

## Bemerkungen zu dem Aufsatz G. Stolzenwald: Über Konzentration von Schwefelsäure auf 97—98% Monohydrat.

Von A. G. DURON, Chefingenieur der Firma  
E. Hartmann (vorm. E. Hartmann & Benker).

(Eingeg. 1.11. 1910.)

In seinem Aufsatz Seite 175 dieser Z. sucht G. Stolzenwald zu zeigen, daß Schwefelsäure von hohem Monohydratgehalt (97—98 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) nur in einer kombinierten Konzentrationsanlage auf ökonomische Weise dargestellt werden kann, indem die Säure zuerst in einer Vorkonzentration (Konzentration in Bleipfannen, Eisen oder Apparate wie die von Krell, Keßler und Gaillard) bis auf 92—94%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und dann erst in einem zweiten Apparat, bestehend aus einem Gußkessel oder Gußrohre, endlich bis auf 97—98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebracht wird.

Dieser Ansicht kann ich mich jedoch nicht anschließen.

Vor allem sei bemerkt, daß L. Keßler bereits im Jahre 1895 versuchsweise eine solche kombinierte Anlage, wie sie heute Stolzenwald vorschlägt, aufgestellt hatte, indem er seinen bekannten Apparat mit einem gußeisernen Kessel kombinierte, um so Säure von hohem Monohydratgehalt zu erhalten. Diese Versuche mußten jedoch aufgegeben werden, da sie zu keinen praktisch verwertbaren Resultaten führten.

Eine Konzentration auf 97—98% läßt sich jedoch auf ökonomische Weise ohne jede Schwierigkeit und zwar auf direktem Wege ebenso leicht mit dem Apparat von Gaillard wie mit dem von Keßler erreichen. Bei dem Keßlerapparat, den man zu verbessern versucht hat, stellen sich die Gestehungskosten etwas günstiger als bei den älteren Systemen.

Die Anlagekosten eines Gaillardapparates sind in der Tat verhältnismäßig hoch, aber warum sollen gerade bei diesem Apparat, der eine ganz besonders solide Konstruktion zeigt, dieselben innerhalb der kurzen Zeit von 6 Jahren amortisiert werden? Ist doch dieser Apparat weiter nichts als ein Gloverturm aus Volviclava ohne Füllung, und ist doch eine große Zahl solcher Glovertürme aus Volvic seit 20 bis 30 Jahren im Betrieb.

Auch ist nicht zu ersehen, welcher Art die Verunreinigungen der Schwefelsäure, wie sie in allgemeinen zur Konzentration verwendet wird, sein sollen, die instande wären, die Volviclava anzugreifen. Mir sind jedenfalls solche Verunreinigungen nicht bekannt.

Wo hat man ferner gesehen, daß die Schwefelsäure vorher filtriert werden mußte, ehe sie eine Öffnung von 4—6 mm — denn dies ist ihr Durchmesser bei dem Gaillardzerstäuber — passiert?

pulver ungefähr 1 : 1 war (Guttmann, Die Industrie der Explosivstoffe 1895, 161, 162). Es war also ungefähr die Hälfte des Schwefels, nachdem er in gebundenem Zustand übergeführt war, ausgelaugt worden.

Ein Gaillardapparat kostet ungefähr 45—50 000 M für eine Produktion von 8 bis 9000 kg 97—98%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 24 Stunden und erfordert an Brennmaterial 15—17% Koks und für den Ventilator  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  PS. an Kraft. Als Beleg für obige Zahlen stehen mir zahlreiche Betriebsdaten und Atteste zur Verfügung.

In gleicher Weise gestattet auch der Keßlerapparat die Konzentration bis auf 97%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aber allerdings nur mit bedeutend größerem Brennmaterialaufwand (30%), wobei noch seine Leistungsfähigkeit geringer ist (4000 kg per 24 St.).

Auch der verbesserte Keßlerapparat (System Teisset-Prat) zeigt gegenüber dem älteren System nicht so viele Vorteile, als man erwarten könnte. Nebenbei sei hier bemerkt, daß ebenfalls auch der letztere nach dem Gegenstromprinzip arbeitet. Die Verwendung von Volviclava zur Konstruktion des „Saturex“ ist sicher empfehlenswert, verlangt aber eine andere und abweichende Anordnung als die von Keßler gewählte, da die Volviclava in den schwachen Dimensionen, in denen die ursprünglichen Kanäle gehalten waren, keine genügende Widerstandskraft besitzt. Dies ist auch der Grund, warum Keßler hierfür dem Bimsstein den Vorzug gab, denn die Porosität des Bimssteins spielt hierbei keine Rolle.

Weiterhin ist die neue Konstruktion insofern nicht sehr glücklich, als durch diese die Widerstände gegenüber dem Durchgang der Gase vermehrt werden, wodurch die Arbeit des Ventilators erhöht wird. Wie schön auch die Theorie der Zerstäubung der Säure durch den heißen Gasstrom an und für sich ist, so hat sie den einen Fehler, daß sie in diesem Falle nur Theorie ist; soweit sie sich doch verwirklicht, so hat sie nur eine bedeutende Vermehrung der Produktion von schwacher Säure (Destillat) zur Folge, was jedoch nur ein Nachteil ist. Auch erreicht man mit dem Ventilator in der Weise, wie er aufgestellt ist, nicht die Ökonomie, die man mit Recht erwarten konnte, und zwar aus dem Grunde, weil er, statt daß man ihn direkt wirken läßt, in eine Düse arbeitet, die die Säuredämpfe ansaugt.

Dieser Apparat stellt sich für eine Leistung von 4000 kg 97—98%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 25—27000 M und benötigt an Brennmaterial 22% Koks und 10—12 PS. an Kraft für den Ventilator.

Weiter wurde der Keßlerapparat durch den Verfasser dieser Zeilen verbessert; es sind eine Reihe dieser Anlagen seit einiger Zeit zur vollsten Zufriedenheit ihrer Besitzer im Betrieb.

Diese Verbesserungen stützen sich auf die Beobachtung, daß ein Keßlerapparat älteren Systems, bei dem inzwischen die Bimssteinkanäle eingestürzt waren, noch weiter arbeiten konnte. Die Kanäle wurden hierauf vollständig fortgelassen und in der Weise durch starke Platten aus Volviclava ersetzt, daß ein kleiner Zwischenraum zwischen diesen und dem Säureniveau verblieb. Bei dieser Anordnung streichen dann die heißen Gase in dünner Schicht und mit großer Geschwindigkeit über die Säure hin; auf diese Weise läßt sich die Konzentration sehr leicht auf 98 % bringen.

Die Anlagekosten eines solchen Keßlerapparates System A.-G.-D. stellen sich für eine Produktion von 5—6000 kg 97—98%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$

innerhalb 24 Stunden auf 21 000 M, bei einem Brennstoffverbrauch von 16 bis 18% Koks und einem Kraftbedarf von 4 PS.

Aus diesen Angaben ist leicht zu ersehen, daß mit den modernen Konzentrationsapparaten ohne jede Schwierigkeit 97—98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten werden kann und zwar mit einem niedrigeren Brennstoffaufwand, als Stolzenwald für das kombinierte System angibt, mit dem es außerdem vollständig ausgeschlossen ist, eine reine Säure zu erhalten.

Ich behalte mir vor, später über einen neuen Apparat zu berichten, der auf ökonomischste Weise gestattet, Kammerensäure auf über 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu konzentrieren. [A. 230.]

## Die Zusätze für die Wasserreinigung. III.

Von Dr. FRANZ HUNDESHAGEN.

(Eingeg. d. 26./9. 1910.)

Die am Fuße meiner erläuternden Bemerkungen zu meiner kürzlich erschienenen Abhandlung über Wasserreinigung in dieser Z. **23**, 1262—1263 von Dr. P. Drawe gebrachten Äußerungen veranlassen mich — infolge längerer Abwesenheit leider verspätet —, in einer Gegenäußerung zum dritten Male auf die das gleiche Thema behandelnde erste Veröffentlichung des genannten Autors Bezug zu nehmen.

1. Zunächst stelle ich mit Befriedigung fest, daß sich Drawe nunmehr auch meiner Auffassung von dem Verhältnis der Gesamthärte zur Carbonathärte bei alkalischen Wässern anschließt. Dennoch hält er in der vermeintlichen Berichtigung des Wertes  $d$  insofern noch seine logisch nicht zu rechtfertigende frühere Definition aufrecht, als er in der Formulierung der betreffenden Beziehungen auch jetzt noch die Abkürzungen  $\text{H}_c$  = Carbonathärte (in diesem Falle richtiger: Härteäquivalent der gebundenen Kohlensäure, das ist: Summe der eigentlichen Carbonathärte und der Alkali-(bi)-carbonate<sup>1)</sup> und  $\text{H}_g$  = Gesamthärte (in diesem Falle übereinstimmend mit der eigentlichen Carbonathärte) gebraucht; für diese habe ich in meinen Formeln<sup>2)</sup>, wohl unzweideutiger, die Zeichen  $C$  (= Härteäquivalent der gebundenen Kohlensäure<sup>1)</sup>) und  $K + M$  (= Kalk- + Magnesiahärte = Gesamthärte) gewählt und die Beziehung der betreffenden Werte bei den sog. alkalischen Wässern mit  $K + M < C$  ausgedrückt. Auf die Mängel der Draweschen Ausführungsform des direkten Verfahrens in ihrer Anwendung auf alkalische Wässer und die Korrektur für  $d^3$ ) werde ich noch ausführlicher zurückkommen.

<sup>1)</sup> Wofür Dr. E. E. Basch neuerdings den treffenden Ausdruck „Carbonatsumme“ vorge schlagen hat.

<sup>2)</sup> „Vorschläge“ usw. Z. öff. Chem. 1907, 457ff. u. 1908, 40. Sonderabdruck im: Verlag von Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig.

<sup>3)</sup> Wegen der verschiedenen Bedeutung des Zeichens  $c$  in meinen Formeln und des  $c$  in den Formelzeichen Drawes lasse ich die letzteren, soweit zur Vermeidung einer Verwechslung nötig, in dieser Mitteilung in deutschen Buchstaben setzen.

2. Nicht weil ich der Unstimmigkeit als solcher irgend welche Bedeutung beilege, sondern nur weil ich durch das von Drawe näher ausgeführte Rechenexempelscheinbar ins Unrecht gesetzt werde, gehe ich auf diesen<sup>5)</sup> Punkt nochmals ein: Ob man die nach Drawes Formeln für das betreffende Wasser berechnete Sodazahl mit 88,54 (wie ich) oder mit 87,72 (wie er) findet, hängt, wie man sich leicht überzeugen wird, lediglich davon ab, ob man die Rechnung mit einem höheren oder einem geringeren Grade der Genauigkeit durchführt; mir scheint aber, daß Drawe in der Abrundung der Zahlen etwas zu weit gegangen ist, so daß der an sich geringe Abrundungsfehler durch den Faktor 33,1 doch schließlich recht fühlbar vergrößert wird.

Für die auffallende Tatsache ferner, daß die Berechnung der Zusätze aus der Analyse, und ihre Bestimmung nach der abgekürzten Methode bei dem von Drawe als Beispiel angeführten Wasser ziemlich verschiedene Werte ergeben, liefern die von ihm in seiner Abhandlung angegebenen Gründe im vorliegenden Falle keine Erklärung, denn nach der mitgeteilten Analyse des Wässers liegen keinerlei Momente vor, die bei der rechnerischen Bestimmung der Zusätze irgendwie störend ins Gewicht fallen könnten. Die Voraussetzungen sind für die letzteren, wie für die direkte Ermittlung nach der abgekürzten Methode genau dieselben: beide gründen sich auf die gleichen einfachen chemischen Umsetzungen, die unter gewöhnlichen Verhältnissen niemals versagen. Es ist darum um so mehr zu verwundern, daß die von Drawe direkt ermittelte Sodazahl nicht unwesentlich niedriger ist als die sich theoretisch ergebende; im Falle des Zutreffens der Draweschen Bedenken wegen etwa in den Analysen nicht berücksichtigter Nebenbestandteile des Wässers müßte ja gerade umgekehrt die Berechnung den niederen, und zwar einen fehlerhaft niederen Wert ergeben!

Einer weiteren Kritik des Verfahrens und der Berechnungsformeln von Drawe in ihrer Anwendung auf alkalische Wässer möchte ich einige allgemeinere Bemerkungen über den Begriff „alkalische Wässer“ vorausschicken, zu denen mir die inzwischen erschienene Abhandlung: „Über die Enthärtung des Wassers<sup>4)</sup> von Dr. H. Noll Veranlassung gibt, der die Brauchbarkeit des Verfahrens von Drawe an Hamburger Leitungs- und Grundwasser zu erproben versucht hat. Noll erwähnt da „Wässer, die neben Alkalicarbonaten auch permanente Kalkhärte haben, was erfahrungsgemäß möglich ist.“ Ähnlichen Anschauungen begegnet man auch gelegentlich in den die technische Wasseranalyse betreffenden Abhandlungen anderer Autoren. Ich möchte hier nun die Frage aufwerfen, ob eine solche Auffassung wissenschaftlich gerechtfertigt, und ob sie vom technischen Standpunkte zweckmäßig ist. In Wahrheit wissen wir wohl nichts sicheres darüber, wie sich in einer wässerigen Lösung die Kohlensäure mit den übrigen Säuren in die vorhandenen Basen teilt, und nur in seltenen Fällen läßt sich aus den Äquivalentbeziehungen der im Wasser gelösten ein Schluß ziehen auf die Natur der Stoffe, welche vom Wasser aufgenommen wurden, woraus sich noch keineswegs Folgerungen er-

<sup>4)</sup> Diese Z. **23**, 1462 (1910).