

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1893. Heft 7.

Zerstörung der Locomotiv-Feuerbüchsen.

Von

A. Grittner.

Im Anfang der 80 er Jahre hat man in Ober-Ungarn ein Lager Lignitkohlen aufgeschlossen, welche i. J. 1884 die k. ung. Staats-eisenbahn zuerst versuchweise angewendet hat. Die Versuche sind insofern günstig ausgefallen, dass die Verdampfung von 1 k Wasser weniger kostete, als bei der normalen Braunkohle von Salgótarján. Die Lignitkohle ist i. J. 1878 in grösserer Menge angewendet worden. In kurzer Zeit wurden aber über diese Kohlen Klagen laut, die darin bestanden, dass die Börtel der Siede-rohre in kurzer Zeit verbrannt werden und so aussehen, als wenn der Börtel abgeschnitten wäre. Ausserdem zeigten sich pockennarbigie Ausfressungen an der kupfernen Feuerbüchse.

Diese Erfahrungen machte noch früher die seitdem verstaatlichte ungarische Westbahn mit einer aus der Kreideformation stammenden Kohle. Diese Bahn war gezwungen, von der Verwendung der Kohlen ganz abzusehen, ohne aber den Grund zu kennen, warum diese einen so schädlichen Einfluss auf die Feuerbüchsen ausüben.

Bei Verbrennung von Kohlen entweichen in den Rauchgasen bekanntlich Kohlensäure, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf, Schwefligsäure, Schwefelsäure, Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes, Ammoniakverbindungen, wie sie Vincotte (Dingl. 230, 38) bei einem angegriffenen Kessel fand. Bei schlecht geleiteter Feuerung entweichen, außer oben angeführten, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe.

Der Stickstoffgehalt der Kohle übersteigt sehr selten 1,5 Proc., gewöhnlich beträgt er 1 Proc. Da nur ein geringer Theil des Stickstoffes mit Sauerstoff Verbindung eingeht, ist dessen schädlicher Einfluss so gering, dass er bis jetzt garnicht beobachtet werden konnte. Ganz anders verhält es sich mit der Schweflig- bez. Schwefelsäure.

Schon Paget (Dingl. 179, 89) hat die Erfahrung gemacht, dass bei Feuerung mit

schwefelhaltigen Kohlen die entstehende Schwefligsäure vom Wasserdampf absorbiert wird, und dieses die Kesselbleche angreift. Lunge, Fischer u. A. haben bei Pyritröstöfen nachgewiesen, dass die Schwefligsäure bei Gegenwart von Wasser und überschüssiger Luft zu Schwefelsäure oxydiert wird. Die Schwefelsäure, und nicht die Schwefligsäure, wirkt daher zerstörend auf die Kesselbleche.

Kraft fand i. J. 1874 bei einer Kesselanlage an der äusseren Fläche des unteren Kessels bei den Nieten stark ausgefressene Furchen, die am rückwärtigen Theil am tiefsten waren. In den Furchen war ein gelblicher poröser Körper, der aus Schwefelverbindungen des Eisens bestand. Bei der Untersuchung stellte sich heraus, dass man stark schwefelhaltige Kohlen verwendet hatte, die überdies sehr stark genässt wurden.

F. Fischer (Dingl. 230, 38) fand bei einem Kessel eine graue Masse, wovon der härtere Theil 42,44 Proc. Fe_2O_3 und 35,91 Proc. SO_3 enthielt. Der weichere und zerfallene Theil enthielt 26,46 Proc. Fe_2O_3 und 52,64 Proc. SO_3 , überdies zeigte er saure Reaction. F. Fischer hatte öfter Gelegenheit, solche Kessel zu sehen, die mit 3 bis 4 Proc. Schwefelhaltigem Anthracit geheizt wurden, doch waren keine Zerstörungen an den Kesseln zu bemerken, da der Anthracit relativ trockene Verbrennungsprodukte liefert; wo aber die geringste Undichtigkeit des Kessels bemerkbar war, ist auch der Kessel stark angegriffen gewesen. F. Fischer folgert aus seinen Beobachtungen, dass Schwefligsäure bei Gegenwart von Wasser, Luft und hauptsächlich Eisenoxyd zu Schwefelsäure oxydiert wird, die das Eisenblech stark angreift.

List untersuchte später einen Kessel, der mit schwefelhaltiger Kohle gefeuert wurde (Z. deutsch. Ing. 1883, 411). Die von ihm gefundene Schwefelverbindung des Eisens hatte 5 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ Zusammensetzung. Dieser „schweflige Anflug“ war nicht gleichmässig.

Die in Rede stehende Lignitkohle hatte zu verschiedenen Zeiten folgende Zusammensetzung. Der calorische Werth ist nach der Formel

$$\text{C } 8080 + 29633 \text{ H} - \frac{1}{8} \text{ O} - 637 \text{ W}$$

berechnet, wo W sowohl das hygroskopische als das bei der Verbrennung entstehende Wasser bezeichnet.

| | | | | | | |
|-------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Kohlenstoff | = | 43,47 | 39,65 | 40,93 | 38,94 | 36,00 |
| Wasserstoff | = | 3,44 | 3,32 | 3,76 | 3,15 | 2,97 |
| Sauerstoff | = | 12,50 | 13,37 | 12,84 | 7,63 | 9,39 |
| Wasser | = | 17,92 | 18,05 | 22,54 | 24,72 | 21,66 |
| Asche | = | 17,62 | 21,51 | 15,47 | 20,83 | 24,87 |
| Schwefel | = | 4,44 | 3,57 | 3,72 | 4,15 | 4,65 |
| Stickstoff | = | 0,61 | 0,53 | 0,74 | 0,58 | 0,46 |
| Brennwerth | = | 3885 | 3482 | 3712 | 3586 | 3237 |

Von dem Gesammtschwefel sind in der Asche enthalten

| | | | | | |
|-------------|---|------|------|------|------|
| Schwefel | | | | | |
| i. d. Asche | = | 0,45 | 0,26 | 0,68 | 0,59 |

Der durchschnittliche Schwefelgehalt beträgt aus diesen Analysen 4,12 Proc. Wenn wir von diesem den Schwefel in der Asche im Mittel 0,52 Proc. abziehen, so erhalten wir 3,60 Proc. verbrennlichen Schwefel. Da mit dieser Kohle bei Locomotivfeuerung 3,5, höchstens 3,7 fache Verdampfung erzielt werden kann, wie die diesbezüglichen Versuche ergeben haben, ist dieser Schwefelgehalt sehr gross.

Das zur Untersuchung dienende Material ist aus solchen Locomotivfeuerbüchsen entnommen, die ausschliesslich mit dieser Kohle gefeuert wurden, und muss auch bemerken, dass alle untersuchten Locomotivfeuerbüchsen gar keine Undichtigkeiten zeigten. Der verbrannte Theil des Kupfers wurde mit einem Messer von den Wandungen der Feuerbüchse abgeschabt. Der Farbe nach war es braun bis schwarz und immer trocken.

Bei der Analyse wurde eine abgewogene Menge mit Wasser behandelt. Im Wasser löslichen Theil ist Kupfer, Schwefelsäure, Kalk und Magnesia bestimmt, Eisen und Thonerde waren nur in Spuren vorhanden. Der unlösliche Theil ist mit chlorsaurem Kali und concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade behandelt, darin Kupfer, Schwefel, Kalk, Magnesia bestimmt und Eisen, Thonerde weiter nicht berücksichtigt worden, da sie nur in Spuren vorhanden waren. Die erhaltenen Resultate sind (Proc.):

| | I. | II. | III. | IV. | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| Kupferoxyd | 13,77 | 3,44 | 9,48 | 13,96 | |
| Schwefelsäure | 16,50 | 4,94 | 11,58 | 16,81 | In Wasser |
| Kalk | 1,35 | 0,70 | 1,76 | 1,34 | löslich. |
| Magnesia | 0,20 | 0,08 | 0,13 | 0,14 | |
| Kupferoxyd | 18,45 | 42,82 | 46,54 | 18,80 | |
| Schwefel | 4,41 | 9,00 | 9,59 | 4,39 | In Salzsäure |
| Kalk | 0,97 | 0,87 | 0,82 | 0,62 | löslich. |
| Magnesia | 0,15 | 0,25 | 0,24 | 0,18 | |
| In Salzsäure unl. | 8,67 | 6,67 | 6,22 | 8,23 | |
| Org. u. H ₂ O | 35,53 | 31,23 | 14,34 | 35,53 | |

Der in Salzsäure unlösliche Theil wurde auf gewogenem Filter gesammelt und, nachdem er abgewogen war, verbrannt. Die or-

ganische Substanz und Feuchtigkeit wurde aus der Differenz berechnet.

Der wasserlösliche Theil enthält die Salze in schwefelsaurer Verbindung und ausser diesen freie Schwefelsäure; es sind darin enthalten in Proc.

| | I. | II. | III. | IV. |
|-------------------|-------|------|-------|-------|
| Schwefels. Kupfer | 27,72 | 6,92 | 19,08 | 28,11 |
| Schwefelsäure | 0,29 | 0,20 | 0,19 | 0,47 |

Der in Salzsäure und chlorsaurem Kali lösliche Theil enthält eine grosse Menge Schwefelverbindungen des Kupfers. In welcher Form diese Schwefelkupfer-Verbindung vorhanden ist, konnte mit Gewissheit nicht entschieden werden. Wenn wir das Kupfer als Cu₂S berechnen, so bleibt freier Schwefel, der an Kalk gebunden sein könnte, oder es sind beide Schwefelverbindungen des Kupfers vorhanden, oder aber ist eine andere Schwefelverbindung des Kupfers zugegen. Der Schwefel kann an Kalk nicht gebunden sein, denn der in Wasser unlösliche Theil entwickelt mit Salzsäure keinen Schwefelwasserstoff, wie ich mich überzeugt habe. Ich habe daher beide Modificationen des Schwefelkupfers angenommen, was nicht ausgeschlossen ist, da bei Gegenwart von reducirendem Gase sich beide Verbindungen bilden können. Das Schwefelkupfer beträgt in Proc. ausgedrückt:

| | I. | II. | III. | IV. |
|--------------|-------|-------|-------|-------|
| Kupfersulfür | 15,09 | 41,17 | 46,38 | 15,56 |
| Kupfersulfid | 4,04 | 1,96 | 0,95 | 3,44 |

Trotzdem, dass die Hitze in der Feuerbüchse die grösste in dem Kessel ist, greift die entstehende Schwefelsäure das Kupfer an und es bildet sich schwefelsaures Kupfer. Das Kupfer wird von der Schwefelsäure so stark angegriffen, dass eine baldige Auswechslung stattfinden muss. Die Dauer der Feuerbüchse ist bei Anwendung dieser Kohle 2½ bis 3 Jahre, nach dieser Zeit muss sie ausgewechselt werden. Es ist sogar ein Fall vorgekommen, wo ein an der Feuerbüchse angebrachter Fleck binnen einem Jahr nur mehr 3 mm dick war, es sind also während dieser Zeit 11 mm von der Dicke des Kupfers zerstört. Da die Dicke der Feuerbüchse nur nach Anbohren sich bestimmen lässt, so ist es leicht einzusehen, wie gefährlich diese Abnutzung sein kann. Wie gross der Unterschied in Dauer der Feuerbüchse bei unserer normalen Kohle von Salgótarján ist, so will ich erwähnen, dass bei Verwendung dieser Kohle die Feuerbüchse erst nach 8 Jahren geflickt werden musste.

In einem Fall ist das zur Untersuchung dienende Material noch aus der warmen, nicht vollständig ausgekühlten Feuerbüchse

entnommen, um sich zu überzeugen, ob nach der Auskühlung Veränderung in der Zusammensetzung in Folge Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit stattfindet. Dieses Material zeigte aber dieselbe Zusammensetzung als eine nach 24 Stunden herausgenommene Probe. Gewiss ist diese Zeit zu kurz, um eine weitergehende Zersetzung des Schwefelkupfers hervorrufen zu können.

Bei der Verbrennung greift, trotz der hohen Temperatur, die entstehende Schwefelsäure das Kupfer an, und Corrosionen entstehen auch hier, nicht nur dort, wo sie sich in Folge der Abkühlung verdichten kann. Der Schwefel wirkt aber nicht nur als Schwefelsäure zerstörend auf die Kupferbleche, sondern es bilden sich auch Schwefelverbindungen desselben, entweder in Folge der directen Berührung der Wände mit dem Brennmaterial, oder auf irgend eine andere Weise.

Zum Vergleich sind auch solche Locomotivfeuerbüchsen untersucht, die mit aus der Liasformation stammenden Steinkohlen geheizt waren. Diese Steinkohlen bilden das Kohlenbecken von Pécs. Die Elementaranalyse und der daraus berechnete calorische Werth dieser in verschiedenen Zeiten untersuchten Kohle ist folgende:

| | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Kohlenstoff | 67,31 | 63,29 | 61,02 | 61,44 | 61,55 |
| Wasserstoff | 3,98 | 3,76 | 4,19 | 3,74 | 3,80 |
| Sauerstoff | 3,99 | 5,17 | 4,53 | 3,51 | 3,11 |
| Wasser | 0,91 | 1,01 | 1,71 | 0,81 | 1,01 |
| Asche | 19,95 | 23,05 | 24,38 | 26,35 | 26,47 |
| Schwefel | 2,71 | 2,67 | 2,79 | 3,07 | 3,16 |
| Stickstoff | 1,15 | 1,05 | 1,38 | 1,08 | 0,90 |
| Calorien | 6436 | 5991 | 5959 | 5942 | 5955 |
| Schwefel i. d. | | | | | |
| Asche | 0,07 | 0,03 | 0,09 | 0,03 | 0,04 |

Der durchschnittliche Schwefelgehalt beträgt aus diesen 5 Analysen 2,88 Proc. Wenn wir von diesem die geringe Menge Schwefel in der Asche 0,05 Proc. abziehen, so erhalten wir 2,83 Proc., also um 0,77 Proc. verbrennlichen Schwefel weniger als bei der Lignitkohle. Die mit dieser Kohle geheizten Locomotivfeuerbüchsen zeigen keine augenscheinlichen Veränderungen, nur soll angeblich bemerkt sein, dass in Folge Unwägigkeiten die Kupferplatten angegriffen werden.

Das Material, welches ich gesammelt habe, hatte in zwei Fällen schwarzbraune, in einem bläulichgrüne Farbe. Im letzteren Fall war das Siederohrinnen so stark, dass das gesammelte Material feucht war, zugleich hatte es stark saure Reaction. Die Analyse ist ebenso ausgeführt, wie oben beschrieben. Die erhaltenen Resultate sind in Proc. ausgedrückt:

| | V. | VI. | VII. | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-----------------------|
| Kupferoxyd | 0,21 | 0,87 | 9,61 | In Wasser löslich. |
| Schwefelsäure | 9,02 | 1,97 | 13,34 | |
| Kalk | 2,88 | 0,76 | 0,81 | |
| Magnesia | 2,13 | Spur | Spur | |
| Kupferoxyd | 13,11 | 38,14 | 16,57 | In Salzsäure löslich. |
| Eisenoxyd | 3,01 | 2,75 | 2,96 | |
| Schwefel | 1,85 | 7,64 | 2,63 | |
| Kalk | 0,22 | 0,03 | 0,02 | |
| Magnesia | 0,45 | Spur | Spur | In Wasser löslich. |
| In Salzsäure unl. | 11,56 | 11,30 | 18,98 | |
| Org. u. H ₂ O | 55,56 | 36,54 | 35,08 | |

Im Wasser lösliche Theil sind enthalten in Proc.
Schwefels. Kupfer 0,42 1,76 19,79
Schwefelsäure 0,21 — 2,45

Der in Salzsäure lösliche Theil enthält die Schwefelverbindung des Kupfers. Wenn wir dieses als Cu₂S berechnen, bleibt ein Theil des Kupfers als Sauerstoffverbindung vorhanden. In Proc. ausgedrückt

| | V. | VI. | VII. |
|--------------|------|-------|-------|
| Kupfersulfür | 8,76 | 37,72 | 12,98 |
| Kupferoxyd | 4,35 | 0,42 | 3,59 |

Alle untersuchten Proben enthalten auch hier mehr oder weniger schwefelsaures Kupfer, dessen Menge bei dieser Steinkohle nur in einem Falle 19,79 Proc. erreicht, und dieses auch nur zu Folge der Undichtigkeit, während es bei den anderen zwei Proben nicht einmal 2 Proc. beträgt. Auch der Schwefelkupfergehalt ist bei der Steinkohlenfeuerung durchschnittlich geringer wie bei der Lignitkohle.

Auffallend ist, dass die Proben von der Lignitkohlenfeuerung kein Eisen enthalten, dessen Ursache ich mir nicht erklären kann, um so weniger, da Pyritschwefel in beiden Kohlen der gleiche ist, wie folgende zwei Analysen zeigen.

| | Pyrit-Schwefel | Organischer Schwefel | Sulfat-Schwefel |
|-------------|----------------|----------------------|-----------------|
| Lignitkohle | 2,38 | 1,18 | 0,59 |
| Steinkohle | 2,64 | 0,40 | 0,03 |

Bei der Steinkohlenfeuerung erhaltene Proben enthalten auch die Sauerstoffverbindung des Kupfers, während diese bei der Lignitkohlenfeuerung gar nicht vorhanden ist; wahrscheinlich konnte diese bei dem grossen Schwefelgehalt der Kohle garnicht entstehen.

Aus diesen Analysen ist es ersichtlich, dass der schädliche Einfluss der Kohlen auf die Feuerbüchse von dem Schwefel derselben herrührt, und zwar dem schädlichen Schwefel, es ist daher bei der Beurtheilung der Kohlen derjenige Schwefel, welcher als Schwefelsäureverbindung vorhanden ist, vom Gesammtschwefel in Abzug zu bringen.

Die viel grössere zerstörende Wirkung der Lignitkohle ist aus folgenden Betrachtungen sehr leicht zu ersehen. Wenn wir die Sache näher betrachten, so finden wir,

dass die Steinkohlen des Beckens von Pécs durchschnittlich 1,09 Proc., während die Lignitkohlen 20,98 Proc. Feuchtigkeit enthalten, welche bei frisch geförderter Kohle bis zu 35 bis 40 Proc. steigen kann. Nehmen wir den durchschnittlichen Wasserstoffgehalt und berechnen, wie viel Wasser bei dessen Verbrennung entsteht, so finden wir bei der Steinkohle 35,01 Proc., bei der Lignitkohle 29,97 Proc. Die Feuergase führen insgesamt bei der Lignitkohle 50,95 Proc., bei der Steinkohle 36,10 Proc. der Kohlen als Wasser ab, es ist daher bei der Lignitkohle ein viel grösserer Wasserüberschuss vorhanden, welcher mit der Schwefigsäure Schwefelsäure bilden kann.

Der durchschnittliche schädliche Schwefelgehalt beträgt bei der Lignitkohle 3,60 Proc., während bei der Steinkohle dieser nur 2,83 Proc. ist. Der calorische Werth ist bei ersterer 3580, bei letzterer 6055 Calorien. Es müssen daher von der Lignitkohle ungefähr 41 Proc. mehr verbrannt werden als von der Steinkohle. Im Betriebe ist die Differenz 50 Proc. In Folge dessen verbrennt bei der Lignitkohle bei gleicher Wärmewirkung beinahe die doppelte Schwefelmenge als bei der Steinkohle, und zwar ist das Verhältniss 2,83 : 5,07, im Betriebe 2,83 : 5,40. Unter solchen Umständen müssen die Feuerbüchsen in allerkürzester Zeit ausgewechselt werden.

Bei der Steinkohle ist trotz des kleineren Schwefelgehaltes in einem Falle die zerstörende Wirkung des Schwefels nachgewiesen, und so komme ich wie F. Fischer zu dem Schlusse, dass Kohlen mit hohem Schwefelgehalt nur dann schädlich wirken, wenn sie viel Feuchtigkeit enthalten, oder in Folge Undichtigkeit Wasser zugeführt wird. Kohlen, die relativ trockene Verbrennungsproducte liefern, üben trotz des hohen Schwefelgehaltes keinen schädlichen Einfluss auf die Feuerbüchse. Diese That-sache steht auch damit im Einklange, dass die angeführte Steinkohle, trotz des grossen Schwefelgehaltes, bei den auf der Fiumaner Linie verkehrenden Locomotiven, wo sie schon seit langen Jahren in Verwendung ist, keine sichtbaren Zerstörungen hervorgerufen hatte. Sobald aber Wasser in Folge Undichtigkeit in die Feuerbüchse gelangt, werden nach der Zeit die schädlichen Einflüsse des Schwefels bemerkbar. Wir sind daher bei Kohlen mit relativ trockenen Verbrennungsproducten im Stande, durch sorgfältige Instandhaltung des Kessels den schädlichen Einfluss der Kohlen auf das minimale Maass zu beschränken. Bei allen anderen

Kohlen wie diese Lignitkohle stehen wir machtlos da und es bleibt nichts übrig, als solche garnicht zu verwenden.

Es wäre noch eine Frage zu beantworten, wie sich Stahlfeuerbüchsen gegen stark schwefelhaltige Kohlen, wie angeführte Lignitkohle, halten werden. Wenn wir in Betracht ziehen, dass Eisen gegen Säuren viel geringeren Widerstand leistet als Kupfer, so können wir mit Bestimmtheit behaupten, dass Stahlfeuerbüchsen viel kürzere Zeit halten werden als solche von Kupfer.

Laboratorium der K. ung. Staatseisenbahnen.

Über Trockenapparate.

Von

Max Kaehler.

Nach dem von Hugo Petersen gehaltenen Vortrag: „Über Trockenapparate für die chem. Laboratorien“ (d. Z. 1892 S. 536) hat ein Trockenapparat folgende Forderungen zu erfüllen:

1. verschiedene constante Temperatur bei genügender Geräumigkeit, 2. starke Ventilation durch den Trockenraum zur Fortführung des verdampfenden Wassers, ohne Schädigung der gleichmässigen Temperatur des Trockenraumes und 3. Zuführung der Wärme durch directe Leitung von der Heizfläche. Es wird ferner darauf hingewiesen, dass der am meisten angewandte Trockenschrank, der bekannte einwandige Kasten aus Kupfer oder neuerdings aus Aluminium, den oben ausgesprochenen Anforderungen nicht nachkommt. Zur Erzielung einer constanten und im Trockenraum gleichmässig herrschenden Temperatur hat man Schränke mit doppelten Wandungen angewandt, die zur Aufnahme von Wasser, Kochsalzlösung, Chlorcalciumlösung oder von Flüssigkeiten mit noch höheren Siedepunkten eingerichtet sind. Dahin gehören die Trockenapparate nach: 1. Greff (d. Z. 1890, 326), 2. Rai-kow (Chemztg. 1889, 94) und 3. Victor Meyer (Ber. deutsch. G. 1885, 2999).

Mit denselben kann aber nur eine constante Temperatur erreicht werden. Zur Erzielung verschiedener constanter Temperaturen können nur eigentliche Luftbäder verwandt werden.

Dieselben sind aber meistens sehr complicirter Natur oder rechnen nicht mit dem Hauptfactor einer rationellen Trocknung, die Zuführung der Wärme nicht durch heisse Luft, sondern durch directe Leitung der