

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1896. Heft 21.

## Vom Gloverthurme.

Von

Fritz Lüty (Trotha).

Die chemische Industrie hat in Deutschland in den letzten Jahrzehnten einen so grossartigen Aufschwung genommen, dass man sie zu den wichtigsten Factoren zur Hebung des Nationalwohlstandes rechnen muss. Die Fabrikation der Schwefelsäure verdient als einer der bedeutendsten Zweige der chemischen Grossindustrie hervorgehoben zu werden. Für die Ausdehnung dieses Specialzweiges und seine Entwicklung zum Grossgewerbe war die Einführung des Gay-Lussac- und Gloverthurmes von hervorragender Bedeutung.

R. Hasenclever berechnet auf Grund des Verbrauches von Schwefelkies und sonstiger schwefelhaltiger Erze die deutsche Schwefelsäureproduction i. J. 1882<sup>1)</sup>) zu 358149 t 60° Säure, dagegen i. J. 1890<sup>2)</sup>) schon auf 627392 t. Die Production hat sich also in jenen 8 Jahren fast verdoppelt; seit 1890 ist eine weitere bedeutende Vermehrung eingetreten.

Es kann nicht der Zweck dieser Zeilen sein, auf die geschäftliche Entwicklung der Schwefelsäureindustrie näher einzugehen, doch möge es mir gestattet sein, über die Vollkommenheit, welche einzelne Apparate im Laufe der Jahre erfahren haben, auf Grund praktischer Erfahrungen einiges mitzutheilen.

Als i. J. 1842 der erste Gay-Lussacthurm in Chauny und 1859 der erste Gloverthurm in Washington bei Durham in Betrieb gesetzt wurde, dachte wohl keiner daran, dass diese Apparate mit der Zeit eine so hervorragende Bedeutung erlangen würden. Der Gloverthurm besonders hatte, wie das meiste Neue, im Anfange viele Anfeindungen zu erfahren und selbst Fachleute, welche in damaliger Zeit eine hervorragende Stellung in der chemischen Industrie einnahmen, haben sich lange ablehnend gegen die Einführung dieser Neuerung verhalten. Heute ist dies ein überwundener Standpunkt und die hohe Bedeutung des Gloverthurmes für die Herstellung der Schwefelsäure wird all-

gemein anerkannt; es wird nur wenige Schwefelsäurefabriken geben, die nicht mit Glover- und Gay-Lussacthurm ausgestattet sind.

In neuerer Zeit sind vielfach Vorschläge laut geworden, die Bleikammern durch Reactionsthürme zu ersetzen, so dass ein solches Schwefelsäuresystem aus Gloverthurm, den Reactionsthürmen und den Gay - Lussacthürmen bestehen würde. Grössere Versuche, welche die Verwerthbarkeit dieser Idee beweisen, sollen ebenfalls gemacht worden sein, ohne dass bislang zuverlässige Mittheilungen über das Resultat der Versuche in die Öffentlichkeit gedrungen sind. Daher verzichte ich darauf, heute über diese Neuerung zu schreiben, behalte mir dagegen eine Mittheilung für später vor. Sollte es gelingen, mit grösserem Nutzen ohne Bleikammern zu arbeiten, so würde die Bedeutung des Gloverthurmes noch mehr in den Vordergrund treten und daher die richtige Construction desselben eine noch grössere Wichtigkeit gewinnen.

Wenn nun auch die örtlichen Einrichtungen das richtige Functioniren des Gloverthurmes wesentlich beeinflussen und die Lage und Höhe des Thurm, seine Entfernung von den Kiesöfen, ferner die Lage und Einrichtung der Staubkammer u. s. w. wichtige Factoren bei einer Schwefelsäureanlage sind, so ist doch besonders die innere Einrichtung des Thurm für eine gute Leistung von der allergrössten Bedeutung. Handelt es sich doch darum, heisse Gase, welche von unten eintreten, in möglichst vielseitige Berührung mit einer ihnen entgegenrieselnden Flüssigkeit zu bringen und dabei Sorge zu tragen, dass überall genügend Zug vorhanden ist. Früher, als die Anforderungen an eine Schwefelsäureanlage noch geringe waren, hat man vielfach Quarz als Füllmaterial angewendet; später wurde fast allgemein eine Füllung von säurefesten Normalsteinen Fig. 216 oder Platten Fig. 217 eingeführt, bis schliesslich Ende der siebziger Jahre die Füllung mit dünnwandigen säurebeständigen Cylindern empfohlen wurde, die jetzt auf fast allen grösseren Werken bevorzugt wird.

Während bei der Quarzfüllung anfänglich etwa 12 bis 15 Proc. des Raumes im

<sup>1)</sup> Chem. Industrie 1884, 79.

<sup>2)</sup> Chem. Industrie 1892, 71.

Gloverthurm für die Aufnahme von Gas frei war, welcher Raum sich durch die eintretende Verschlammung sehr bald auf weniger als 10 Proc. reducirte, konnte man bei einer technisch richtig construirten Steinfüllung schon etwa 35 Proc. des Thurmraumes nutzbar machen. Erst durch die richtig construirte Cylinderfüllung gelang es, beinahe 58 Proc. des Thurmraumes für die Aufnahme von Gas nutzbar zu machen. Diese grosse Aufnahme von Gas kann aber nicht allein die gute Wirkung des Thurm sichern, es kommt vielmehr auch darauf an,

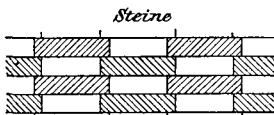


Fig. 216.

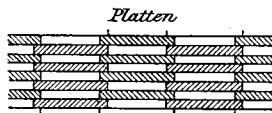


Fig. 217.

diese Gasmengen mit möglichst vielen nassen Flächen in Berührung zu bringen. Berücksichtigt man nun, dass die heissen Gase, die mit etwa 350 bis 400° in den Thurm eintreten, starke Neigung haben, in gerader Richtung aufzusteigen, so wird es klar, dass nur solche Flächen für den Gloverthurm als nutzbare bezeichnet werden können, welche sich beständig berieseln lassen und von den aufsteigenden Gasen immerwährend bestrichen werden. Hierdurch wird es klar, dass grosse horizontale Flächen im Glover vermieden werden müssen, weil ihre oberen feuchten Theile nicht von den Gasen getroffen werden, ihre unteren von den Gasen theilweise berührten Partien dagegen nicht beständig berieselten werden können. Aus diesen Gründen ist das Aussetzen der Thürme mit Normalsteinen zu verwerfen. Auch erscheint es mir sehr zweifelhaft, ob die neuerdings empfohlenen Vertheilungskegel den gewünschten Erfolg im Gloverthurm haben werden, weil sie den Weg des aufsteigenden Gases unnütz erschweren, den Zug des Thurm also hemmen, andererseits aber ein grosser Theil ihrer Flächen nicht berieselten kann (Fig. 218, 219 und 220). Nur bei Cylindern war es möglich, die unteren Flächen so zu construire, dass die an beiden Seiten herunterinnende Flüssigkeit nach unten zusammenströmt, sich also unten vereinigt. Dadurch werden grosse Flüssigkeitsmengen in sehr weitgehender Vertheilung den aufsteigenden Gasen entgegengesetzt.

führt, so dass im ganzen Ausbau nur Flächen zu finden sind, die beständig durch neue Säure benetzt und immerwährend von den heissen Gasen bestrichen werden. Die wagenrechten Flächen sind auf ein Minimum reducirt und den aufsteigenden Gasen werden nicht unnötige Hindernisse in den Weg gelegt (Fig. 221 und 222).

Wollte man hiernach annehmen, dass die Cylinderfüllung ohne Weiteres günstige Resultate liefern müsste, so würde man einem schweren Irrthum verfallen. Mehrere Collegen sind sogar nach Einführung der Cylinderfüllung enttäuscht worden, und noch heute gibt es gut geleitete Schwefelsäurefabriken, in welchen man von Cylinderfüllung nichts wissen will, weil man damit schlechte Resultate erzielt hat.

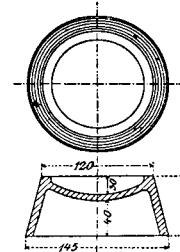


Fig. 218.

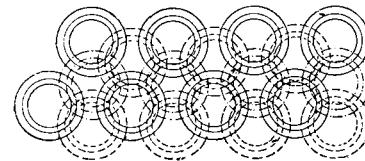


Fig. 219.

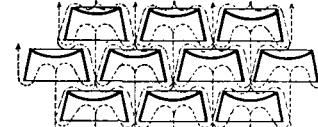


Fig. 220.

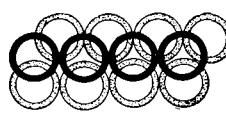


Fig. 221.



Fig. 222.

Wenn ich vorher ausgeführt habe, dass eine erste Vorbedingung sei, dass möglichst grosse Gasmengen im Gloverthurm aufgenommen werden können, so muss als gewisse Vorbedingung die Füllung des Gloverthurmes so beschaffen sein, dass sie den Gasmengen entsprechend grosse Quantitäten Säure aufnehmen kann. Daraus ergibt sich, dass die Flächen der Füllung möglichst rauh sein müssen, um grosse Mengen Flüssigkeit aufnehmen zu können. Wollte man, wie dieses vielfach geschehen ist, Cylinder mit glasirten Flächen verwenden, so würde die von oben zugeführte Flüssigkeit von den glasirten Flächen sehr schnell nach unten ablaufen, ohne diese dauernd zu benetzen.

und ohne dem aufsteigenden Gase genügend lange Zeit zur Einwirkung zu lassen. Werden ferner Cylinder so in Thürme gesetzt, dass sich ein System von geraden Röhren ergibt, so werden die heissen Gase zu rasch nach oben steigen und wieder nicht Zeit zur Einwirkung auf die Flüssigkeit haben. In beiden Fällen muss die Concentrationsfähigkeit des Thurmtes in bedeutendem Maasse leiden.

Ich lasse seit 1885 Cylinder verwenden, die bei einem Durchmesser von 160 mm eine Höhe von 120 mm und eine Wandstärke von 20 mm haben. Dieselben sind so construirt, dass, wenn man auf die Mitte von drei Cylinderen einen Cylinder setzt (wie in Fig. 221 u. 222) und daran die anderen Cylinder anschliesst, man stets findet, dass ein Cylinder drei andere überdeckt. Über und unter jedem Cylinder bilden sich dadurch 4 kleinere Öffnungen, welche gerade gross genug sind, um ein Verschlammnen des Thurmtes zu verhindern. Durch diese Combination werden die Gase, welche sich in einem Cylinder vereinigen, gezwungen, sich in 4 Öffnungen über jedem Cylinder zu vertheilen, um im nächsten Cylinder wieder vereinigt zu werden. Da auf den steigenden Meter etwa 8 Lagen dieser Cylinder kommen, so müssen sich die aufsteigenden Gase auf jeden Meter Höhe etwa 8 Mal theilen und wieder vereinigen; die Theilung selbst erfolgt durch die schmalen unteren Flächen der Cylinder, an welchen sich die meiste Flüssigkeit ansammelt, um abzutropfen oder abzurieseln. Die Säure läuft zum Theil an den Cylinderwänden abwärts, wo sie an den rauhen Wandflächen haftet, zum Theil tropft sie auf die Oberkante der folgenden Lagen, wo sie theilweise zerstäubt wird oder herunterrieselt. Dass es auf diese Weise möglich wird, die aufsteigenden Gase hundertfach zu trennen und wieder zu vereinigen, wobei dieselben stets aufs Neue mit der herunterlaufenden Flüssigkeit in feinster Vertheilung in Berührung kommen, dürfte einleuchtend sein; dass aber bei derartigen Cylinderen mit rauhen Wandflächen weit mehr als das Zehnfache an Flüssigkeit im Thurm aufgenommen werden kann, wie bei glasirten Cylinderen, kann durch einen Versuch leicht festgestellt werden. Durch das wiederholte Theilen und Zusammenführen der Gase wird deren zu schnelles Aufsteigen verhindert und die denkbar grösste Berührung mit den nassen Flächen der Füllung herbeigeführt.

Dass man auch des Guten zu viel thun kann, zeigen die nebenstehend abgebildeten Constructionen, bei welchen die Thürme zu fest gepackt werden (Fig. 223, 224 u. 225).

Die vorhin erwähnten Cylinder haben eine weisse Farbe, zeigen weisse, gesinterte Bruchflächen, sind härter wie Glas und können sowohl hohe Hitze als auch Feuchtigkeit, Temperaturwechsel und die Einwirkung der verschiedenen Säuren auf lange Dauer aushalten. Ihre Zusammensetzung besteht in der Hauptsache aus Kiesel säure und Thonerde und sind sie bei sehr hoher Temperatur gebrannt.

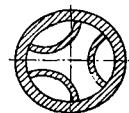


Fig. 223.

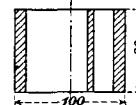


Fig. 224.

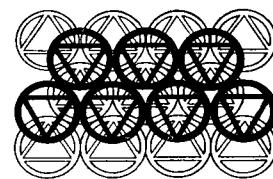


Fig. 225.

Der Fabrik feuerfester und säurefester Producte vormals E. Boeing in Bad Nauheim gebührt das Verdienst, ein derartiges richtig zusammengesetztes und richtig construirtes Füllmaterial schon Ende der 70er Jahre zuerst in den Verkehr gebracht zu haben.

Nun möchte ich noch hervorheben, dass auch betreffs der Haltbarkeit des Füllmaterials im Gloverthurm sehr abweichende Urtheile bekannt geworden sind, und ist es nicht selten, dass dasselbe Material, welches auf einem Werke eine lange Reihe von Jahren gut aushält, auf einem anderen Werke schon nach einigen Jahren erneuert werden muss.

Es ist ja gewiss, dass an das Füllmaterial im Gloverthurm sehr hohe Anforderungen gestellt werden, und da die Säure alle Silicate mehr oder weniger rasch zerstört, so hat es keinen Werth, ein wenig säurebeständiges Material im Gloverthurm anzuwenden, oder ein Material zu nehmen, welches an und für sich nicht säurebeständig ist, sondern nur durch eine Glasur gegen die Einwirkung der Säure geschützt ist. Die Glasur als leicht schmelzbares Silicat kann nur eine verhältnissmäßig kurze Zeit einen Schutz gegen die Einwirkungen der Säure gewähren, dann aber wird die Zerstörung der Füllung mit Schnelligkeit vor sich gehen. Nur ein Material von hoher Säurebeständigkeit, bei sehr hoher Hitze bis zur Sinterung gebrannt, bietet die weitgehendste Sicherheit gegen eine vorzeitige Zerstörung der Gloverfüllung.

Häufig liegt aber nicht die Schuld an

dem Material, welches zur Verwendung kam, sondern an der Behandlung, welche der Gloverthurm erfahren hat. Wie in der Natur das festeste Gestein, selbst Gneis, Granit, Feuerstein u. s. w. durch die Einwirkungen von Sonnenwärme, Kälte, Feuchtigkeit und Kohlensäure zerstört wird, so kann, ja muss auch im Gloverthurm das beste Material zerstört werden, wenn die Behandlung eine unrichtige ist. Dieselben Wirkungen, welche in der Natur alles zerstören, treten im Gloverthurm ganz bedeutend verstärkt auf und ist es daher unmöglich, ein Füllmaterial herzustellen, welches unbegrenzt lange hält. Während in der Natur die Temperaturunterschiede, denen ein Gestein ausgesetzt ist, höchstens 50 bis 60° betragen, können im Gloverthurm Schwankungen von 150 und mehr Grad an einigen Stellen vorkommen; es liegt auf der Hand, dass einem solchen Temperaturwechsel in erster Linie die Zerstörung des Füllmaterials zuzuschreiben ist. Da das säurefeste Material ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so erwärmt sich dasselbe nur langsam, kühlte sich aber auch nur sehr langsam wieder ab.

Nun ist es beim Betrieb des Gloverthurmes häufig nothwendig, den Schlamm aus dem Thurm zu spülen, besonders wenn mit Feinkies gearbeitet wird und die Flugstaubkammern nicht sorgfältig genug angelegt sind. In den meisten Fällen soll der Betrieb keine längere Unterbrechung erfahren, und es kommt dann häufig genug und besonders im Winter vor, dass ein Thurm, der in seinem Innern theilweise noch über 200° hat, mit Wasser von einigen Graden ausgewaschen wird. Durch eine solche Behandlung wird auch das beste Material sehr stark angegriffen, seine vorzeitige Zerstörung ist dann nicht auf die chemischen Einflüsse, sondern vorwiegend auf physikalische Einwirkungen, Zerstörung durch zu schroffen Temperaturwechsel, zurückzuführen. In Folge dieses schroffen Temperaturwechsels bilden sich unzählige feine Risse und Sprünge, die dann sehr bald ein Zerfallen des ganzen Materials herbeiführen.

Man muss daher bei der Behandlung des Gloverthurmes, sowohl bei der Inbetriebsetzung, als auch bei der Ausserbetriebsetzung und vor allen Dingen beim Ausspülen desselben, zu schroffe Temperaturwechsel möglichst vermeiden und Erwärmung wie Abkühlung nur allmählich herbeiführen. Wird eine Ausspülung nothwendig, so muss man die Flüssigkeit zum Spülen so wählen, dass der Unterschied zwischen ihrer Temperatur und derjenigen der Thurmfüll-

lung nicht zu gross ist, was sich durch Verwendung von warmem Wasser oder warmer Säure und längere Abkühlung des Thurmes auch ganz gut möglich machen lässt.

In einer grösseren rheinischen Fabrik, welche ich vor kurzem besuchte, hat man das Ausspülen der Gloverthürme ganz exact in den Betriebsplan eingereiht, indem man alle 14 Tage zur selben Zeit ein grösseres Quantum Säure sehr schnell durch den Thurm laufen und in besonderen Kästen am Fusse desselben absetzen und klären lässt. Diese Einrichtung soll sich sehr gut bewährt haben, da in jedem einzelnen Falle nur sehr wenig Schlamm zu entfernen ist.

Ich möchte noch darauf aufmerksam machen, dass selbst nicht allzulange Stillstände einen recht unheilvollen Einfluss auf das Füllmaterial des Thurmes ausüben können. Vor zwei Jahren entnahm ich einem seit 4 Jahren im Betriebe befindlichen Gloverthurm einige vollkommen unversehrte Cylinder, um zu sehen, wie dieselben sich an freier Luft verhalten würden. Die Cylinder zeigten äusserlich noch keinerlei Spuren von Angriff, das Material war hart und klingend. Die frischen Bruchflächen, welche das Glas schnitten, waren sehr sauer, ein Beweis, dass im Laufe der Jahre die Säure selbst das durch und durch gesinterte Material durchdrungen hatte. Schon nach drei Wochen waren die Cylinder vollkommen zerfallen, während der Gloverthurm auch heute noch vollkommen zur Zufriedenheit funktionirt. Ich kann nur annehmen, dass die im Innern der Cylinder befindliche starke Säure Wasser angezogen und in Folge ihrer Volumenvermehrung eine mechanische Zersprengung des Materials hervorgerufen hat. Jedenfalls zeigte die zerfallene Masse keine schwefelsaure Thonerde.

Stillstände von Gloverthürmen in gleicher Dauer sind aber bei Kammerreparaturen kaum zu vermeiden. Man hat in solchen Fällen dafür zu sorgen, dass keine Circulation der Luft im Thurm stattfindet, darf vor allen Dingen den Thurm nicht beim Beginn des Stillstandes ausspülen.

In den beiden vorzüglichen Büchern von Prof. Lunge und Dr. Jurisch über die Schwefelsäurefabrikation wird die Füllung eines Gloverthurmes in einer Weise beschrieben, wie sie wohl heute in Deutschland nicht mehr zur Ausführung gelangt. Es sei mir daher gestattet, unter Hinweis auf die nebenstehende Skizze die Art und Weise zu beschreiben, wie man heute am zweckmässigsten einen Gloverthurm im Inneren aussetzt. Verwendet werden dabei

nur Formsteine aus hochsäurefestem Material, wie früher erwähnt. Als Beispiel ist ein runder Gloverthurm von 3 m Durchmesser genommen, wie er heute bei grösseren Systemen gewöhnlich üblich ist (Fig. 226, 227, 228).

Der Boden des Thurmes wird mit einer doppelten Lage säurefester Plättchen von  $200 \times 200 \times 70$  mm Grösse belegt und so gegen den Angriff der Säure geschützt. Die Seitenwände werden nunmehr bis zur untern Kante des Rostes mit grossen Radialsteinen von 360 mm Länge bekleidet und zwar so, dass die Steine am Blei anliegen. Der im Innern verfügbare Raum hat noch einen Durchmesser von 2,280 m. In die Wandverkleidung baut man zugleich das Einlass-

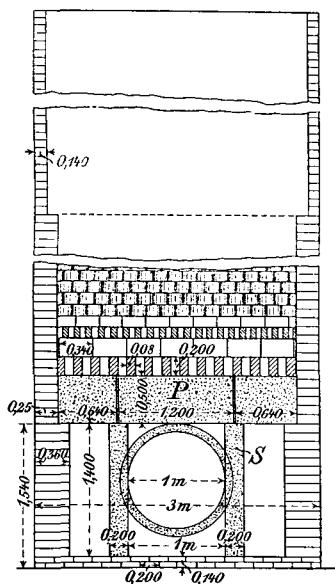


Fig. 226.

stück für die Gase ein, welches aus 4 grossen Formsteinen besteht und die gleiche Stärke wie die Wandbekleidung hat. In das Einlassstück mündet das Gaszuleitungsrohr aus säurefestem Material, welches an der dem Thurm abgewendeten Seite mittels Mutterschrauben mit der eisernen Gaszuleitung verbunden wird. Zur Tragung der ganzen Füllung und zur Vertheilung der Gase ist ein Rost aus säurefesten Platten und Säulen construirt. Die Säulen  $S$  sind 1400 mm hoch und haben einen Querschnitt von  $200 \times 200$  mm. Auf diesen Säulen stossen die 500 mm hohen, 120 mm dicken Platten  $P$  zusammen, welche sich andererseits auf die seitliche Wandbekleidung aufliegen. Um eine seitliche Verschiebung der Platten zu verhindern, werden in die Zwischenräume auf den Säulen und der Wandbekleidung Steinwürfel gelegt. Die Zwischenräume der

Platten sind 160 mm weit. Auf diese Plattenträger gibt man zuerst 2 Schichten Steine von  $340 \times 80 \times 200$  mm, welche so gestellt werden, dass sie im Verbande stehen, wie die Fig. 226 zeigt. Nachdem man nun noch 2 Schichten Normalsteine  $250 \times 125 \times 60$  hochkantig im Verbande aufgestellt hat, ist der Rost fertig. Der Rost selbst wird mit Radialsteinen von 250 mm Länge trocken hintermauert. Bei einer Totalhöhe des Thurmes von 10 m wird die Wandbekleidung in gleicher Stärke von 250 mm in Radialsteinen noch etwa 3,5 m über den Rost fortgeführt bis zur Höhe von etwa 6,250 m. Von hier aus bis zur Decke des Thurmes hat die Wandbe-

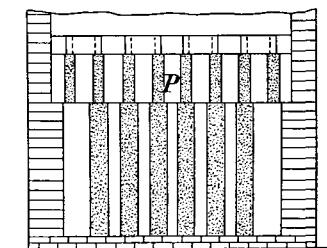


Fig. 227.

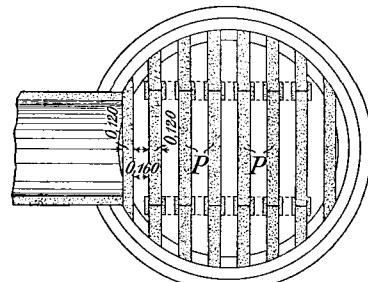


Fig. 228.

kleidung nur noch eine Stärke von 140 mm. Der ganze Zwischenraum über dem Roste wird nun mit den früher erwähnten Cylindern regelrecht ausgesetzt, wie Fig. 221 u. 222 zeigen, bis zur Höhe des Gasableitungsrohres. Man erhält auf diese Weise einen Gloverthurm, welcher grosse Quantitäten Gas aufnehmen kann, sehr gut denitriert und concentrirt und bei guter Behandlung eine sehr lange Zeit tadellos funktionirt.