

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 12.

Über Temperaturmessungen an Sulfatöfen. Von G. Schüler.

Die Temperaturen in den Heizkanälen der Sulfat-Muffelöfen scheinen bisher keiner besonderen Aufmerksamkeit gewürdigt worden zu sein, wenigstens kann ich im Lunge keine Angabe darüber finden; nichtsdestoweniger sind sie von grosser Wichtigkeit, da von ihnen die Lebensdauer des Muffelbodens in erster Linie abhängt. Häufig wird beim Sulfatisiren so gearbeitet, dass an die einmal als zweckmässig erprobte Schieberstellung, bei der also die gewünschte Production ohne zu grossen Ofenverschleiss leicht erreicht werden kann, mit grosser Hartnäckigkeit festgehalten wird. Das wäre richtig, wenn der Schornsteinzug eine einigermaassen constante Grösse wäre. Leider ist das nicht der Fall, und die natürliche Folge ist ein grösserer Kohlenverbrauch, und, was noch schlimmer, eine stärkere Beanspruchung der Heerdsohle in den Monaten mit lebhafter Luftbewegung. Man ist auf obiges Verfahren verfallen, weil die Praxis nur zwei unvollkommene Mittel hat, den Ofengang zu beurtheilen; das ist einmal das Aussehen der Muffel, und dann die Zeit, in der die Pfannenbeschickung steif wird, letzteres wenigstens, wenn, wie auf dem Continent allgemein üblich, die Pfanne durch die Abhitze der Muffel geheizt wird. Es ist recht schwierig, den Ofengang nach der Muffelfarbe zu beurtheilen, da sich dieselbe während jeder Operation fortgesetzt ändert, und nur der Vergleich gleicher Phasen etwas nützt. Selbst nach langjähriger Praxis lässt dieses Kennzeichen in Stich, da es vorkommt, dass noch ziemlich neue Muffelböden bei einer Farbe durchbrennen, die andere Öfen, ja sie selbst, schon öfter ohne Schaden ausgehalten haben. Mehr in die Augen springend ist das Steifwerden der Pfanne, aber auch hierbei kann man sich gewaltig täuschen. Abgesehen davon, dass selbstverständlich die wechselnde Stärke der Schwefelsäure eine grosse Rolle spielt, ist es dem Ofenarbeiter gar zu leicht, durch den Zusatz einiger Töpfe Wasser zur Pfanne das Resultat in

seinem Sinne zu modificiren. Er hat ein Interesse an reichlichem Zug, da ein hitziger Ofengang seine Arbeit erleichtert, und ist daher der Versuchung ausgesetzt, zu corriger la fortune. Noch schlimmer aber ist es, dass die Pfanne bei steigender Hitzekurve der Muffel erheblich nachhinkt und die Gefahr oft erst meldet, wenn die Muffel schon die ominösen Schmelzflecke zeigt. Es ist das ja natürlich, da die Muffel die Heizgase aus erster Hand bekommt und ein gewisses Quantum Wärme aufspeichert, ehe sie von ihrem Überschuss an die Pfanne abgibt.

Kurz, beide Hülffmittel lassen zu wünschen übrig, und jeder Betriebsführer wäre froh, wenn er an ihre Stelle eine concrete, zuverlässige Zahlenangabe für die Wärmeverhältnisse seiner Öfen setzen könnte. Noch aus einem anderen Grunde ist eine genauere Zahlenangabe derselben wünschenswerth. Die Muffelöfen, wenigstens so weit ich sie bis jetzt beobachten konnte, haben sammt und sonders eine ausgeprägte Neigung, im hinteren Zuge eine höhere Temperatur anzunehmen als im vorderen. Das Feuer theilt sich bekanntlich, nachdem es über die Muffel hinweggezogen ist, fällt in den beiden Ecken an der Mittelwand unter die Heerdsohle und geht in zwei getrennten Zügen unter Muffel und Pfanne, um sich erst beim Austritt aus den Heizzügen der letzteren wieder zu vereinigen. Öfen mit querschlägiger Feuerung, die man aus Raumangst meist nicht umbauen kann, zeigen obige Tendenz ganz besonders ausgeprägt, aber auch bei den Öfen mit langliegender Feuerung ist sie vorhanden. Bei ersten glaube ich, dass die an der doch nie dicht schliessenden Feuerthüre eindringende Nebenluft die Flamme nach hinten drückt, bei letzteren, bei denen diese Erscheinung lange nicht so auffällig ist, wird wohl die durch die Arbeitsthüre in die Muffel eingesogene kalte Luft eine Abkühlung der vorderen Muffelhälfte bewirken. Man ist also gezwungen, um Muffel und Pfanne gleichmässig zu beanspruchen, den hinteren Zug zu stopfen, und kann sich auch hier nur nach dem Aussehen der Muffel und dem mehr oder weniger gleichmässigen Ansteifen der Pfanne richten. Man hat deon auch den Erfolg, dass der Herd fast ausnahmslos im Hinterzuge durchbrennt.

Um einen Zahlenausdruck für die Wärmeverhältnisse des Ofens zu erhalten, scheint es naheliegend, die Temperatur der Heizgase pyrometrisch zu messen, doch wäre damit wenig erreicht. Die Temperatur schwankt unaufhörlich, nach jedem Auffeuern fegt eine leuchtende Flamme durch sämmtliche Kanäle und bewirkt eine erhebliche Steigerung der Temperatur, die allmählich auf das frühere Niveau zurück sinkt. Man würde also mit dem, übrigens viel zu umständlichen Calorimeter oder dem jetzt so beliebten Le Chatelier'schen Thermo-element eine sehr grosse Anzahl von Bestimmungen machen müssen und schliesslich einen Wust von Zahlen erhalten, aus denen kein Mensch einen brauchbaren Mittelwert herausrechnen könnte. Das arithmetische Mittel kann nichts nützen, da man ein Maass für den pyrochemischen Effect auf die Scharmotteplatten des Muffelbodens gewinnen will. Letzteren Zweck erreicht man dagegen durch Anwendung der Seger'schen Normalkegel¹⁾. Diese Kegel²⁾, eigentlich Pyramiden, bestehen bekanntlich aus Glasurmassen, deren Niederschmelzen ebenfalls kein rein physikalischer, sondern ein pyrochemischer Vorgang ist. Das Feuer wirkt auf sie ganz analog wie auf Scharmottewaren, ein Umstand, der ihnen zur allgemeinen Anwendung in den keramischen Industrien verholfen hat, und sie auch in unserm speciellen Falle besonders schätzenswerth macht. Aus dem Gesagten geht hervor, dass sich ihre Angaben nicht einfach in Celsius-Grade übersetzen lassen³⁾, wenn daher in Nachfolgendem Thermometergrade neben der Kegelangabe angeführt werden, so dienen sie nur zur Veranschaulichung und machen auf Genauigkeit gar keinen Anspruch. Die Anwendung der Kegel ist ungemein einfach. Man gibt auf einen Scharmottestein etwas Scharmottespeise, drückt die Kegel z. B. No. 1, 2 u. 3 hinein, und schiebt den so vorgerichteten Stein an die zu prüfende Stelle. Nach 24 Stunden holt man ihn wieder heraus und besitzt ein unveränderliches Document über den Heizzustand des Ofens. Als Beobachtungsstelle empfiehlt sich die Ecke des Unterzuges, in die die Heizgase von oben hereinfallen (Fig. 116), aus folgenden Gründen. Einmal ist diese Stelle wegen der hier so wie so nöthigen Reinigungslöcher leicht zugänglich, dann ist es die heisste Stelle unter dem

Herd, auch ist man an ihr wegen der durch die Änderung der Gasrichtung bedingten Durchwirbelung der Heizgase ziemlich sicher, einen mittleren Hitzegrad zu beobachten, und endlich kann sich hier keine Gaschwelle bilden, welche der Herdsohle schädlich werden könnte. Man darf die Kegel keineswegs vor der directen Flamme schützen, die ja auch die Scharmotteplatten unmittelbar bespült. Auch die Flugasche übt anscheinend keinen Einfluss auf die Probe aus.

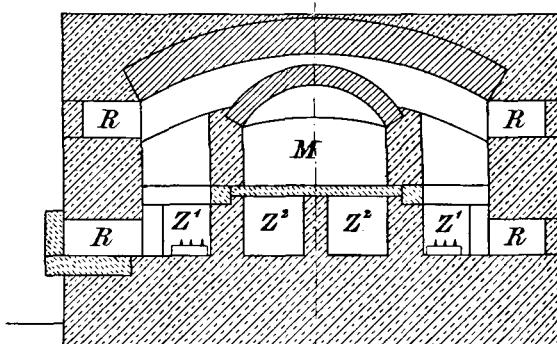


Fig. 116.

Man beobachtet also, welches der schwerstschmelzbare Kegel ist, der in der Beobachtungszeit niedergeht. Als geschmolzen gilt jeder Kegel, dessen Spitze die Unterrage berührt. Hat die Ofentemperatur den Schmelzpunkt sämmtlicher eingesetzter Kegel überschritten, so kann man oft aus dem Aussehen des höchstschmelzbaren einen Schluss auf die Ofentemperatur ziehen, vorausgesetzt, dass es sich nur um ein oder zwei Kegelnummern handelt. Hierzu gehört jedoch einige Übung, zumal sich die höheren Kegelnummern darin etwas anders verhalten als die niederen⁴⁾.

Die Resultate dieser Kegelprobe fallen sehr scharf aus und entsprechen prompt jeder Schieberstellung⁵⁾. Nach meinen bisherigen Beobachtungen glaube ich, dass die Temperatur an der bezeichneten Beobachtungsstelle beim Schmelzpunkt von Kegel 1—2 gehalten werden soll, sie darf schlimmstenfalls bis 02 fallen und bis 3 steigen; mit andern Worten, sie liege bei 1150° mit einem Spielraum von 1100° bis 1200°. Neuen Herden darf man auch etwas mehr zumuthen. Zu kalt zu arbeiten ist nicht ratsam, da das nur auf Kosten der Qualität des Sulfats geschehen könnte. Diese Zahlen lassen sich nicht ohne weiteres

¹⁾ Vergl. Fischer's Jahresberichte: 1886, 540; 1892, 639; 1895, 747.

²⁾ Zu beziehen vom Laboratorium für Tonindustrie, Prof. Dr. H. Seger u. E. Cramer, Berlin NW. Kruppstrasse 6.

³⁾ Vergl. Hecht, Fischer's Jahresberichte: 1896, 1162.

⁴⁾ Zweckmässig verschliesst man die Reinigungslöcher durch eine vorgesetzte Scharmotteplatte (Fig. 116, links).

⁵⁾ Es ist ein Leichtes, Vorder- und Hinterzug zu vergleichen.

auf andere Verhältnisse übertragen, denn da durch eine stärkere Production⁶⁾) den Platten mehr Wärme entzogen wird, so wird man sie auch in diesem Falle stärker beheizen dürfen, ja müssen. Bei derselben Production aber und denselben Ofendimensionen wird man durch die Kegel einen Maassstab zur Beurtheilung der Scharmotte gewinnen. Lunge schreibt über diesen Gegenstand nur (Soda Industrie, 2. Aufl., Bd. 2, S. 157), die verwendeten Scharmotteplatten müssen von ausgezeichneter Qualität sein, worunter ein Keramiker eine hochfeuerfeste Waare verstehen würde. Das ist nur sehr bedingt richtig. Gerade ausgezeichnet feuerfeste Marken bewähren sich im Sulfatofen zuweilen erstaunlich schlecht. Wenn man bedenkt, dass Temperaturen vom Schmelzpunkt 4 oder 5 dem Herd schon verderblich werden können, so leuchtet ohne weiteres ein, dass die Feuerfestigkeit an sich erst in zweiter Linie mitspricht. So miserable Scharmottewaaren gibt es garnicht, die bei diesen niederen Hitzegraden zum Fliessen kommen könnten, zumal die nur einseitig befeuerten Scharmotteplatten selbst erheblich kübler bleiben. Ihre obere Fläche darf 900° nie erreichen, da sonst das Sulfat⁷⁾ zum Schmelzen käme, ein Fall, der bei Muffelöfen verpönt ist und nur bei sehr kochsalzreichen Operationen eintritt. Wenn die Platten trotzdem in Fluss kommen, so kann das nur durch das Sulfat bewirkt werden, das auf die Scharmottemasse aufschliessend und erweichend wirkt. Man darf sich den Vorgang wohl so vorstellen, dass das Sulfat in die Poren der Platten eindringt und schliesslich in so hohe Temperaturen kommt, dass es mit der Scharmottemasse zusammentritt. Diese Fritte wird, wenn die Temperatur nicht so hoch steigt, dass sie in Fluss kommt, die darunter liegenden Partien vor dem Sulfat schützen, und seinen eigenen Natrongehalt nur sehr allmäglich nach unten abgeben. Sind dann nach langer Zeit, etwa einem Jahre, die unteren Schichten soweit mit Flussmittel durchsetzt, dass ihr Schmelzpunkt die Heizgasttemperatur erreicht, so wird die Platte anfangen von unten auszuschmelzen und schnell durchbrennen. Ewig kann kein Herd halten. Tritt aber, nachdem sich in der Mitte der Platte eine Fritteschicht gebildet hat, eine plötzliche, genügend hohe Temperatursteigerung ein, so wird die Fritte ins Schmelzen kommen, an irgend einer schwachen

Stelle nach unten durchbrechen und dem Feuer Zutritt zu den oberen sulfatreicherem und leicht schmelzbaren Regionen öffnen. Es kann dann der nicht zu seltene Fall eintreten, dass auf der Unterseite, also der dem Feuer ausgesetzten Seite, grössere Flächen erhalten bleiben, während die Platte oben durchbrennt (Fig. 117). Man sieht oft



Fig. 117.

wochenlang vor dem Durchbrennen an den gefährdeten Stellen helle Flecken, die obigen Vorgang markiren; treten sie erst auf, so helfen keine Gegenmaassregeln mehr, der Herd ist verloren. Aus dem Gesagten erklärt sich auch, warum man einen alten Herd vorsichtiger behandeln muss, wie einen neuen. Dass die Poren der Platte hierbei eine grosse Rolle spielen, scheint mir aus dem oft recht mangelhaften Verhalten hochfeuerfester Scharmottemarken hervorzugehen. Diese Waaren sind meist sehr porös, da ihre Masse gar keine Neigung zum Sintern hat. Arbeitet man übrigens nicht mit Falzplatten, also mit Platten mit geradem Stoss, so kommt es zuweilen vor, dass Sulfat durch die Stossfuge herunterschmilzt und den Stoss von unten ausfrisst (Fig. 118).



Fig. 118.

Aus alledem scheint mir hervorzugehen, dass eine gute Scharmotteplatte für den gedachten Zweck nicht nur genügend feuerfest, sondern auch so dicht wie möglich sein soll, sofern ihre Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel nicht darunter leidet.

Für die Betriebsaufsicht ergibt sich aus dem Gesagten die Nothwendigkeit, den Ofengang mit den Brennkegeln zu controliren. Als Hülfsinstrument ist hierbei ein empfindlicher Zugmesser sehr werthvoll, da er rechtzeitig auf drohende Temperatursteigerungen aufmerksam macht.

Gelegentlich dieser Beobachtungen wurde versucht, die Temperaturen an verschiedenen Stellen der Heizzüge festzustellen, und möchte ich davon drei besonders instructive Versuche wiedergeben. Die Versuche wurden angestellt I. an einem kleinen Muffelofen mit Bleipfanne, die Muffel war nur $2\frac{1}{2}$ m lang, die Bleipfanne stand auf 5 cm starken Scharmotteplatten und war von je zwei mal zwei Zügen ganz analog, nur in umgekehrter Reihenfolge wie der Herd unterfahren;

⁶⁾ Hier pro qm Herdfläche 378 kg Sulfat in 24 Stunden.

⁷⁾ Schmelzpunkt des Sulfats nach Le Chatelier 867°, V. Meyer 899°.

II. dsgl.;

III. an einem Muffelofen mit Eisenpfanne, die Muffel war 4 m lang, die Pfanne stand auf einer in der Längsrichtung des Ofens liegenden Bank, an deren Vorderende der beiden Heizzüge gemeinsame Gasabzug lag.

Beobachtet wurde

- an der oben beschriebenen Stelle,
- am sogenannten Umgang unter dem Herd, und
- am Umgang unter der Pfanne bez. bei III. dicht vor dem Abzug.

Es wurde beobachtet:

	Eingesetzte Kegel	Geschmolzene Kegel	also Kegelgrad	bez. ° C.
I. a)	3-1	3-1	4 höchst. 5	1220
b)	1-03	1-03	1	1160
c)	08-011	011	011	920
II. a)	1-03	02+03	02	1110
b)	01-09	06-09	06	1030
c)	010-016	011-016	011	920
III. a)	3-01	3-01	etwa 5	1230
b)	1-06	1-06	1	1150
c)	07-015	013-015	013	860

Sehr auffällig ist, dass die Beobachtungsstelle c) bei I. und II. denselben Werth ergeben hat, obwohl Ofen I erheblich heißer ging wie II. I. befand sich in steigendem Hitzezustand, denn wenige Tage vorher hatte er bei a) noch Kegelgrad 1. Durch diese Beobachtung wird die schon weiter oben erwähnte Erfahrung zahlenmäßig bestätigt, dass die Pfanne der Muffel im Heizgrad nachhinkt. Bei I. wurde übrigens sofort der Zug gemindert, es war aber schon zu spät, die oben geschilderten Schmelzflecke hatten sich gebildet, und nach 4 Tagen war der Herd durchgebrannt. Ofen III., der bei a) eine Kleinigkeit heißer war als bei I a), war bei b) eine Kleinigkeit und bei c) erheblich kühler als I⁸⁾. Ofen III., der einen grösseren Herd und eine Eisenpfanne hat, nutzt die Wärme eben besser aus, wie die kleinen Kohlenfresser I und II mit ihrer durch Scharmotteplatten geschützten Bleipfanne.

Ich möchte zum Schluss noch bemerken, dass ich die Seger'schen Normalkegel noch sehr vielfacher Anwendung in unserer Industrie für fähig halte. Dieses eminent praktische, aus der Praxis hervorgegangene⁹⁾ Hülftsmittel ist überall da am Platz, wo man bestimmte Hitzegrade nicht überschreiten will.

⁸⁾ Die Entfernung von c bis zur Mittelwand war bei allen 3 Versuchen gleich gross. Selbstverständlich wurden a, b und c jeder Serie gleichzeitig und in demselben Heizzuge beobachtet.

⁹⁾ Die erste Idee dazu röhrt von Director Heintz, Saarau, her.

Notizen über die fäulnisswidrige Kraft einiger Substanzen.

Von

Th. Bokorny.

(Schluss von S. 344.)

Kaliumpermanganat in 0,1 proc. Lösung tödtet binnen 1 Stunde niedere Organismen wie Cladophora, Spirogyra, Infusorien u. s. w. unter Braunfärbung des Plasmas. In 0,01 proc. Auflösung des Permanganates fanden sich nach 2 stündiger Versuchsdauer noch lebende Algen und Infusorien vor. Nach weiteren 36 Stunden waren sämmtliche Algen abgestorben unter Braunfärbung des Plasmas; Infusorien und Wasserälchen wurden noch lebend und beweglich angetroffen. Nun wurden Lösungen von 1 : 20000, 1 : 50000 und 1 : 100000 hergestellt; auch die letztere Lösung besass noch deutliche Färbung. In Lösung 1 zu 20000 starben binnen 6 Stunden alle Algen und Infusorien unter Braunfärbung des Plasmas ab; schon dem freien Auge war die Veränderung sichtbar, die Fäden waren schlaff geworden und hatten schmutzig rothbraune Färbung angenommen. In Lösung 1 : 50000 blieben die Algen zwar 6 Stunden lang grün, aber die Zellen starben zum Theil ab, indem die Chlorophyllkörper in Unordnung gerieten und der Plasmalschlauch sich contrahirte; lebende Infusorien und Würmer, Insectenlarven u. s. w. waren hier noch aufzufinden; desgleichen bei Lösung 1 : 100000. Nach weiteren 18 Stunden waren in letzterer Lösung auch noch sämmtliche Infusorien, Diatomeen, Würmer, Insectenlarven u. s. w. am Leben, desgleichen die Cladophoren und sonstigen Fadenalgen. Bei Verdünnung 1 : 100000 scheint also hier die Giftwirkung aufzuhören. In Lösung 1 : 50000 stellte sich nach 6 Stunden schon die Giftwirkung etwas ein.

Nach Binz wird das Infusorium Paramaecium schon binnen 1 Minute durch 0,2 proc. Lösung von Kaliumpermanganat getötet.

Kaliumpermanganat wirkt nach O. Loew (Giftwirkungen, S. 16) „activ oxydirend“ auf das Zellplasma ein und tödtet dasselbe hierdurch. Die Oxydationskraft dieses Stoffes ist ja überhaupt sehr gross, er wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf viele organische Stoffe.

Für Fäulnissbakterien ist Kaliumpermanganat ebenfalls ein hochgradiges Gift. Zwar konnte ich Versuche derselben Art wie die bisher beschriebenen mit dieser Substanz nicht so anstellen, dass sie direct vergleichbar waren; denn das zugesetzte