

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 97—104

Aufsatzteil

21. Februar 1913

Rationelle Salzsäurekondensation.

Von Dr. THEODOR MEYER, Offenbach a. M.

(Eingeg. 10. 12. 1912.)

Wer sich über die Methoden und Apparate zur Gewinnung von salzsäure-chlorwasserstoffhaltigen Gasen, etwa mit Hilfe des „Lunge“ unterrichten will, dem wird nach der Lektüre des über 100 Seiten langen Kapitels gar leicht eine ähnliche Art von Mühlrad im Kopfe herumgehen, wie dem Schüler in Goethes Faust. Hierin soll aber keineswegs eine Bemängelung von Lunge ausgezeichnetem Werke liegen, dessen ausführliche und kritische Darstellung kaum zu übertreffen ist. Aber die besprochenen Vorschläge, Anschauungen, Verfahren und Apparate sind derartig mannigfaltig, einander widersprechend und großenteils unrationell, daß viel Scharfsinn und Aufmerksamkeit dazu gehört, das Brauchbare, Zweckmäßige aus der Wirnis herauszufinden. Selbst die mit entschiedener Wissenschaftlichkeit und Sachkunst verfaßten Hurtle'schen Ausführungen und Versuche enthalten, wie Lunge nachweist, viel Falsches und führen zum Teil zu Trugschlüssen, wie man sie einem Fachmann wie Hurtle nicht zutrauen möchte. Dahin gehört z. B. die Erhebung des Koksturmes zum vorzüglichsten Repräsentanten aller Kondensationsapparate. Den Gipfelpunkt der Verfahrenheit aber bildet die „Erfindung“ von Schlossing, wonach die Vorkühlung der Gase schädlich ist und zum Zweck der Förderung der Absorption ihre Temperatur und Dampfspannung möglichst hoch gehalten werden soll. —

Der Salzsäureabsorptionsprozeß ist bekanntlich exotherm; nach Berthelot werden bei der Lösung von x g HCl in 1 g Wasser $477,5 x - 157 \cdot x^2$ cal. erzeugt. So entspricht beispielsweise die bei der Bildung von Salzsäure 20° Bé. auftretende Wärme einer Temperaturerhöhung der erstenen um 118°. Es ist also klar, daß die Absorption um so leichter und schneller verläuft, je besser für die Ableitung dieser neu gebildeten Wärme gesorgt wird. Aber auch die maximale Stärke der zu gewinnenden Salzsäure ist von der Temperatur abhängig. So läßt sich z. B. durch Absorption von HCl aus einem 5%igen Gas bei 20° im äußersten Falle noch eine Salzsäure von normaler Stärke, 32% HCl, gewinnen, während man bei 50° nicht über 28% hinauskommt; bei 5° aber kann eine Stärke von beinahe 34% erreicht werden. Nach Hurtle's Rechnung vermag 1 g Wasser von der Temperatur t ($0,3040 - 0,0016 \cdot t$) g HCl aufzunehmen.

Der zweite wichtigste Faktor für die Salzsäureabsorption ist der Gehalt von HCl im Gas. Nach dem Henryschen Absorptionsgesetz ist die Konzentration der herzustellenden Salzsäure derjenigen des Gasgemisches proportional.

Diese beiden Gesetze bilden die wesentliche Grundlage für eine rationelle Salzsäurekondensation. Ihr Einfluß auf dieselbe wird anschaulich dargestellt durch die Kurven in Fig. 1, welche nach der von Hurtle abgeleiteten Formel $C = (0,3040 - 0,0016 \cdot t) P^{0,15}$ konstruiert sind. In derselben bedeutet:

C den von 1 g Wasser bei der Temperatur t aufgenommenen Chlorwasserstoff in g;

P den Partialdruck des Chlorwasserstoffes in Millimetern Quecksilber.

Für die Praxis ist hieraus als wichtigste Regel zu entnehmen, daß der HCl-Gehalt des Gasgemisches möglichst nicht geringer als 20—30% sein soll.

Außer diesen Beziehungen ist nun aber noch eine ganze Reihe anderer Umstände zu beachten, so besonders:

Der Einfluß der verdünnenden Luft auf die Wärmevergänge und auf den Wassergehalt des Gasgemisches; der Einfluß der Kühlung auf die Wasserausscheidung, durch welche latente Wärme wieder frei gemacht wird; die Strömungsgeschwindigkeit des Gases; die Verunreinigungen desselben; das Verhalten von Salzsäure verschiedener Konzentration zu überschüssiger Luft; die Eigenschaften der Apparaturmaterialien.

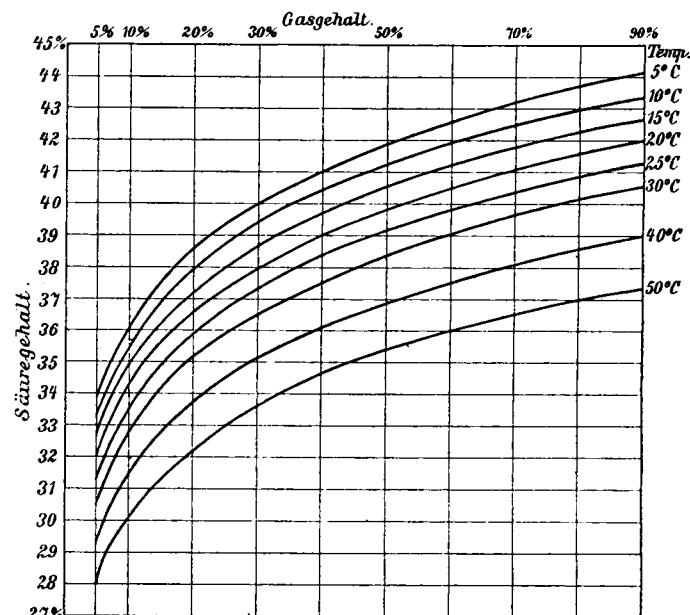


Fig. 1.

Vor allem aber kann eine gute, schnelle Absorption des Chlorwasserstoffes nur bei inniger Berührung mit Wasser erreicht werden. Diese Berührung läßt sich allgemein durch drei prinzipiell verschiedene Methoden bewirken:

a) Das Gas wird, in möglichst kleine Bläschen verteilt, mittels Druck oder Saugung durch die Flüssigkeit hindurch getrieben;

b) die Flüssigkeit wird in Staubform, d. h. in staubartig feine Tröpfchen verwandelt zur Einwirkung auf das Gas gebracht;

c) die Flüssigkeit wird auf eine möglichst große Oberfläche verteilt der Einwirkung des Gases dargeboten.

Die im Laboratorium übliche Methode a eignet sich nicht für die Fabrikation. Denn bei niedriger Flüssigkeitschicht gehen die Gasblasen zu schnell hindurch, um ausreichende Berührung zu bieten, bei hoher Schicht aber würde sehr bedeutende Arbeit erforderlich sein, um den Flüssigkeitsdruck zu überwinden.

Methode b) wurde von Hurtle 1893 (J. Soc. Chem. Ind. S. 226) absprechend beurteilt. Seine Kritik ist dann von Lunge mit Recht widerlegt worden. Sie lag allerdings nahe, nachdem das 1874 patentierte Verfahren von Newall und Bowman nicht zum Erfolg geführt hatte. Dabei muß aber zweierlei berücksichtigt werden: 1. daß man damals noch nicht in der Lage war, Flüssigkeiten so fein zu zerstäuben, wie heute, und 2., daß Newall und Bowman das Verfahren in ganz falscher Weise zur Ausführung zu bringen suchten. Es ist eine bekannte Tatsache, daß Salzsäure von mehr als 25% HCl an 15° warmer Luft Chlorwasserstoff verliert, und zwar natürlich um so schneller, je inniger sie mit der Luft in Berührung gebracht wird. Für wärmere Luft liegt der konstante HCl-Gehalt

noch tiefer, z. B. für 60° bei 23% HCl. Daraus folgt bereits, daß sich eine Salzsäure von wenigstens 32% (20° Bé.) mittels Zerstäubung höchstens erzeugen läßt, wenn das Gas eine entsprechend hohe Konzentration besitzt. Aber auch in diesem Falle wird es erschwert durch die Absorptionswärme, die natürlich um so stärker auftritt, je weniger verdünnende Gase vorhanden sind, auf die sie sich verteilen kann. Diese beiden Umstände sind von Newall und Bowman nicht gewürdigt worden; sie ließen das zerstäubte Wasser direkt auf die vom Ofen kommenden Gase einwirken, und zwar in Sandsteintrögen, die durch Steinzeugrohre verbunden waren, der gebildeten Wärme also nur wenig Ableitung boten.

Dem oben dargelegten Verhalten der Salzsäure haben Newall und Bowman nicht in genügender Weise Rechnung getragen. Wie wir noch sehen werden, lassen sich mit dem Zerstäubungsverfahren sehr gute Resultate erzielen, wenn es in richtiger Weise und an richtiger Stelle zur Anwendung gebracht wird. —

Die Methode c) ist diejenige, welche zurzeit allgemein und fast ausschließlich in Anwendung steht, wobei freilich die Arbeitsweise in weiten Grenzen variiert und Apparate von sehr verschiedener Art benutzt werden, wie Türme für Koks- oder Steinzeugfüllung, Lungenesche Platten-türme, Steintröge und Steinzeugtourills, zu denen in neuerer Zeit noch die Cellariusgefäß gekommen sind. Während sich in England, dem Geburtslande der Salzsäurefabrikation, in der Hauptsache die riesigen Kokstürme in Verbindung mit einigen Steintrögen erhalten haben, herrschen auf dem Kontinent Steinzeugtourills in Verbindung mit Berieselungsschlußtürmen von Steinzeug in mäßigen Dimensionen vor. Besonders beliebt ist das Schaffner'sche (Aussiger) System mit 8–12 m hohen Türmen, die mit Steinzeugschalen gefüllt sind. — Die großen bis zu 36 m hohen Kokstürme werden in der Regel aus Sandstein gebaut, bieten also der Luft wenig Möglichkeit, eine Kühlwirkung auszuüben. Treten in einem solchen Turm die ungekühlten Gase unten ein, so ist der Verlauf von der Art, daß eine mäßige Kühlung durch Verdampfen der entgegenrieselnden, oben gebildeten Salzsäure erfolgt; die entzogene Wärme wird also latent und steigt in dieser Form in die höheren Teile des Turmes empor, in denen sie durch Kondensation wieder frei wird, während das Kondensat nach unten rieselnd von neuem verdampft. Die Wärme wird also lediglich ein Stück nach oben übertragen, der eigentliche Kondensationsvorgang aber ist auf den obersten kühlisten Teil des Turmes beschränkt. Weil die dort gebildete Salzsäure den unteren heißen Teil passieren muß, und weil der konstante Gehalt der Salzsäure beim Siedepunkt, wie bekannt, nicht über 20% = 13° Bé. beträgt, so ist klar, wie schwierig es ist, auf diesem Wege eine auch nur leidlich starke Salzsäure zu gewinnen. Es ist ferner leicht zu verstehen, daß der Turm in vielen Fällen auch nicht einmal den in betreff der Entstehung des Ausstrittsgases zu stellenden Anforderungen genügt, so daß es nötig ist, noch einen Waschturm dazwischen zu schalten, dessen schwache Säure große Unannehmlichkeiten macht.

In früherer Zeit diente die Salzsäure, besonders in England, zum weitaus größten Teile für den Weldonprozeß, und dafür reichte eine Stärke von $16-18^{\circ}$ Bé. aus. Heute aber liegen die Verhältnisse, und zwar besonders auf dem Kontinent, wo das Weldonverfahren durch den elektrolytischen Prozeß fast ganz verdrängt ist, wesentlich anders: eine marktfähige Salzsäure darf nicht unter 20° Bé. haben, und für manche Zwecke, wie z. B. die Anilinsalzfabrication, wird eine noch erheblich größere Konzentration, bis zu 24° Bé., verlangt.

Das in Deutschland meist gebräuchliche, im wesentlichen aus einer Anzahl Tourills mit Berieselungsschlußturm bestehende Absorptionssystem bedeutet gegenüber dem großen Koksturm zwar einen Fortschritt, weil ein Teil der Eigenwärme und der Absorptionswärme in den Tourills mit ihren verhältnismäßig großen Außenflächen vorweg entzogen wird, und weil auch die ziemlich dünnen Steinzeugwandungen des Turmes weit mehr Wärme ableiten als die ungefähr sechsmal so dicken Sandstein-

wände. Immerhin vollzieht sich auch hier noch etwa die Hälfte der Absorption in den Türmen, besonders, wenn die unzugängliche Flüssigkeitsoberfläche in den Tourills sich mit fettigen oder bituminösen Verunreinigungen bedeckt, ein Übelstand, der besonders häufig auftritt, wenn zur Verhinderung des Überschäumens in die Sulfatpfanne etwas Rüböl oder Talg geschüttet wird. Die Tourills versagen dann oft völlig, und es kann vorkommen, daß die Säure, um auf 20° Bé. zu kommen, mit $15-17^{\circ}$ Bé. vom Turme abfließen muß, und dieser sich bis zum Zerspringen seines Mantels erhitzt. Bei einem in rationeller Weise mit Vorkühlung und Gasreinigung konstruierten System zeigt die vom Turm ablaufende Säure dagegen nur $1-2^{\circ}$ Bé.

Eine wirksame Vorkühlung läßt sich nun nicht mit Luft erzielen, um so weniger, als bei dem fast allein in Betracht kommenden Material, dem Steinzeug, mit Wandungen von $10-15$ mm gerechnet werden muß. Die spezifische Wärme des Wassers ist, nach Gewicht verglichen, reichlich viermal, nach Volumen verglichen, mehr als 3000mal so groß als die der atmosphärischen Luft.

Die Einführung der Wasserkuhlung knüpft sich, nach erfolglosen Versuchen von Fryer u. a., an die Erfindung des Absorptionsgefäßes von Lehmann und Cellarius im Jahre 1899, doch war dieses ursprünglich nicht für Wasserkühlung bestimmt und auch nicht dafür zu brauchen¹⁾. Als ich nun 1901 vor die Aufgabe gestellt war, aus dem Gas des Oehlerischen Muffelofens eine Salzsäure von 24° Bé. zu gewinnen, versuchte ich u. a. das neue handliche Absorptionsgefäß durch entsprechende Abänderung für die Wasserkühlung einzurichten. Der Erfolg war ausgezeichnet. Das vom Ofen kommende Gas wurde, nachdem es durch Passieren von 11 leeren wassergekühlten Gefäßen auf Lufttemperatur gebracht war, durch eine Batterie von etwa 35 gleichfalls in entgegenströmendem Wasser stehenden Absorptionsgefäßen geleitet. Trotz Vorkühlung und Absorptionskühlung trat, etwa im 12. Gefäß, noch eine Erhitzung bis zu 80° ein, ein Beweis für die Intensität der Absorption. Die Säure, wie sie vom vordersten Gefäß abließ, konnte leicht mit einer Stärke von $23,5$ bis 24 , ja $24,5^{\circ}$ Bé. gewonnen werden, je nach den Schwankungen im Gehalt des Gases, der durchschnittlich etwa 40% betrug. Verschiebt sich diese Maximaltemperatur nach dem Auslauf zu, so ist das eine Mahnung, den Wasserzufluß etwas zu beschränken. Man kann also den richtigen Verlauf des Absorptionsvorganges bei dieser Art von Apparatur viel einfacher durch ein paar Thermometer kontrollieren, als durch Messung der Grädigkeit; doch ist auch diese sehr bequem mittels kleiner T-Stücke mit Spindeln zu beobachten, die in die die Gefäße verbindende Glasrohrleitung eingeschaltet werden.

Hinter den wassergekühlten Gefäßen schlossen sich noch einige luftgekühlte an und hinter diesen ein Rieselturm, der eine Säure von nur noch $1,5^{\circ}$ Bé. lieferte, wenn er mit reinem Wasser gespeist wurde.

1902 konstruierte C. Uebel ein dem Cellarius-tourill ähnliches Gefäß, welches nicht für hindurch zirkulierende Flüssigkeit bestimmt ist, sondern speziell zur Kühlung von Gasen und Dämpfen, z. B. auch für Salpetersäurefabrikation; zur Unterscheidung von dem Cellarius'schen Absorptions-tourill würde dieses zutreffend als Kondensations-tourill zu bezeichnen sein. Es dient jetzt allgemein für die Vorkühlung der Salzsäuregase, denen es ihre Eigenwärme und latente Wärme entzieht, während das andere die Absorptionswärme im Entstehen fortnimmt.

Es sind im Laufe der Zeit noch verschiedene, mehr oder weniger abweichende Formen konstruiert worden, die aber vor der ursprünglichen, patentierten Form keine Vorteile besitzen. Und doch kann nicht behauptet werden, daß das Cellarius-tourill schon allen Ansprüchen der Zweckmäßigkeit genügt. Ein ideales Absorptionsgefäß soll vor allem Gas und Flüssigkeit im Gegenstrom aufeinander wirken lassen. Dementsprechend muß die Flüssigkeit, da sie durch die Absorption schwerer wird, an der Oberfläche ein- und am Boden austreten; sie tritt aber beim Cellarius-

¹⁾ Diese Z. 21, 1069 (1908).

gefäß am Boden ein und aus. Sie sollte ferner beim Gasaustritt ein- und beim Gaseintritt austreten, beim Cellariusgefäß aber tritt sie abwechselnd beim Gaseintritt und beim Gasaustritt ein und aus. Sie zirkuliert hier also sowohl in vertikaler wie in horizontaler Richtung nur zur Hälfte im Gegenstrom, zur Hälfte aber im Gleichstrom. Übrigens ist eine ausgiebige Gegenstromanordnung auch schon durch die Kürze des Gasweges in jedem Gefäß erschwert, der von Mitte bis Mitte der Stutzen nur etwa 50 cm bei Größe I und 70 bei Größe II beträgt. Diese kurze Form der Gefäße hat noch einen anderen Nachteil im Gefolge: da die Frontseite der Gefäße von einem ca. 1 m breiten Gange aus zugänglich sein muß, und die Breite zweier mit der hinteren Stirnseite aneinander gestellten Reihen, z. B. bei Größe II einschließlich Kühlkästen 225 cm ausmacht, so wird hier bei nahe der dritte Teil des Gehäuses für die Gänge in Anspruch genommen. Endlich läßt sich nicht verkennen, daß die Form des Cellariustourills etwas kompliziert ist, eine einfachere Form würde jedenfalls billiger hergestellt werden können. Dem Bestreben, eine solche einfachere Form zu konstruieren, die die Vorzüge des Cellariustourills ohne seine Nachteile besitzt, ist das in Figure 2 dargestellte Absorptionsgefäß entsprungen. (D. G. M. 535487.) Das Gas strömt hier in gewöhnlicher Weise von

SALZSÄURE-ABSORBER

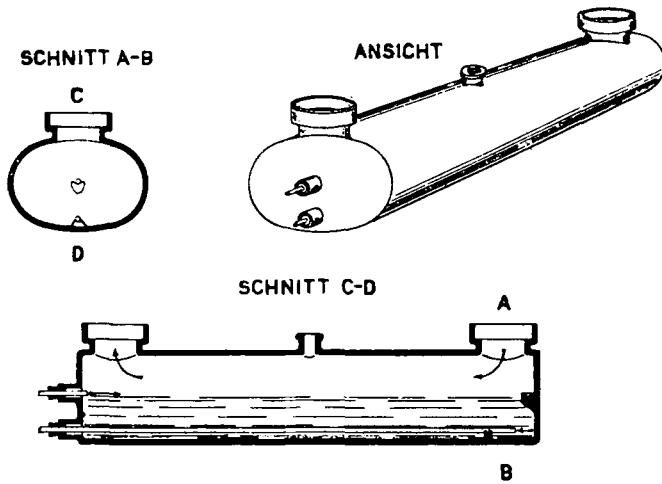


Fig. 2.

hinten nach vorn und umgekehrt, legt dabei aber eine Strecke von 140 cm zurück. Auch die Flüssigkeit tritt nun — im vollkommenen Gegenstrom — abwechselnd vorn und hinten ein, und zwar wird dies, unter Vermeidung des Nachteiles zweier Frontseiten, dadurch erreicht, daß abwechselnd das die Flüssigkeit ableitende und zuleitende Glasrohr bis ans hintere Ende in den Absorber hineingeführt wird, wo es eine Auflage (r bzw. s) findet. In jedem Fall aber strömt die Flüssigkeit nahe unter der Oberfläche zu und am Boden ab. Bei einer Länge dieser Gefäße von 160 cm, deren Anfertigung wegen der einfachen Form keine Schwierigkeit bietet, wird kaum der vierte Teil des Gebäudes für die Gänge beansprucht.

Ein Vorzug der Cellariusgefäße liegt in der ruhigen Oberfläche, welche darauf beruht, daß der Flüssigkeitszu- und -austritt unter derselben liegt. Die Mindesthöhenlage der Oberfläche ist gegeben durch die Höhe des Sattels. Da mein neuer Absorber keinen Sattel besitzt, so könnte es scheinen, als ob die Höhe der Flüssigkeit nicht beständig sein werde; es ist jedoch leicht zu erkennen, daß diese völlig abhängt von der Ausflußhöhe, die durch den Eintritt in das nächste Gefäß bestimmt ist, oder beim letzten Gefäß durch die Neigungshöhe des Ablaufrohres. Wenn die Gefäße in richtiges Gefälle gelegt sind, je ca. 10—15 mm, so wird der Flüssigkeitsstand leicht so reguliert werden können, daß er ein paar Millimeter über dem Eintritt liegt. — Für den Eintritt am hinteren Ende nimmt man zweckmäßig Glasrohre mit zugeschmolzenem Ende und zwei seitlichen Austrittsöffnungen.

Die ruhige Flüssigkeitsoberfläche hat in einer Hinsicht etwas Bedenkliches: wenn das Gas nicht frei ist von wasserlöslichen, insbesondere fettigen Teilen, so können diese leicht eine Haut bilden, welche die Absorption hindert. Man erkennt dies leicht an der kühlen Temperatur des betreffenden Gefäßes. Selbst bei Verarbeitung reinen Materials wurde dies beobachtet und als Ursache ein Häutchen einer weißen paraffinartigen Substanz gefunden, die aus dem Steinsalz zu stammen scheint. Durch ein Gasfilter (s. u.) können solche Störungen mit Sicherheit vermieden werden.

Im nachfolgenden sind die hauptsächlichen Verhältniszahlen der beiden Absorptionsgefäße in Vergleich gesetzt, unter Annahme von Nr. II der drei Größen des Cellariustourills:

	Cellariustourill II	Neuer Absorber
Länge	103 cm	160 cm
Breite	66 cm	55 cm
Gesamtinhalt	110 l	173 l
Flüssigkeitsinhalt	40 l	88 l
Gasinhalt	70 l	85 l
Absorptionsfläche	0,55 qm	0,88 qm
Kühlfläche	1,4 qm	2,3 qm

Statt der 2 Gasstutzen lassen sich an dem Absorber ohne Schwierigkeit 3 oder 4 aufsetzen, falls dies für Verteilung oder Zusammenleitung von Gasen erwünscht ist. Soll das Gefäß für Kondensation dienen, so kommt lediglich der obere Flüssigkeitsstutzen in Wegfall oder wird verschlossen. Dasselbe Gefäß ist also tauglich für beide Zwecke. —

Während für die Gewinnung von starker Säure die Darbietung einer ausgebreiteten ruhigen Flüssigkeitsoberfläche die zweckmäßigste Methode ist, eignet sich dieselbe keineswegs für die Entsauerung schwacher Gase, welche den Schluß jeder Kondensationsanlage bilden muß. Hier ist der richtige Ort, mit zerstäubtem Wasser oder dünner Säure (z. B. von der Nebenkondensation, s. u.) zu arbeiten, wodurch sich die innigste gegenseitige Berührung erzielen läßt, ohne Gefahr einer Beeinträchtigung der Wirkung durch die im Überschuß vorhandene Luft oder die kaum merklich werdende Absorptionswärme.

Da die Salzsäure erst oberhalb 24—25°C durch Behandeln mit Luft am Gehalt verliert, könnte man darauf verfallen, bis nahe an diesen Grenzgehalt heran die Absorption durch Wasserstaub vorzunehmen und erst darüber hinaus durch ruhende Schicht. Das würde aber verfehlt sein, denn 1. lassen sich die Absorptionsapparate für zerstäubte Flüssigkeit nicht gut mit Wasserkühlung ausrüsten, und 2. erfordert die Zerstäubung Kraft, verursacht also besondere Kosten. — Bisher hat man die Absorption der letzten Säureteilchen aus dem Gas ausschließlich durch Rieseltürme bewirkt, soweit dies eben möglich ist. Zweifellos findet ja im Turme eine viel innigere Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit statt, als in Trögen und Tourills, aber nicht entfernt im gleichen Maße wie im Zerstäubungsapparat. Versuche mit diesem im Großen ergaben z. B. folgenden Gehalt im Kubikmeter:

Vor dem Zerstäubungszyylinder 56 g HCl; 1,9 g SO₂; 3,5 g SO₃; hinter dem Zerstäubungszyylinder 2,2 HCl; 2,8 g (SO₂ + SO₃) als SO₃.

Der Rieselturm nimmt eine Art von Mittelstellung ein, und er hat deshalb für die Salzsäurekondensation im allgemeinen gar keine Existenzberechtigung: wo es sich um die Entsauerung der Restgase und Anstärkung der dabei gewonnenen dünnen Säure auf 4—6° Bé. handelt, arbeitet man am vorteilhaftesten mit Wasserstaub, die ablaufende schwache Säure aber soll direkt durch die Absorptionsgefäß zirkulieren und sich darin auf die gewünschte bzw. der Gaskonzentration entsprechend mögliche Stärke anreichern.

Ich habe in Gemeinschaft mit den deutschen Ton- und Steinzeugwerken in Charlottenburg einen Apparat für die Behandlung des schwachen Salzsäuregases mit zerstäubtem Wasser konstruiert.

Die Konstruktionsprinzipien dieses zum Patent angemeldeten Apparates beruhen auf der Erwägung, daß

- a) Gas und Wasserstaub in möglichst innige Berührung gelangen, das Gas sozusagen hydratisiert wird;
- b) sich keine toten Winkel ergeben, noch Gas sich partiell der Einwirkung des Wasserstaubes entziehen kann;
- c) das Gas in möglichst langsamem und gleichmäßigem Strome mit dem Wasserstaub zusammengeführt wird;
- d) der Wasserstaub im Überschuß wirke.

Zu dem Zweck werden das Gaseinführungsrohr und -abführungsrohr tangential angeordnet, und zwar das eine an dem kegel- oder halbkugelförmigen Oberteile des Gasdurchfeuchters, das andere an seinem Bodenteil, während die den Wasserstaub liefernde Düse zweckmäßig im Zentrum des Oberteiles befestigt wird.

Die Leistung der Düse wird so gewählt, daß sie nahezu, aber nicht ganz, die zur Gewinnung des im Ofen entwickelten Chlorwasserstoffes in Form von Salzsäure der gewünschten Stärke erforderliche Wassermengel liefert. Die genaue Einstellung nach Maßgabe der Aräometer- oder Thermometeranzeige erfolgt dann mittels Zuführung der noch nötigen geringen Wassermenge direkt in das letzte Absorptionsgefäß. Die Regulierung der Säurekonzentra-

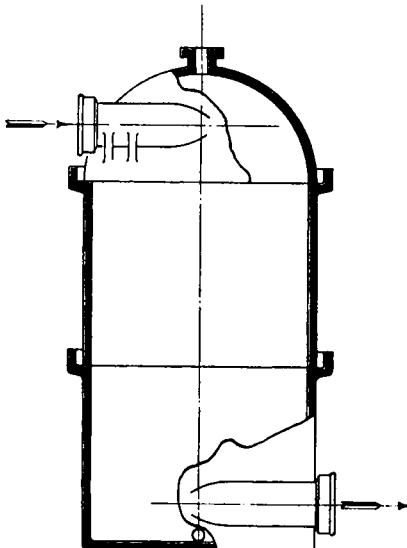
tion ist daher ganz außerordentlich erleichtert gegenüber dem bisherigen Kondensationssystem mit Schlußturm, bei dem sie eine jedesmalige Ersteigung des Turmes bedingt. ohnehin geringeren Leistung ergibt sich die Notwendigkeit bedeutender Höhe, die ein Vielfaches von der des Gasdurchfeuchters ist. Das Heben des Wassers auf diese Höhe bedingt Kosten, die denen der Druckerzeugung für die Zerstäubung wenig nachstehen. — Für Türme aus Steinzeug ist der Weite aus konstruktiven Gründen eine Grenze gezogen, die etwa 1,4 m beträgt. Da nun bei denselben etwa die Hälfte des Querschnittes vom Füllmaterial verstopft ist, so ergibt sich für den Gasdurchfechter von gleicher Weite der doppelte Querschnitt, dem die Ermäßigung der Zuggeschwindigkeit auf die Hälfte entspricht. Besonders aber in Rücksicht auf die Konstruktion hat der Gasdurchfechter den Vorzug der Einfachheit und Billigkeit vor dem Rieselturm mit schwerem Fundament und umfangreichem hohen, das Gebäudegedach durchbrechenden Gerüst mit Treppenhaus.

Je nach Größe der Salzsäureanlage und sonstigen Umständen können ein oder mehrere Gasdurchfeuchter angewandt werden, und zwar können diese hintereinander oder parallel geschaltet werden.

Es ist zweckmäßig, hinter den oder die Durchfeuchter ein oder mehrere mit granuliertem, säurebeständigem Material gefüllte Gasfilter³⁾ zu schalten, um auch die in den abströmenden Gasen enthaltenen nebulösen Säureteilchen zurückzuhalten. —

Bei Anwendung dieser neuen Einrichtung gelingt es, die

VERTIKALSCHNITT



ANSICHT VON OBEN.

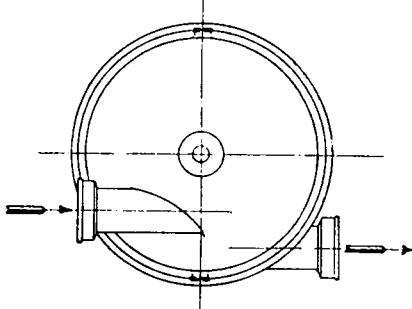


Fig. 3.

AUFRISS.

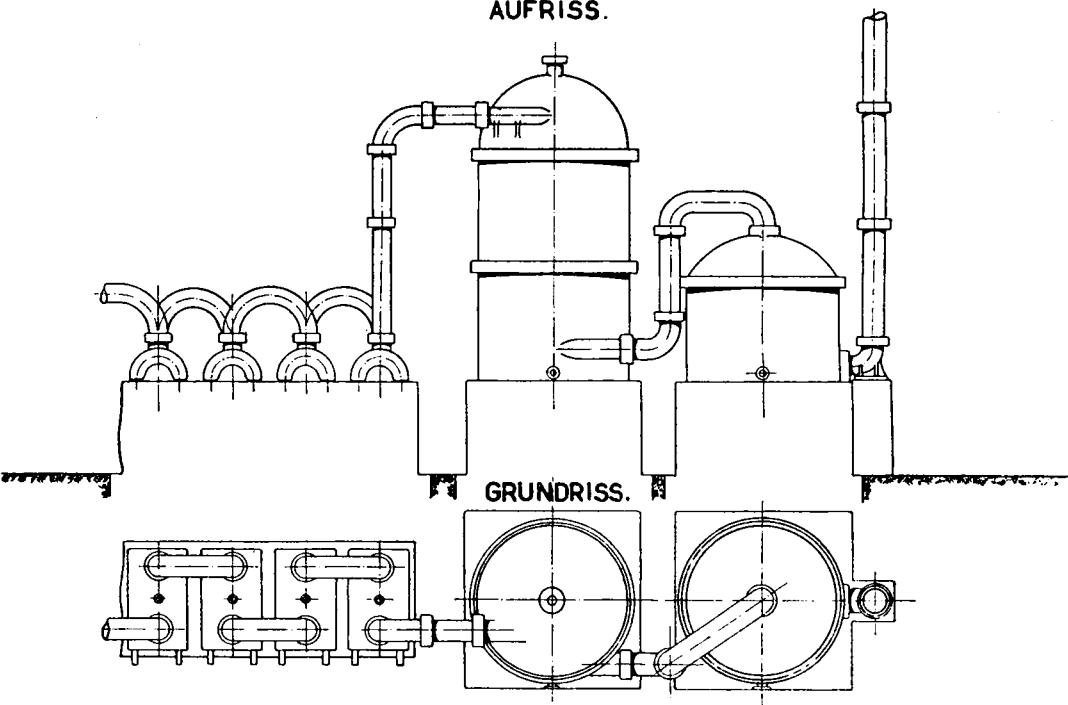


Fig. 4.

tion ist daher ganz außerordentlich erleichtert gegenüber dem bisherigen Kondensationssystem mit Schlußturm, bei dem sie eine jedesmalige Ersteigung des Turmes bedingt.

Besonders bei den hohen Kokstürmen ist diese Ersteigung sehr unbequem. Es genügt aber nicht, wie Lunge in seinem Handbuch schreibt²⁾, die Gradiigkeit der fertigen Säure ein paarmal täglich zu kontrollieren, denn, wenn diese zu niedrig gefunden wird, so ist es zum Einschreiten schon zu spät, weil bereits die ganze Apparatur mit Säure von zu geringer Stärke gefüllt ist. Eine tägliche Messung und Korrektur des Wasserzulaufes auf den Turm ist deshalb unerlässlich; auch bei Änderung der Chargengröße oder -zahl muß dieselbe selbstverständlich sogleich geändert werden.

Beim Rieselturm — ausgenommen etwa Lunge's Plattenturm — wird ungefähr die Hälfte des Volumens von dem Füllmaterial eingenommen, daraus und aus seiner

Säure vollständiger zu gewinnen und das Abgas viel besser zu reinigen, als bisher. Dasselbe wird so vollständig entsäuert, daß man es unbedenklich direkt ins Freie strömen lassen kann und es nicht in den Schornstein zu führen braucht, dessen Zugkraft dadurch bekanntlich außerordentlich leidet, und der deshalb höher gebaut werden muß.

Die sonstigen für eine rationelle Salzsäurekondensation zu beachtenden Regeln und konstruktiven Besonderheiten habe ich in der Hauptsache schon früher an anderem Orte niedergelegt⁴⁾. Ich will deshalb hier nur so weit darauf eingehen, als der Zusammenhang erfordert. Das Prinzip ist im wesentlichen:

Die möglichst konzentrierten, mehr oder weniger feuchten und heißen Gase vom Ofen durchströmen mit zwangsläufiger, aber möglichst geringer künstlicher

²⁾ Diese Z. 19, 1313 (1906).

⁴⁾ Th. Meyer, Sulfat und Salzsäure. Halle 1907.

Saugung zunächst eine aus Vorlage und Kondensationstourillbatterie bestehende Vorkühlung, an deren Anfang ihnen je nach Bedarf noch etwas Feuchtigkeit zugeführt wird, passieren dahinter einen Steinzeugexhaustor und unmittelbar danach ein Gasfilter, um alsdann kühl und rein in die mit Wasser gekühlte Batterie von Cellariustourills oder Absorbern von der oben beschriebenen Art einzutreten, hinter welcher als Schlußglied ein oder mehrere Gasdurchfeuchter folgen, ev. mit anschließendem Gasfilter. — Figur 4 gibt eine Darstellung des hinteren Teiles dieser Apparatur in Grundriß und Aufriß. —

Für die Konzentration des Salzsäuregases ist in der Hauptsache der Zersetzungssapparat maßgebend: der Flammofen, welcher das verdünnteste Gas liefert, wird heute nur noch selten angetroffen, wenigstens in Deutschland, doch rechnet hierhin auch das Gas vom Hargreavesprozeß und das von der Chlormagnesiumzersetzung, die in der Staßfurter Gegend fabrikmäßig betrieben wird, und bei der die Kondensation der Salzsäuredämpfe in der Tat eine große Schwierigkeit bildet. Recht niedrig im Gehalt ist auch noch das Gas von der Sulfatmuffel; nach den von Lunge veröffentlichten Angaben⁵⁾ aus der Chemischen Fabrik Griesheim war der durchschnittliche Gehalt in einem Falle 1,3% HCl, in einem anderen 2,6%. Nach der graphischen Darstellung Figur 1 ist aus solchem Gas eine 32%ige Salzsäure selbst bei kühlerster, praktisch gar nicht zu erreichender Temperatur überhaupt nicht zu gewinnen. Würde man das viel reichere, im Durchschnitt etwa 10—30%ige Gas von der Sulfatpfanne mit dem von der Muffel zusammengehen lassen, so würde zwar nicht das Mittel erreicht — denn das Gasvolumen von der Muffel ist etwa achtmal so groß wie das von der Pfanne —, aber immerhin ein Gas, aus dem sich Säure von normaler Stärke gewinnen läßt. Aber meist wird diese Vermischung nicht gewünscht, weil Pfannen und Muffelsäure von verschiedener Reinheit sind. Es gibt indessen noch einen anderen, sehr einfachen, aber anscheinend wenig bekannten Weg, auch die Muffelsäure auf 20—21° Bé. zu bringen, nämlich dadurch, daß man die vordersten 1—3 Muffelsäuretourills in die Pfannengasleitung schaltet, vor die Pfannensäuretourills, aber natürlich ohne Verbindung mit diesen. Es ist mir nicht bekannt, ob dieser bequeme Weg von Fabriken benutzt wird.

Besser ist es jedenfalls, von vornherein mit konz. Gasen wirtschaften zu können. Ich habe über dieses Problem lange Jahre gearbeitet, das Resultat davon ist einerseits der Oehlerofen für Bisulfatverarbeitung⁶⁾, andererseits die mechanische Salzsäureretorte⁷⁾; diese ist auf eine Schwefelsäure von annähernd 90% angewiesen, liefert aber dementsprechend wenig unreines Kondensat. Der erstgenannte, aus mehreren zusammengeschalteten Muffeln bestehende Ofen vermag Gas von durchschnittlich 40—50% HCl zu liefern, der Retortenofen solches von 60 bis nahe an 100%. — Wird die Retorte so hinter dem Oehlerofen eingebaut, daß sie von dessen Feuerung mit geheizt wird, und wird das von derselben abfließende Bisulfat im ersterei weiter verarbeitet, so hat man einen vollständigen Ersatz des gewöhnlichen Sulfatofens, der vor diesem neben anderen Vorzügen den besitzt, ein infolge hoher Konzentration leicht zu kondensierendes Salzsäuregas zu liefern. —

Die Rohre, welche das Gas vom Ofen abführen, seien sie nun von Schamotte, Steinzeug, Glas oder Quarzgut, sind bekanntlich häufigem Springen ausgesetzt. Um dies zu verhindern, empfiehlt es sich, sie gut zu isolieren bis zur Einmündung in die Vorkühlung, falls man nicht vorzieht, sie aus Sandstein zu machen. Direkt an die Vorlage schließt sich die Vorkühlbatterie. In diesen beiden, sowie

dem Exhaustor und Gasfilter, scheidet sich so viel unreines Säurekondensat ab, als dem Feuchtigkeitsgehalt und dem Abkühlungsgrad des Gases entspricht. Bei der Sulfatpfanne, dem Oehlerofen und auch bei der Retorte beträgt seine Menge zwischen 3—6% von der gesamten Säuremenge; das viel verdünntere und trocknere Muffelgas aber würde zu wenig Kondensat ausscheiden und außerdem auch zu heiß in die Vorkühlbatterie gelangen, man führt ihm daher beim Eintritt in die Vorlage, die zu diesem Zweck eine lichte Höhe von 1,5—2,5 m erhalten muß, durch eine Düse etwas Wasserstaub zu, welcher kührend wirkt, indem er einen Teil der Wärme latent macht und in dieser Form bis in die Mitte der Kühlbatterie überträgt, wo er sich dann in Verbindung mit Schwefelsäure und anderen Unreinigkeiten abscheidet. Wird die Kühlbatterie derart in gleichmäßig im Gegenstrom zulaufendem Wasser gelagert, daß letzteres aus dem vordersten Gefäß 80—100° heiß abläuft, so darf das Gas mit 200° eintreten, ohne daß Springen zu befürchten ist. —

Das Gasfilter wurde in der Salzsäurefabrikation zuerst von Boulovard angewendet⁸⁾, aber am falschen Platze, nämlich direkt hinter dem Ofen. Der Apparat kann nur rechte Wirkung üben auf die abgekühlten Gase. Er hat hauptsächlich den Zweck, nebelförmig vorhandene Säureteilchen niederzuschlagen. Mit diesen scheidet sich der größte Teil der Verunreinigungen ab, besonders Schwefelsäure, Eisenchlorid usw., auch ein Teil des Arsens. Außerdem werden, wie schon erwähnt, etwaige fettige, die Absorption hindernde Stoffe zurückgehalten. —

Eine Hauptvorbedingung für das gute Funktionieren der Apparatur ist die richtige Beimessung der Rohrweiten und Querschnitte und damit der Zuggeschwindigkeit. Da man Steinzeugrohre nicht, wie etwa solche von Blei oder Eisen beliebig weit anfertigen kann, so ergibt sich als nächste Regel, die Einheiten (Systeme) einer Salzsäurefabrik nicht zu groß zu bemessen. Im weiteren soll man bei Entwurf einer neuen Anlage nicht unterlassen, die in der Zeiteinheit zu entwickelnden ungefährten Gasmengen und daraus die Gasströmungsgeschwindigkeit pro Sekunde zu berechnen, so genau dies eben möglich ist. Denn sowohl die Kühlwirkung und Kondensation (im engeren Sinne), als die Absorption steht unter sonst gleichen Bedingungen natürlich im Verhältnis zur Zeittdauer der Einwirkung. Gegen dies Prinzip wird besonders bei den gewöhnlichen Sulfatofenanlagen viel gesündigt, insofern Tourills und Türme von gleicher Art für jeden der beiden Kondensationsstränge verwendet, und nur die Anzahl von hintereinander — anstatt nebeneinander — einander geschalteten Tourills manchmal bei der Muffel etwas größer genommen wird. Bei den von Lunge gegebenen Abbildungen, Figur 138 und 152 z. B., sind beide Stränge für Pfannen- und Muffelgas von ganz gleicher Art und also auch gleichem Querschnitt.

Es liefert z. B. ein großer Sulfatofen von 5300 kg Kochsalzverarbeitung in 24 Stunden etwa 1930 cbm Chlorwasserstoff von 0°, welche sich folgendermaßen verteilen:

Pfanne 1160 cbm HCl = 5800 cbm Gas von 20% bei 0° = 8560 cbm Gas von 130°.

Muffel 770 cbm HCl = 38 590 cbm Gas von 2% bei 0° = 62 580 cbm Gas von 170°.

Pro Sekunde haben wir demnach:

Pfanne 99 l Gas hinter dem Ofen = 67 l hinter der Vorkühlung.

Muffel 724 l Gas hinter dem Ofen = 447 l hinter der Vorkühlung.

Nimmt man eine Rohrweite von 25 cm für das gekühlte Gas an, so berechnet sich für dieses eine Sekundengeschwindigkeit von 1,37 m in den Rohren für die Pfanne und von 14,77 m in den Rohren für die Muffel.

Würde man nun wirklich für das Muffelgas anstatt Rohren von 25 cm solche von 45 cm Weite, der größten, die zu haben ist, wählen, so bleibt die Geschwindigkeit immer noch 4,55 m/sec., also mehr als das Dreifache von der des Pfannengases. 45 cm weite Rohre lassen sich nun aber z. B. zwischen den Cellariustourills, auch wenn man das größte Modell wählt, kaum anbringen, da deren Gas-

⁵⁾ Lunge, Handbuch, Bd. II., 3. Aufl., S. 276—277.

⁶⁾ D. R. P. 136 998 und 165 099.

⁷⁾ In Gemeinschaft mit der Saccharinfabrik A.-G., Salbke-Westerhüsen. D. R. P. 186 398 und 238 570.

⁸⁾ Brev. franc. Nr. 284 139 (1899).

stutzen nur 30 cm weit sind. Es bleibt daher nur übrig, die Muffelkondensation, soweit möglich, in 2 oder mehrere parallele Stränge zu zerlegen. Für den Einbau des Gasfilters, wie es die Deutschen Ton- und Steinzeugwerke nach meinen Angaben liefern, schreibe ich z. B. stets 1 Stück vor für Pfannengas, aber 3 Stück parallel geschaltet für Muffelgas. —

Absolut dicht läßt sich auch die beste Kondensationsapparatur nicht halten, durch die Undichtheiten dringt aber um so mehr verdünnte Luft ein, je größer der Unterdruck (Zug) im Innern ist. Deshalb ist es sehr wichtig, diesen nicht größer zu halten, als eben nötig, d. h. so, daß kein Austritt von HCl in die Feuerzüge zu befürchten ist. —

Der neue Gasdurchfeuchter kann in Verbindung mit Exhauster und Gasfilter auch vorteilhafte Anwendung finden für die Nebenkondensation, welche den Zweck hat, dem Ausqualmen von Säuredunst während der Arbeit an den geöffneten Arbeitstüren des Ofens abzuhelfen. Die daraus gewonnene dünne Salzsäure von beispielsweise (Oehlerofen) 3,7° Bé. — 4,8% HCl, 0,24% H₂SO₄ und 0,007% Fe₂O₃ — kann, sofern es sich nicht um besonders reine Säure handelt, für die Speisung der Hauptkondensation verwendet und damit die Gesamtausbeute an Salzsäure vergrößert werden. —

Das große Problem der Salzsäureindustrie, der mechanische Ofen, ruht noch im Zukunftsschoße und läßt für die so heiß ersehnte Lösung einstweilen wenig Hoffnung. Aber auch ohne diese bieten sich, wie die vorstehenden Ausführungen erkennen lassen, noch mancherlei lohnende Aufgaben zur Verbesserung der Fabrikation, sowohl in wirtschaftlicher wie in hygienischer Hinsicht. — [A. 244.]

Über die fraktionierte Destillation mit Wasserdampf.

Von L. GURWITSCH.

(Eingeg. 7.12. 1912.)

Die Abhängigkeit des Verlaufes einer fraktionierten Destillation vom gleichzeitigen Durchleiten des Dampfes einer mit dem zu fraktionierenden Gemisch nicht mischbaren Flüssigkeit wird von verschiedenen Autoren sehr verschiedentlich beurteilt. Während die einen¹⁾ dem fremden Dampfe einen günstigen Einfluß auf den Effekt der Fraktionierung zuschreiben, wird solche Arbeitsweise von anderen²⁾ als geradezu unrationell verurteilt. Diese Meinungsverschiedenheit röhrt, wie ich glaube, daher, daß man die Frage immer nur auf dem Wege der direkten Fraktionierungsversuche mit verschiedenen Rektifizierkolonnen zu lösen gesucht hat. Nun hängt aber die Leistung eines Rektifizierapparates von sehr vielen Faktoren — seiner Konstruktion und Dimensionen, Wärmeisolation, Geschwindigkeit der Destillation usw. — ab. Ein bestimmter Apparat kann daher mit einem bestimmten Flüssigkeitsgemisch unter Durchleiten von fremdem Dampf bessere Resultate als unter gewöhnlichen Bedingungen ergeben; mit demselben Flüssigkeitsgemisch und einem anderen Apparat, oder umgekehrt, mit demselben Apparat, aber einem anderen Flüssigkeitsgemisch wird man zu diametral entgegengesetztem Resultat gelangen können.

Da nun die mit Rektifikation verbundene fraktionierte Destillation aus einer Reihe nacheinander folgender Prozesse der Verdampfung und Verflüssigung besteht, so muß die Frage über den Einfluß des Dampfdurchleitens zu zwei einfacheren zurückgeführt werden, nämlich: 1. Wie ändert sich die Zusammensetzung des von einem flüssigen Gemisch entwickelten Dampfes unter dem Einfluß vom Durchleiten eines fremden Dampfes? 2. Wie äußert sich die Zusammensetzung der Phlegmen in Gegenwart eines fremden Dampfes?

Man muß m. a. W. auf den elementaren Vorgang der einfachen Verdampfung ohne Dephlegmation und Rektifikation resp. auf den elementaren Vorgang der Verflüssigung zurück-

gehen, um eine sichere Antwort auf die gestellte Frage zu erhalten.

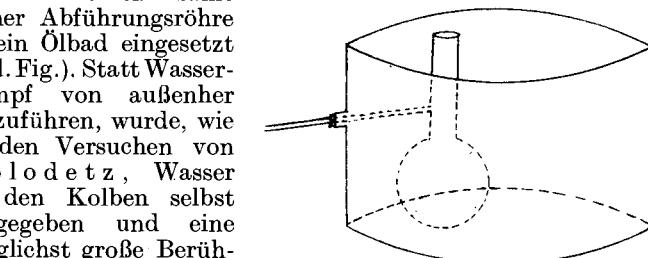
Nun hat das Durchleiten eines fremden Dampfes durch eine destillierende Flüssigkeit vor allem die Wirkung, daß die ursprüngliche Destillationstemperatur erniedrigt wird. Der Einfluß der Temperatur der Dampfentwicklung auf die Zusammensetzung des Mischdampfes läßt sich aber durch die bekannte Formel von Margules ausdrücken, welcher Wreswski³⁾ die bequemere Form

$$\frac{dy}{dT} \cdot \frac{1}{y} = \frac{L_1 - L_2}{RT^2} - \frac{dQ}{dx}$$

gegeben hat; $y = n_1/n_2$ bedeutet hier das Verhältnis des Stoffes 1 zum Stoffe 2 im Mischdampfe, L_1 und L_2 die molekularen latenten Verdampfungswärmen der beiden Flüssigkeiten, Q die beim Zusammenmischen beider Flüssigkeiten frei werdende Wärme. Da Q für chemisch nahe Stoffe, mit deren Fraktionierung man meist zu tun hat, gewöhnlich gleich Null gesetzt werden kann, so läßt sich der Einfluß der Temperatur der Dampfentwicklung auf die Zusammensetzung des Mischdampfes folgendermaßen ausdrücken: Durch Erniedrigung der Temperatur der Dampfentwicklung nimmt im Mischdampfe die Menge desjenigen Bestandteiles zu, dessen latente molekulare Verdampfungswärme die kleinere ist.

Da bekanntlich in den Reihen der homologen Verbindungen die molekulare Verdampfungswärme in der Regel mit dem Molekulargewichte zunimmt, so muß das Durchleiten von fremdem Dampf durch ein destillierendes Gemisch homologer oder chemisch nahe verwandter Verbindungen eine Anreicherung der niedermolekularen, d. h. leichter siedenden Verbindungen im Mischdampf zur Folge haben, also für den Effekt der Fraktionierung an und für sich günstig sein⁴⁾.

Diese theoretische Schlußfolgerung habe ich durch einen direkten Versuch geprüft und vollauf bestätigt gefunden. Um jede Dephlegmation zu verhüten, war der ganze Destillationskolben samt seiner Abführungsrohre in ein Ölbad eingesetzt (vgl. Fig.). Statt Wasserdampf von außen her einzuführen, wurde, wie in den Versuchen von Golodetz, Wasser in den Kolben selbst eingegeben und eine möglichst große Berührungsfläche zwischen Wasser und dem zu destillierenden Gemisch durch Einwerfen von zahlreichen Stücken Bimsstein bewerkstelligt. Für jeden Versuch wurde 1 l Flüssigkeitsgemisch genommen und davon ca. 100 ccm abgetrieben. Der Gang der Destillation wurde so geregelt, daß die Flüssigkeit selbst in beiden Fällen — d. h. mit und ohne Wasser — mit derselben Geschwindigkeit destillierte. Die Versuche sind mit einem gut gereinigten russischen „Meteor“-Leuchtöl, also wesentlich einem Gemische von Grenzkohlenwasserstoffen und Naphthenen angestellt worden.



Versuch 1: mit Wasser

Temperatur im Ölbad.	Temperatur im Dampf.
108°	99°
109°	103°
112°	105°
112,5°	105,5°
115°	106,5°
118°	108°
123°	111°

³⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. 1910, 702.

⁴⁾ Dasselbe läßt sich auch in bezug auf den Einfluß des Vakuums auf die Fraktionierung sagen, worüber die Ansichten auch noch geteilt sind. So z. B. leugnet Ubelohde (Englers Erdöl I, 148) solchen Einfluß, während Hardy und Richens (Analyst 1907, 197) einen günstigen Einfluß des Vakuums beim Fraktionieren eines Gemisches von Citral und Limonen wohl konstatieren konnten.

¹⁾ Z. B. Golodetz, Z. physikal. Chem. 78, 641.

²⁾ Z. B. Tichwinsky, Mitt. des Polytechn. zu Kiew, 1909.