

dem Rahmen der vorstehenden Erörterungen, welche sich auf der Grundlage des heutigen Patentgesetzes bewegen, heraus. Vielleicht bietet sich dem Verfasser demnächst einmal Gelegenheit, diese Frage im Zusammenhang mit einigen anderen Abänderungsvorschlägen ebenfalls in dieser Zeitschrift zu besprechen.

Herstellung von krystallisirtem Salmiak in direkter Verbindung mit dem Ammoniaksodaprocesse.

Von

Dr. Max Adler.

An Versuchen, das Chlor der bei der Ammoniaksodafabrikation resultirenden Abfalllaugen nutzbringend zu verwerten, hat es im Laufe der letzten Jahre nicht gefehlt. Vor Allem erweckte der Péchiney-Process in Verbindung mit dem Weldon-Verfahren grosse Hoffnungen in der gesammten Alkaliproduktion, die sich aber mit Bezug auf Rentabilität desselben durchaus nicht erfüllten, so dass jene Fabrikationsmethode heute nur mehr ein historisches Interesse beanspruchen darf. Bei den schon sehr ausgebildeten Chlorgewinnungsverfahren aus Kochsalz auf elektrolytischem Wege ist daher wohl anzunehmen, dass Zersetzungsprozesse des Chlorcalciums behufs direkter Gewinnung des Chlors in Zukunft für die Praxis belanglos bleiben werden.

Dagegen kann es sich unter gewissen Umständen als zweckentsprechend erweisen, das Chlorcalcium der Endlaugen der Ammoniaksodafabrikation in Umsetzung zu bringen mit gewissen, jenem Prozesse entnommenen Lösungen von Ammoniumcarbonat, wobei krystallisirter Salmiak neben präcipitirtem, kohlensaurem Kalk gewonnen wird (vgl. d. Z. 1897 No. 17).

Ehe dieses Verfahren ausführlich besprochen wird, dürfte es nicht unangebracht sein, über die beiden in Umsetzung tretenden Ausgangslaugen Genaueres zu sagen.

Die nach der Abtreibung des Ammoniaks erschöpfte Brühe der Destillationscolonne enthält neben Ätzkalk in gelöster wie suspendirter Form und kohlensaurem Kalk gelöstes Chlorcalcium sowie unzersetzt gebliebenes Kochsalz in ausserordentlich variablen Mengen, die von den verschiedensten Betriebsfactoren abhängig sind. Möglichst genaue Einhaltung der für die Destillation nöthigen Dampfmenge, sowie Vermeidung eines grösseren Überschusses an Ätzkalk in Form von Kalkmilch bei der Destillation

der ammoniakhaltigen Flüssigkeiten erweisen sich als rationell bei der Weiterverarbeitung der Endlaugen auf Chlorcalcium unter gleichzeitiger Wiedergewinnung des gelöst gebliebenen Kochsalzes. Je unökonomischer bei der Destillation mit Bezug auf Dampf gearbeitet wird, desto grösser wird durch Verdünnung das Quantum der Endlaugen; und welche wichtige Rolle die höhere oder geringere Concentration bei der Eindampfung mit Rücksicht auf den Brennstoffverbrauch spielt, liegt auf der Hand.

Die Endlauge, welche aus der untersten Abtheilung der Colonne mit einem bestimmten Drucke austritt und in den verschiedenen Fabriken je nach den örtlichen Verhältnissen auf verschiedene Weise fortgeschafft wird, befördert man in dem für die Wiederverarbeitung beabsichtigten Quantum durch ein besonders von der Hauptleitung abgezweigtes Rohr in ein mehr hohes als breites Reservoir von viereckiger oder cylindrischer Form. In diesem Klärgefäß setzt sich der suspendirte Ätzkalk und kohlensaure Kalk zu Boden, die darüberstehende klare Flüssigkeit aber, die nur noch gelöstes Ca(OH) , CaCl_2 und NaCl enthält, wird vermittels eines Hebers in ein tieferstehendes Gefäß abgelassen. Wenn sich durch öftere Wiederholung des Vorganges der schlammige Niederschlag bereits in beträchtlicher Höhe angesammelt hat, so dass das Quantum der klaren Flüssigkeit zu gering wird, reinigt man das Reservoir, indem man in passender Weise den Schlamm aufführt und ihn durch eine am tiefsten Punkte angebrachte Leitung fortschafft.

Die klare Lauge wird nun einer Behandlung mit Kohlensäure unterworfen, um den noch in Lösung befindlichen Ätzkalk in unlöslichen kohlensauren Kalk umzuwandeln. Von irgend einer der für die Ammoniaksodafabrikation nothwendigen Kohlensäuremaschinen, die das Kalkofengas zur Bildung des Natriumbicarbonates in die Fäll-colonnen pressen, geht eine Separatleitung in jenes Kläräugenereservoir, und zwar ist das am Boden des Gefäßes entlanggeführte Rohr mit kleinen Ausströmungsöffnungen versehen, um dem Gase eine möglichst grosse Oberfläche zu bieten.

Ist die Umwandlung des gesammten Ca(OH) in CaCO_3 vorüber, — Übersaturiren ist wegen etwaiger Bildung von Calciumbicarbonat zu vermeiden — so haben wir nunmehr eine durchaus neutrale Flüssigkeit vor uns, bestehend aus gelöstem CaCl_2 und NaCl und suspendirt gehaltenem CaCO_3 .

Durch geeignete Filtration wird letzterer sehr leicht getrennt, das klare Filtrat aber lässt man auf Eindampfpannen laufen, wie

solche aus dem Salzsudverfahren als hinlänglich bekannt anzunehmen sind. Für unsere Zwecke sind zwei solcher Pfannen nebeneinander angeordnet derart, dass die Lauge aus der einen grösseren in die andere von geringerem Fassungerraum bequem überfließen und sich so in beiden ins Niveau einstellen kann. In jener wird die Concentration nur so weit getrieben, dass die Lauge nicht mehr als 20° Bé. (heiss gemessen) zeigt, um zu verhindern, dass bereits in dieser Kochsalz ausfällt. Denn eine solche Ausscheidung kann unter Umständen den Betrieb recht unangenehm beeinflussen, indem das Festsetzen des Salzes sehr leicht ein Durchbrennen des Kesselbleches herbeiführen kann. Aus eben demselben Grunde ist mit grosser Aufmerksamkeit auf die vorhin erwähnte Filtration der Chlorcalciumlauge zu achten; denn es ist einleuchtend, dass auch mitgeführte unlösliche Kalksalze Anlass zu ähnlichen Störungen geben können. Sollte man aus irgend einem Grunde gezwungen sein, den Pfannenbetrieb zu unterbrechen, so muss darauf Bedacht genommen werden, rechtzeitig mit 20° Bé. abzustellen, da durch Nachdampfung die Concentration leicht um 2 bis 3° steigen und die Salzabscheidung beginnen würde.

Auf der zweiten kleineren Pfanne, wo die weitere Concentration der Lauge mit gleichzeitiger Salzgewinnung geschieht, ist dafür zu sorgen, dass das ausgefallene Salz in möglichst regelmässigen Zeitintervallen auf die längs der ganzen Pfanne geführte Abtropfbühne gezogen wird, von wo aus es dann durch geeignete Transportvorrichtungen eicht weitergeschafft werden kann.

Hat die Lauge die Concentration von etwa 32° Bé. erreicht, so kann die Salzabscheidung als zum grössten Theile beendigt angesehen werden, und die Weiterverdampfung geht hierauf ganz rapid. Es ist nun aber für die weiteren Zwecke sehr wünschenswerth, das Kochsalz möglichst quantitativ abzuscheiden, und es muss hierzu die Concentration so weit gehen, dass man beim Erkalten der Lauge eben noch eine Krystallisation des Chlorcalciums verhindert. So wird im Winter die Eindampfung nicht 40°, im Sommer nicht 44° Bé. (heiss) überschreiten dürfen. In 1 l solcher Lauge sind durchschnittlich 650 g Ca Cl₂ enthalten; die Winterlauge kann mit etwa 680 g, die Sommerrlauge mit nur 580 bis 600 g Ca Cl₂ im Liter angenommen werden. Sie enthält nach volligem Abklären und Erkalten höchstens noch 3 Proc. Na Cl.

Ist der Concentrationsprocess in der angegebenen Weise vorüber und der grösste

Theil des Kochsalzes gezogen, so lässt man die Lauge vor dem Ablassen in Sammelbassins noch kurze Zeit in der Pfanne stehen und gibt ihr dann in jenen Gelegenheit zum völligen Erkalten und Klären durch Absetzenlassen des noch suspendirt gehaltenen Kochsalzes. In diesem Stadium bleibt sie für die Weiterverarbeitung zur Verfügung.

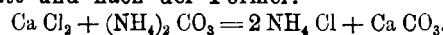
Die zweite für die Umsetzung mit Ca Cl₂, nothwendige Flüssigkeit ist die das Ammoniumcarbonat enthaltende Lösung. Ihren Ursprung leitet sie von jenen Apparaten her, in denen das zum grössten Theile durch Waschung von Ammoniak befreite Natriumbicarbonat einem Röstprocess unterworfen wird. Bekanntlich wird hier bei der Umwandlung des Bicarbonates in Monocarbonat das eine Molecul Kohlendioxyd mit dem im Bicarbonat verbliebenen Reste an freiem und gebundenem Ammoniak unter dem Einflusse der höheren Temperatur abgetrieben; das Gasgemenge vereinigt sich in einer Hauptleitung und tritt behufs Condensation in ein den jeweiligen Bedingungen entsprechendes, oft recht verzweigtes Kühlssystem ein.

Das Condensat ist von den verschiedensten Concentrationen, welche abhängig sind von der ganzen Kühlungsmanipulation. Der niedrigste Gehalt an Gesammtammoniak, der in einer außerordentlich langen Versuchsreihe festgestellt wurde, betrug 20 g im Liter. Sowohl im Allgemeinen wie auch ganz besonders zum Zwecke der Umsetzung jener Lauge in krystallisierten Salmiak empfiehlt es sich, den Concentrationsgrad möglichst hoch zu halten, um im weiteren Verlaufe des Processes mit recht gehaltvollen und demzufolge relativ geringen Flüssigkeitsmengen operiren zu können. In seiner chemischen Constitution zeigt dieses Condensat neben manchmal vorkommendem freien Ammoniak eine ganze Anzahl der verschiedensten Ammoniaksalze, wie auch Amide der Kohlensäure; von letzteren ist besonders das Ammoniumcarbamid CO(NH₂)₂ OH, NH₃ hervorzuheben, das bereits bei 60° in freies NH₃ und CO₂ dissociirt. Auf die einzelnen Bestandtheile wird übrigens weiter unten nochmals zurückgekommen werden.

Auch die ammoniakalische Flüssigkeit wird wie die Chlorcalciumlösung in einer Anzahl geschlossener Sammelgefässe aufbewahrt, und hat man nur zu sorgen, dass sie für die Umsetzung mit möglichst niedriger Temperatur angewendet werden kann, da, wie bereits d. Z. 1897 ausgeführt wurde, die Qualität des gleichzeitig gewonnenen präcipitirten Calciumcarbonates unter höheren Temperaturen leiden würde.

Da nun bei den sich nie gleichbleibenden

Verhältnissen im Ammoniaksodaprocess auch die Stärke der ammoniakalischen Lauge dementsprechend verschieden ist, also in die einzelnen Sammelbassins auch Laugenmengen von den verschiedensten Concentrationen fliessen werden, so ist es nothwendig, von jedem Reservoir genau den Durchschnittsgehalt an Gesamtammoniak festzustellen, um Ammoniakverluste zu vermeiden; denn die Umsetzung zwischen Chlorcalcium und Ammoniumcarbonat verläuft bekanntlich völlig glatt und nach der Formel:



Das Präcipitirungsgefäß stellen wir passend so, dass beide Flüssigkeiten durch freien Fall einlaufen können. Wollen wir uns nun bei dieser Gelegenheit daran erinnern, dass die für unsere Zwecke ausschliesslich geeignete physikalische Modification des kohlensauren Kalkes eine Concentration der Ca Cl_2 -Lauge erfordert, die zwischen 10 bis 20° Bé. (kalt) liegt, so wird noch ein Gefäß zur Verdünnung der starken Lauge eingeschaltet werden müssen. Durch eine einfache Berechnung wird sich ergeben, welche Laugenmengen für die Operation einander entsprechen. Recht genaue Bemessung der ammoniakalischen Lauge ist sehr wesentlich, und um dies bequem zu erreichen, versieht man die Sammelgefässe ausser mit Wasserstandgläsern noch mit Messstäben von möglichst kleiner Theilung, um die Gefäßhöhe mit der Fläche desselben in Einklang zu bringen. Um ganz sicher zu gehen, wird man stets einen geringen Überschuss an Chlorcalcium von vornherein in Rechnung setzen, der aber 3 bis 5 Proc. nicht überschreiten sollte, um eine zu starke Accumulirung des Chlorcalciums in der verdampften Salmiaklauge zu vermeiden, was den Siedepunkt der letzteren sowohl wie auch die weiteren Stadien der Fabrikation ungünstig beeinflussen würde. Nur für einen besonderen Zweck, dessen weiterhin noch Erwähnung geschehen wird, ist ein grösserer Gehalt an Chlorcalcium sogar wünschenswerth, und wird solche von der Krystallisation des Salmiaks herrührende und schon mehrmals gebrauchte Mutterlauge entweder separat gehalten oder überhaupt aus der Fabrikation herausgeschafft, d. h. im Ammoniaksoda-processe auf Ammoniakregenerirung destillirt.

Dem Fällungsgefäß gibt man am besten cylindrische Form, mehr breit wie hoch, verschliesst es mit einem Deckel luftdicht, versieht es im Innern mit einem kräftig wirkenden Rührwerke, lässt es nach unten spitz conisch endigen und bringt den Ablassstutzen am tiefsten Punkte an.

[Schluss folgt.]

Elektrochemie.

Zur Herstellung von pulverförmigem Metall nach Société d'études du syndicale de l'acier Gerard (D.R.P. No. 101 375). Das vorher geschmolzene Eisen fliesst durch den Kanal H (Fig. 52, 53 u. 54) in eine Art Gussrinne B aus nichtleitendem feuerfestem Material, welche durch Elek-

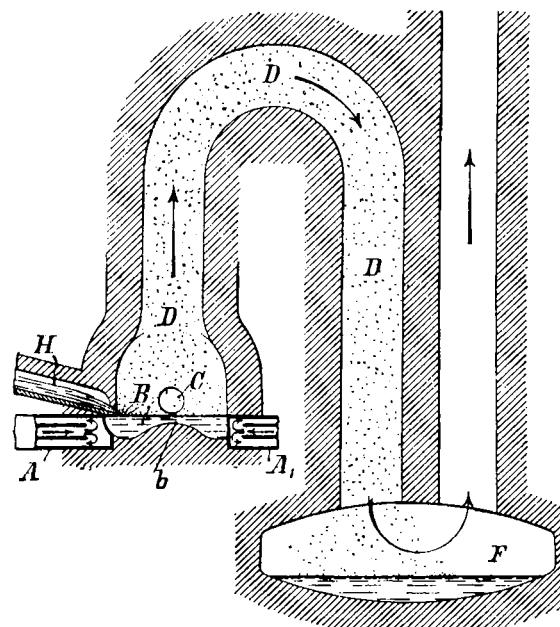


Fig. 52.

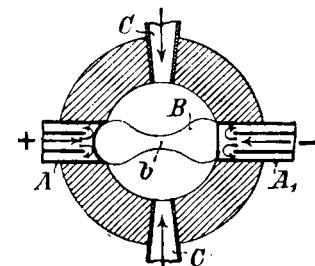


Fig. 53.

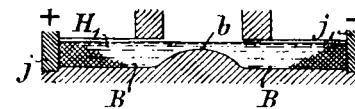


Fig. 54.

troden $A A_1$ geschlossen ist und sich im mittleren Theile b verengt. Auf beiden Seiten der letzteren münden Winddüsen C ein. Ist die Rinne B vollgelaufen, so stellt man, ohne den Zufluss H abzustellen, den Strom und das Gebläse an. Infolge der durch die Verengung b veranlassten Wärmezufuhr gerät hier das Eisen ins Sieden, während gleichzeitig die Windstrahlen zerstäubend wirken und der durch den Kanal D aufsteigende Windstrom die genügend feinen

Theilchen mitreisst. Der Kanal D führt durch einen absteigenden Schenkel nach der Sammelleiste für das Stahlpulver. In der Figur ist als solche z. B. ein Flammofen F vorausgesetzt, in welchem das sich niederschlagende Stahlpulver wieder eingeschmolzen und mit den für eine gewollte Qualität erforderlichen Zusätzen (Spiegeleisen u. dgl.) versehen wird. Soll von Prozessen, bei welchen das Metallpulver nur als Zwischenprodukt auftritt, abgesehen werden, also das erhaltene Metallpulver als solches das Endprodukt bilden, so lässt man den Kanal D in eine abgekühlte Setzkammer münden.

Die Elektroden $A A_1$ können aus Kohlen- oder Metallblöcken von geeignetem Querschnitt bestehen. Am besten bewährt haben sich Metallektroden mit Kühlung durch innere Wassercirculation; hierbei erstarrt das mit den Elektroden in Berührung tretende Metall und bildet so eine Schutzschicht für dieselben. Man kann letzteres auch dadurch erreichen, dass man der Rinne B eine grössere Länge gibt, sie an den Enden durch massive leitende Blöcke $j j_1$ schliesst und das vorgesmolzene Metall in einem Abstande von einem derselben (wie durch H_1 angedeutet) einfließen lässt.

Elektrischer Sammler der Accumulatorenfabrik Maarsen (D.R.P. No. 100 878). Die durch ausziehbare poröse Scheidewände hergestellten Abtheile einer porösen Zelle sind mit einer aus einer Mischung von Bleioxyden mit organischen Kalksalzen, sowie mit Alkalisulfaten und Schwefelsäure bestehenden Masse gefüllt. In diese ragen entsprechend geformte Stromableiter.

Zur Herstellung von Sammlektroden aus rückständigem, mit Sulfat verunreinigtem Bleisuperoxyd wird nach J. Julien (D.R.P. No. 101 524) von alten Sammlern rückständiges, mit Sulfat verunreinigtes Bleisuperoxyd mit Chlornatrium, -Kalium oder -Magnesium zusammengeschmolzen. Aus dieser Masse werden sodann die Sulfate und Oxyde durch Auslaugen entfernt, worauf das zurückgebliebene krystallinische Bleioxychlorid zur Herstellung der Elektroden benutzt wird.

Galvanische Batterie. Nach Société anonyme des mines de Yauli, Pérou (D.R.P. No. 101 324) enthalten die Erregerflüssigkeit und die Masse der positiven oder negativen Elektrode, um eine vollständige Depolarisation zu erzielen, entweder ein Vanadinsalz, oder eine Vanadinsäure oder Vanadindioxyd.

Brennstoffe, Feuerungen.

Ofen zum Verkoken von Torf. Bei der von M. Ziegler (D.R.P. No. 101 482) empfohlenen Zwillingssretorte (Fig. 55 bis 60) befindet sich zu unterst ein gusseiserner, kesselartiger Hohlkörper H , welcher zur grösseren Hälfte eingemauert ist. Auf der freiliegenden Seite hat dieser Hohlkörper einen mit einem Verschluss bez. Schieber $m n$ versehenen Stutzen h zum Ausziehen des Koks. Auf dem kesselartigen Untertheil H sind zwei ebenfalls gusseiserne Mittelstücke M

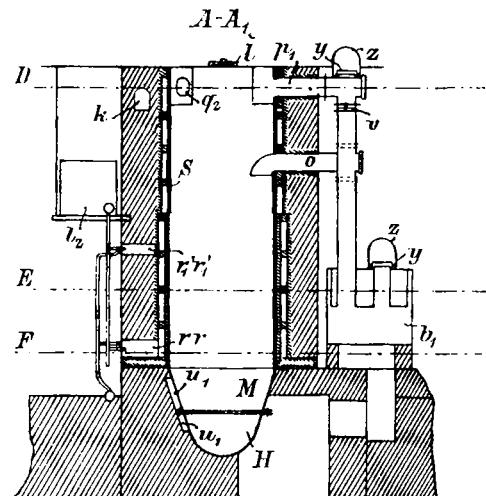


Fig. 55.

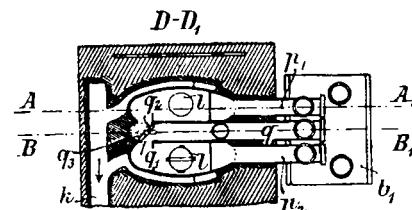


Fig. 56.

aufgesetzt, deren äussere, kegelförmig verlaufende Wandung sich der Wand des unteren Theiles H anschliesst. Die nach innen einander gegenüberliegenden senkrechten Wandungen w lassen in der Mitte einen Kanal frei, in welchem ein eiserner Träger angeordnet ist, zu dessen beiden Seiten Luftkanäle freibleiben. Derartige Luftkanäle u_1 sind auch an den eingemauerten Aussenwänden des unteren Mitteltheiles H und M angeordnet. Diese haben den Zweck, eine allmähliche Abkühlung des in dem Kessel befindlichen, bereits fertigen Koks zu bewirken. Die dadurch stark vorgewärmte Luft wird zweckmässig den weiter unten beschriebenen Feuerungen $r s$ zugeführt. Auf die Mittelstücke M sind nunmehr die aus Scharmotte bestehenden, im Querschnitt etwa flach ovalen