

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1892. Heft 13.

## Betriebsresultate bei Concentration von Schwefelsäure in Glasretorten.

Von

Fritz Lütj.<sup>1)</sup>

Die Concentration der Schwefelsäure von 60 auf 66° B. kann entweder in Glasgefässen oder in Apparaten von Platin oder Gusseisen vorgenommen werden. Ursprünglich standen nur Glasgefässe zur Verfügung, später nach den grundlegenden Versuchen von Wollaston wurde Platin in ausgedehnterem Maasse herangezogen und in neuerer Zeit werden vielfach Apparate von Gusseisen verwendet. Die letzteren kommen namentlich da zur Anwendung, wo es gilt, eine weniger reine Schwefelsäure zu concentriren und wo das fertige Product erheblich unreiner sein kann als die gewöhnliche Handelssäure. Die Dynamitfabriken concentriren zum Theil ihre Abfallsäure in Gusseisen und haben durch fortwährende Verbesserungen der Apparate und der Methoden gute Resultate erhalten.

In Deutschland und Frankreich ist fast nur Platin in Anwendung zur Concentration der Schwefelsäure auf 66° B., während namentlich in England noch heute, viel weitgehender war es früher der Fall, Glas das Material zu den Concentrationsgefässen bildet.

Durch weitgehende Verbesserungen in der Construction der Apparate und der Feuerungen hat man die Leistungsfähigkeit sowohl bei Platin wie auch bei Glas ständig gesteigert, andererseits den Verlust an Material immerwährend zu vermindern gesucht. Gerade die neueren Untersuchungen von Heraeus über die Verminderung des Platinverlustes durch Anwendung vergoldeter Apparate bedeuten einen wesentlichen Fortschritt der Concentration in Platinapparaten, welcher umsomehr in's Gewicht fällt, als der Platinpreis im vorigen und vorvorigen Jahre eine abnorme Höhe erreicht hat.

Lunge hat in seinem Handbuch der Sodaindustrie die Concentration von Schwefelsäure in Glasretorten ausführlich beschrieben,

doch finden sich verhältnissmässig wenig Angaben über Betriebsresultate vor; Angaben aus deutschen Betrieben sind gar nicht vorhanden.

In der Mülheimer chemischen Fabrik wurde i. J. 1885 auf Veranlassung der englischen Direction der Gesellschaft die Platinconcentration nach Faure & Kessler eingestellt und dafür Glasretorten angelegt. Die Anlage sollte zuerst für eine tägliche Leistung von 8 bis 9000 k 66° Säure hergestellt werden, gelangte jedoch nur für eine Leistung von 3500 k zur Ausführung. Im Nachfolgenden soll die Einrichtung beschrieben und die wirklich erreichten Resultate mitgetheilt werden, welche in dreijährigem Betriebe erhalten wurden.

In Mülheim kam das System zur Anwendung, bei welchem eine bestimmte Menge 60° Säure in einer Retorte bis auf 66° concentrirt wurde. Es liegt hierbei von vornherein auf der Hand, dass ein grosser Kohlenverbrauch, viel Verlust an Arbeitslohn, sowie eine geringe Ausnutzung der Anlage als Folgen des Systems auftreten müssen. Die erhaltenen Resultate sind daher keineswegs mustergültig.

Der zur Ausführung gelangte Theil der Concentrationsanlage bestand aus 22 Retorten, welche in einer Reihe angelegt waren. Jede Retorte für sich war mit einer eigenen Feuerung versehen, deren Grösse  $0,43 \times 0,32 \text{ m} = 0,137 \text{ qm}$  betrug. Die Retorten standen in Sandbädern *a* (Fig. 179 bis 181), kamen also nicht mit der directen Flamme in Berührung; sämmtliche Fuchse der einzelnen Feuerungen mündeten in einen gemeinsamen Kanal *k*, welcher hinter den Retorten herlief und direct zum Schornstein führte.

Die Glasretorten konnten in Deutschland nicht erhalten werden und wurden daher von der Firma Thomas Webb & Sons in Manchester bezogen, wodurch ihr Preis wesentlich erhöht wurde. Eine Retorte nebst zugehörigem Helm kostete 27,30 Mk. Der eiförmige Theil der Retorte (Fig. 182) hatte eine Grösse von  $94 \times 58 \text{ cm}$  und fasste etwa 2 hl. Der zu jeder Retorte gehörende Helm sass lose im Retortenhalse; damit kein Festsetzen möglich war, wurden über den Hals 3 bis 4 kleine Bleistreifen gehängt.

<sup>1)</sup> Vortrag im Bez.-Ver. Sachsen-Anhalt; vgl. S. 384.



16 200 k gusseiserne Constructionstheile der Glasconcentration	2224,55
Mauerwerk der Glasconcentration	2613,60
1584 k Blei für Rohrverbindungen	397,82
240 k Blei für Abzugsheber, Luftpumpe und Gezähe	272
2000 k Blei, Condensatoren	750
4500 k Blei und verbleite Kühlgefässe	2025
22 Retorten	600,60

Zusammen M. 12519,57

Aus den angeführten Zahlen für Guss-eisen und Blei ergibt sich, dass der Alt-werth der angewendeten Materialien nur 25 bis 30 Proc. des Anschaffungswerthes beträgt.

Der Betrieb der Concentration gestaltete sich folgendermaassen. Die 60° Pfanne wurde Tag und Nacht gleichmässig geheizt und lieferte mehr Säure als auf 66° verar-beitet werden konnte, so dass ein Theil der 60° Säure zu anderer Verwerthung zur Verfügung stand. In der letzten Pfanne sammelte sich in den 24 Stunden die Säure an und hielt sich dort auf einer Temperatur von 120 bis 130°, mit welcher Temperatur sie zum Einlauf in die Retorten kam. Das Entleeren der 22 Glasgefässe (Fig. 183) ge-

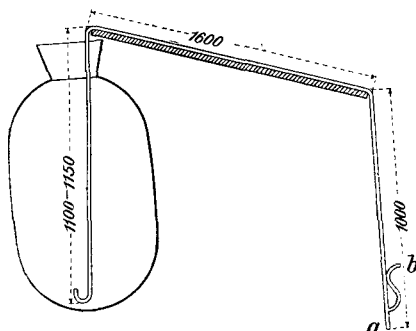


Fig. 183.

schah mittels Heber von nebenstehender Form. Da die 66° Säure noch ziemlich heiss war, wurde gewöhnliches Weichblei sehr energisch angegriffen; Heber aus Blei-rohr, welches 2 bis 3 Proc. Antimon enthielt, zeigten sich sehr widerstandsfähig, indem sie bei täglichem Gebrauch 6 bis 7 Monate hielten. Beim Abhebern drückte ein Mann eine kleine Gummiplatte leicht gegen die Öffnung *a* des Hebers, während ein zweiter Arbeiter mit einer kleinen Hand-luftpumpe bei *b* pumpte. Ein Zug genügte, um den Heber zum Ziehen zu bringen. Da die Heber in den Retorten nicht ganz bis zum Boden reichten, blieb immer noch etwas heisse starke Säure zurück. Sobald die Heber abgelaufen waren, wurden die Ein-laufrohre für 60° Säure niedergelassen, so dass die Füllung sofort erfolgte. Entleerung und Füllung erforderten 2 Stunden.

Die heisse 66° Säure wurde in Thon-gefässe abgehebert, welche etwa 3 hl fassten und von aussen mit einem Bleimantel umgeben waren. Im Verlauf des Betriebes hat es sich gezeigt, dass diese Art und Weise der Kühlung ziemlich kostspielig war, indem sehr viele Gefässe zersprangen und dadurch die Concentrationskosten unnöthig erhöht wurden. Mit Wasser gekühlte Bleiapparate haben viel besser diesen Zweck erfüllt und gaben in Folge besserer Mischung eine viel gleichmässiger Qualität der Säure. Da hier-bei ausserdem das lästige Ausschöpfen der fertigen Säure in Wegfall kam, so wurde nennenswerth an Arbeitslohn gespart und weniger Säure verloren.

Während der Zeit des Entleerens und des Neufüllens der Glasretorten legte einer der Leute die 22 Feuer an, welche bereit waren, sobald die Füllung beendet war. In weiteren 2½ bis 3 Stunden wurden sämt-liche Retorten bis zum Kochen erhitzt. So-bald das Sieden erreicht war, musste sehr vorsichtig weiter erhitzt werden, weil sonst sehr leicht ein heftiges Aufstossen stattfinden konnte mit nachfolgender Zertrümmerung der Retorte; für gewöhnlich musste in diesem Stadium das Feuer vollständig herausgezogen werden. Das Gutmachen dauerte weitere 6 bis 8 Stunden. Diejenigen Retorten, welche zunächst dem Schornstein standen, also den stärksten Zug hatten und schneller von den Destillationsdämpfen befreit wurden, wurden stets 1 bis 1½ Stunden früher gut als die letzten Retorten der Reihe.

Wie schon erwähnt, schlugen sich die abgesogenen Dämpfe nicht ganz vollständig in den vorhandenen Bleicondensatoren nieder und namentlich gegen Ende der Operation ging ziemlich viel Säure verloren. Pro Tag lieferten die Condensatoren 380 k 30° Säure gleich 168,7 k von 60°. Der directe Ver-lust, welcher durch die mangelhafte Conden-sation der Schwefelsäuredämpfe entstand, ist nicht bestimmt worden, doch ist mit Sicher-heit anzunehmen, dass 1 bis 1,25 Proc. der angewendeten Säure verloren gingen. Bei Anwendung besserer Condensatoren hätte sich hier noch manches erreichen lassen.

Der Verschleiss an Retorten war in der ersten Zeit ziemlich gross, da die Leute noch gar nicht eingearbeitet waren, auch mannig-fache Unvorsichtigkeiten den Bruch vermehrten. In den ersten 14 Monaten des Betriebes gingen 35 Retorten entzwei, deren Bruch sich wie folgt vertheilt: Es sprangen

Vor dem Kochen, gefüllt mit heisser	
60° Säure	10
Während des Kochens	4
Beim Abkühlen (hiervon allein	
11 Stück im Winter)	13

Aus andern Ursachen wurden zer-	
trümmert	8
Zusammen	35

Helme der Retorten sprangen sehr selten, auch liessen sich gerissene Helme sehr gut weiter verwenden.

Durch den längeren Gebrauch wurden die Retorten an der Stelle, an welcher die kochende Säure ihren Stand wechselte, sehr stark angefressen und immer dünner. Bleibt eine solche Retorte zu lange im Gebrauch, so fällt sie beim Füllen plötzlich zusammen, oder es reisst beim Kühlen der obere Theil ab. Alle 10, höchsten 12 Monate soll man sämtliche Retorten auswechseln und durch frische ersetzen. Springt eine Retorte beim Kochen, so ist in der Regel der ganze Inhalt verloren, abgesehen davon, dass der ungeheure Qualm eine grosse Belästigung für die Nachbarschaft ist.

Auch die Sandbäder sind der Zerstörung sehr leicht unterworfen und schützt man dieselben daher zweckmässig gegen die directe Stichflamme durch eine Scharmotteplatte. Im Allgemeinen lässt sich ein Sandbad 3 bis 4 Mal drehen, ehe es unbrauchbar wird.

Die Betriebsresultate der ersten 14 Monate stellten sich wie folgt:

#### A. Bei der 60° Concentration.

Producirt wurden 1 377 221 k 60° Säure aus 50° Kammersäure und wurden hierzu aufgewendet:

177 633 k Kohlen 89/50	1589,80
Antheilige Arbeitslöhne	377,30
Reparaturen	391,75
5 Proc. Verzinsung auf 6500 M.	379,10
10 Proc. Amortisation auf 3636 M.	
Utensilien	424,20
3 Proc. Amortisation auf 2800 M.	
Gebäude	97,86
Generalia	350
	3610,01

100 k 60° Säure kosteten also:	
an Kohlen	0,116 M.
an Arbeitslohn	0,027 -
an Ersatz, Zinsen,	
Amortisation	0,119 -
	0,262 M.

#### B. Bei der 66° Concentration.

Producirt wurden 1 096 446 k 66° Säure, darunter circa 650 000 k mit einem Monohydratgehalt von 94 bis 96 Proc. Aufgewendet wurden hierfür:

659 850 k Kohlen 89/50	5905,68
Arbeitslöhne	2744,00
35 Retorten à 27,30	955,50
Reparaturen und Ersatz	782,70
Verzinsung 5 Proc. von 15 500	
Kapital	904,10
10 Proc. Amortisation für	
Utensilien	1036,40
5 Proc. Amortisation für 6560	
Gebäude	382,60
Generalia	840
	13 550,98

100 k 66° Säure erforderten also bei der Concentration aus 60° Säure:

An Glas	0,0871 M.
An Kohlen	0,5390 -
An Lohn	0,2509 -
Ersatz, Zinsen u. s. w.	0,3600 -
	1,2370 M.

Betrachten wir diese Zahlen, so fällt vor allen Dingen der hohen Procentsatz an Kohlen für 100 k 66° Säure auf, welcher in den ersten 14 Monaten des Betriebes 60,20 Proc. der producirt Säure erreichte. Im weiteren Betriebe gelang es zwar, durch vorsichtigeres Arbeiten diese Zahl auf 55,02 Proc. zu ermässigen, doch blieb der Procentsatz gegenüber dem bei den Platinapparaten immer abnorm hoch. Der hohe Kohlenverbrauch fand seine Erklärung im discontinuirlichen Betriebe, der grossen Zahl Einzelfeuerstellen und der Nichtausnutzung der von den Glasretorten abgehenden Wärme. Mit Gasfeuerungen (Bunsenbrenner), und namentlich bei continuirlichem Betriebe werden denn auch in England ganz nennenswerth bessere Resultate erzielt.

Wie schon erwähnt, wurde später der Glasverbrauch durch vorsichtigeres Handeln des Apparates ebenfalls vermindert, doch gelang es nicht, diese Zahl bei dem hohen Preise der Retorten unter 0,0750 M. für 100 k 66° Säure herunterzudrücken. Eine weitere Verbesserung gelang dadurch, dass man die Retorten soweit wie möglich mit heisser 60° Säure füllte und dadurch ausser der Reduction anderer Kosten auch den Arbeitslohn herunterdrückte. Während der ersten 14 Monate ergab 1 Retorte durchschnittlich an jedem der 345 Arbeitstage 144,2 k 66° Säure, während später diese Leistung gesteigert war auf 153,6 k für Tag und Retorte.

Immerhin blieb als Auslage zur Umwandlung der 60° Säure in 66° als Endresultat bestehen:

100 k 66° =	0,4924 M. Kohlen
	0,0750 - Glas
	0,2350 - Arbeitslohn
	0,3384 - Verzinsung etc.
	1,1408 M.

Hierzu wäre noch der directe Verlust der verlorenen Destillatsäure, welche nicht condensirt wurde, zu rechnen.

Weit rationeller als das discontinuirliche System zur Concentration von Schwefelsäure in Glasretorten arbeitet das continuirliche (Fig. 184 bis 185). Meines Wissens ist eine ähnliche Anlage in Deutschland noch nicht zur Ausführung gelangt. Die Zeichnung verdanke ich der Güte des Herrn Directors C. Göpner, welcher die Anlage mit Bunsenbrennern geheizt i. J. 1886 bei Chance

Brothers in Oldenbury bei Birmingham im Betriebe sah.

Wie ersichtlich, sind hier stets 4 Retorten zu einem System verbunden und zwei solcher

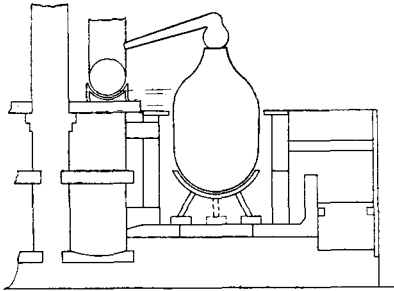


Fig. 184.

Systeme arbeiten in einen gemeinsamen Feuerkanal. Die Retorten eines Systems stehen treppenförmig übereinander, haben seitliche Ausflussschnauzen und Einlauftrichter,

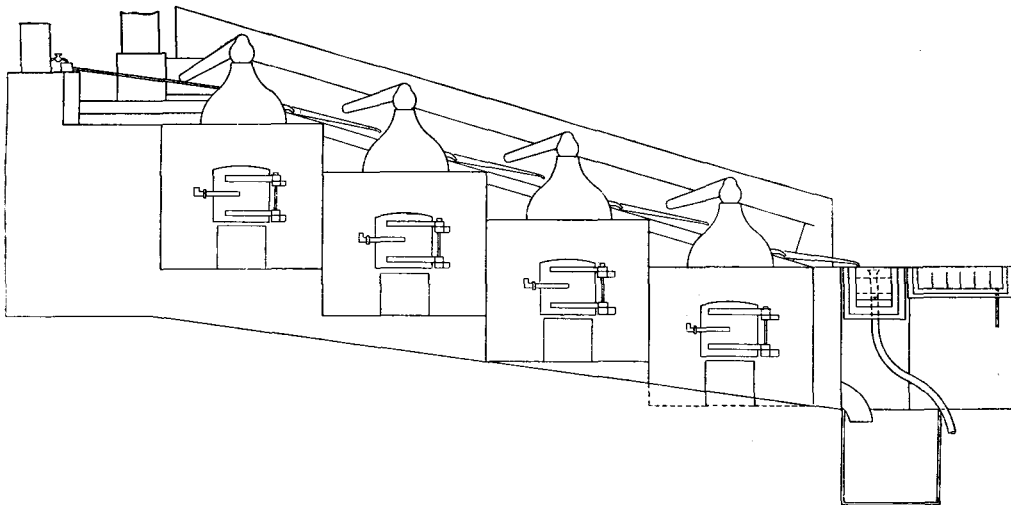


Fig. 185.

so dass die heisse  $60^{\circ}$  Säure continuirlich zufließt, die fertige  $66^{\circ}$  Säure dagegen beständig aus der vierten Retorte in gekühlte Bleigefässe abläuft. Es fällt hier die lästige Arbeit des Füllens und Entleerens vollständig fort, die Heizung ist, weil mit Gas, eine sehr einfache und gleichmässige und die Verluste durch Abkühlung sind sehr geringe. Alle abgehenden Feuergase werden zum Concentriren der Kammersäure auf  $60^{\circ}$  B. gebraucht. Es lässt sich daher annehmen, dass der Kohlenverbrauch und Arbeitslohn ein nennenswerth niedrigerer ist als bei dem discontinuirlichen Systeme. Auch soll der Bruch in Folge der gleichmässigen Beanspruchung der Glasretorten ein äusserst geringer sein. Leider bin ich nicht in der Lage, genaue Betriebsresultate anzugeben.

## Über die Bestimmung des Heizwerthes von Brennmaterien im Calorimeter.

Von

Walther Hempel.

Durch die vergleichenden Versuche H. Bunte's muss es als erwiesen angesehen werden, dass man für die meisten practischen Zwecke die Verbrennungswärme von Kohlen aus der Elementarzusammensetzung nach der Dulong'schen Formel berechnen kann. Auch war es bis vor wenigen Jahren offenbar viel einfacher, eine Elementaranalyse auszuführen, als die sehr schwierige directe calorimetrische Bestimmung zu machen.

Inzwischen haben die calorimetrischen Methoden eine Durchbildung erfahren, dass man mit Leichtigkeit, alle Vorbereitungen einbegriffen, in einem dafür eingerichteten

Laboratorium im Zeitraume einer Stunde eine calorimetrische Bestimmung auszuführen vermag; nimmt ja doch die calorimetrische Bestimmung selbst noch nicht den Zeitraum  $\frac{1}{4}$  Stunde in Anspruch.

Vor 3 Jahren habe ich unter Zugrundelegung der Berthelot'schen Verbrennung in der Bombe eine neue Methode ausgearbeitet und in meinen „Gasanalytischen Methoden“ veröffentlicht. Es ist mir gelungen, mit einfachen Hilfsmitteln einen Apparat herzustellen, welcher die Verbrennung unter Druck in eisernen Gefässen gestattet, so dass ich glaube, dass es heute aus rein practischen Gründen einfacher ist, den Brennwerth eines Heizmaterials direct calorimetrisch zu bestimmen, als die zur Zeit viel umständlichere Elementaranalyse auszuführen. Ich nehme Gelegenheit, im Nachfolgenden meine Erfahrungen in dieser Sache mitzutheilen und