; zu diesem Zwecke sind schon mehrere Apparate construit. Ich verwende dazu die schon beschriebene Einrichtung Fig. 171. Es wird dann der Kessel A mit der zu destillirenden Lauge gefüllt, während B den gebrannten Kalk aufnimmt. Wenn dann die Ventile geöffnet sind, kann die Lauge durch B circuliren, der Kalk löst sich und rutscht durch Rohr b nach A. Bei dieser Weise, den Kalk in die Destillation einzuführen, wird Verdünnung vermieden und die beim Lösen des Kalkes entstehende Wärme ausgenutzt.

<sup>2)</sup> Bei der Destillation einer so concentrirten Salmiaklösung, wie sie nach dem geschilderten Verfahren erhalten wird, ist es auch vielleicht möglich, dieselbe mit Calciumcarbonat zu destilliren, namentlich wenn solcher in Form von Caustisierungsschlamm zur Verfügung steht. Es wird dann auch direct Ammoncarbonat erhalten (vgl. S. 211 d. Z.)

rungsschlamm aus der Fabrikation von Ätz-natron in Retorten erhitzt. Man erhält dann das Chlorcalcium in geschmolzenem Zustande fast wasserfrei und kann es dann zu jedem beliebigen Zwecke verwenden. In gegenwärtiger Zeit, in welcher die Bestrebungen zur Vervollkommnung des Ammoniaksodaproesses hauptsächlich darauf gerichtet sind, bei demselben Salzsäure bez. Chlor auf möglichst billige Weise darzustellen, ist die Gewinnung des Chlorcalciums in festem Zustande werthvoll. Erst die Gewinnung von Salzsäure bez. Chlor macht den Ammoniaksodaprocess vollkommen und wird ihn befähigen, den Le Blanc-Process zu verdrängen.

Ein weiterer Vortheil der directen Zersetzung des Salmiaks durch Calciumcarbonat ist der, dass man Ammoncarbonat erhält, dass also dieses statt des freien Ammoniaks in die mit Kohlensäure zu sättigenden Laugen geleitet wird. Es ist also die Hälfte der zur Darstellung des Bicarbonates nöthigen Kohlensäure gleich im Anfang schon vorhanden, so dass bei der Carbonisation weniger Kohlensäure einzuleiten ist. Hierdurch wird erheblich an Maschinenkraft (für die Kohlensäurepumpe) und an Zeit gespart, da die Dauer der Einleitung von Kohlensäure eine kürzere wird. Ebenso können die zur Carbonisirung benutzten Kessel kleiner sein.

Man kann ferner rechnen, dass beim gewöhnlichen Verfahren auf 100 Th. Natrium-carbonat mindestens 200 Th. Kochsalz gebraucht werden. Bei Anwendung der stetigen Regenerirung der Laugen werden nur 115 bis 120 Th. Kochsalz verbraucht, entsprechend einer Ersparniss von 80 k Salz auf 100 k Soda. Für Fabriken, welche ihr Salz weiter beziehen müssen, tritt somit bei einem Salzpreise von 1 M. für 1 hk eine Ersparniss von 80 Pf. für 1 hk Soda ein. Bei den unmittelbar in der Nähe von Steinsalzlagern belegenen Fabriken beträgt die Ersparniss natürlich weniger, aber bei allen Fabriken tritt übereinstimmend der Vortheil auf, den Salmiak oder das Chlorcalcium in fester Form zu erhalten.

Auf einen Punkt muss ich noch zurückkommen, nämlich auf die beim Waschen des Bicarbonates erhaltenen Waschwasser. Es ist klar, dass, wenn stets das zum Waschen verwendete Wasser in die Laugen gelangt, diese bis ins Unendliche verdünnt werden würden. Diese Sache ist indess nicht so schlimm, als sie anfangs aussieht.

Es ist ja gewiss, dass eine bestimmte Menge Waschwasser ständig zum Waschen des Bicarbonates in den Betrieb geht, die-

selbe gelangt jedoch nicht vollständig in die abfallende Lösung, da ein Theil immer im Bicarbonat zurückbleibt, welches etwa 30 Prozent Wasser behält. Dieses Wasser ist jedenfalls in Form einer reinen concentrirten Bicarbonatlösung vorhanden, durch welche die Salmiak-Kochsalzlösung verdrängt ist.

Wenn im Bicarbonat kein Salmiak enthalten ist — und das kann vermieden werden — so ist das Auswaschen desselben nur ein Verdrängungsprocess. Es soll die an den Bicarbonatkristallen haftende Chlorammonium-Chlornatriumlauge durch das zum Auswaschen verwendete Wasser bez. die sich bildende Bicarbonatlösung verdrängt werden. Theoretisch betrachtet ist es wohl denkbar, dass die am Bicarbonat haftende Mutterlauge genau durch ein gleiches Volumen Wasser verdrängt würde. Dann würde gar kein Wasser in die zu regenerirenden Laugen gelangen, also auch keine Verdünnung derselben entstehen. Das ist nun wohl nicht möglich, indess ist es gewiss, dass die erste von den Filtern nach dem Aufgiessen des Waschwassers erhaltene Lösung vollständig unveränderte Mutterlauge ist, die also mit zur Regeneration wandert. Es würde hier zu weit führen, wollte ich näher darauf eingehen, wie viel Waschwasser gebraucht wird oder wie die Waschwasser zusammengesetzt sind, bez. wie gross die Menge der von den Filtern ablaufenden Lösung ist, die man, um Verdünnung zu vermeiden, nicht mit in die zu regenerirenden Laugen gelangen lassen darf. Auf diesen Punkt komme ich wohl später einmal zurück und erwähne nur kurz, dass nur eine ganz geringe Menge Lösung übrig bleibt, die nicht mit in die Regenerirung geht, und zur Gewinnung des darin enthaltenen Ammoniaks für sich destillirt werden muss.

Bei der nassen Verarbeitung des Salmiaks, wenn derselbe also doch wieder gelöst werden muss, würde man als Lösungsmittel die übrig bleibende Lauge mit verwenden.

Es ist übrigens vielleicht möglich, die erwähnte Destillation ganz zu vermeiden, wenn es nämlich gelingt, die dem Bicarbonat anhaftende Mutterlauge durch ein anderes Mittel als Wasser zu entfernen. Das Auswaschen ist, wie gesagt, nur eine Verdrängung, es soll von dem Niederschlag nichts gelöst werden; da ist es wohl möglich, diese Verdrängung mit einer Flüssigkeit auszuführen, welche kein Bicarbonat löst und nicht auf die Mutterlauge wirkt, damit aus dieser kein Kochsalz oder Salmiak ausfällt.

Hierzu möchte sich das zu ähnlichen Zwecken in der Zuckerfabrikation verwendete Mineralöl eignen, wie es von Seyffert vorgeschlagen ist. Es würde demgemäß auf Filtern oder in Schleudern so viel als möglich das Bicarbonat von der Lauge getrennt werden, worauf das Nachwaschen mit Mineralöl erfolgt. Es ist hierbei vorausgesetzt, dass kein Salmiak oder Kochsalz in fester Form im Bicarbonat vorhanden ist, welche natürlich zurückbleiben und das Bicarbonat verunreinigen würden. Ammoniumbicarbonat, welches mit ausgefallen ist, stört nicht, da dieses beim Calciniren des Bicarbonates wiedergewonnen wird. Ein Waschen der vom Bicarbonat bei der Verarbeitung auf Soda entwickelten Kohlensäure muss ja auch jetzt stets geschehen, da Ammon in irgend einer Form stets dem Bicarbonat anhaftet. Bei diesem Waschen der Kohlensäure würde auch zugleich das im Bicarbonat verbliebene Mineralöl wieder gewonnen.

Sollte es gelingen, das Auswaschen des Bicarbonates mittels Mineralöl zu bewerkstelligen, so würde dadurch auch bewirkt, dass stets die ganze Menge des ausgefällten Bicarbonats gewonnen würde.

### Hüttenwesen.

Der Glühofen für körnige Stoffe von O. Bilharz (D.R.P. No. 47992) besteht aus einer Reihe über Rostfeuer eingesetzter cylinderförmiger Blechgefässe *A* (Fig. 173) aus starken schmiedeisernen Rippen, die mit den kegelförmigen Stirnenden *C* und *C'* fest verschraubt sind. Diese Rippen umschliesst ein Mantel von schwachem Eisenblech, die Stirnenden aber laufen in Röhren *O* und *O'*, welch letztere verlagert sind, aus.

Der zu glühende Stoff wird durch die Röhre *O* in den Cylinder eingeführt; nachdem er längere oder kürzere Zeit darin geglüht worden ist, wird er durch das entgegengesetzte Rohr *O'* herausgeschafft. Während des Glühens wird der Cylinder durch Schneckenrad *w* in langsame Umdrehung versetzt. Der Cylinder selbst hat eine nach hinten geneigte Lage, und würde der Stoff allmählich nach hinten wandern, wenn nicht die Längsrippen *L* desselben so schräg zur Achse gestellt wären, dass dies Bestreben dadurch aufgehoben wird; der Stoff wird also, wenn die Umdrehung in diesem Sinne erfolgt, immer im Cylinder gleichmässig verbreitet bleiben.