

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 361—364

Aufsatzteil

3. Oktober 1916

Die Gewinnung von Terpentinöl, Teer und Holzkohle in Polen.

Von Gefr. Dr.-Ing. H. HARKORT, z. Z. im Felde.

(Eingeg. 1./9. 1916.)

Man könnte annehmen, daß Angaben über die Terpentinölgewinnung in Polen lediglich ein geschichtliches Interesse hätten, indem wohl mit Recht von russisch-polnischer Wirtschaft keine chemisch-technischen Offenbarungen zu erwarten sind. Die Sache liegt aber insofern etwas anders, als bei näherer Betrachtung die Arbeitsweise doch nicht so ganz roh ist, ferner zu bedenken ist, daß in Deutschland meines Wissens Terpentinöl überhaupt nicht hergestellt wird, und wir so immerhin in die Lage kommen könnten, statt fertig ausgebildete Verfahren herzubringen, auf dem Vorhandenen aufbauen zu müssen. Zudem hat S c h e l e n z eine Arbeit¹⁾ über denselben Gegenstand veröffentlicht, die wegen ihrer Unvollkommenheit — sie stützt sich auf Angaben dritter, die dem Verfasser selbst lückenhaft und unklar erscheinen — unmöglich unergänzt bleiben können. Eine Richtigstellung ist mir möglich geworden, weil ich

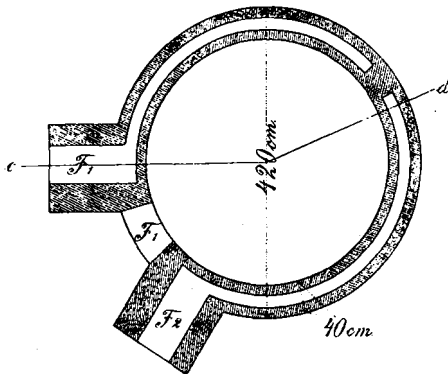


Fig. 1. Horizontalschnitt des „polnischen“ Ofens.

selbst einen bestehenden Betrieb bei der Arbeit eingehend studieren und ferner genaue Angaben über die Bauart und Verbreitung der einzelnen Öfen erhalten konnte.

Danach handelt es sich bei den betreffenden Betrieben um die Gewinnung von Terpentinöl, Teer und Holzkohle aus den Wurzeln von Kiefern (Stubben). Diese Stubben sollen nach der Fällung des Baumes möglichst lange im Boden verbleiben, und zwar 10—15 Jahre; je länger, desto ergiebiger soll die Ausbeute an Terpentin sein. Nur im Forst von Bialowics sollen die Wurzeln so „fett“ sein, daß eine Verarbeitung schon nach 2 Jahren möglich ist. Die äußeren Schichten der Stubben sind natürlich dann verfault und müssen durch Abkratzen entfernt werden. Die trockene Destillation vollzieht sich nun nach 2 Verfahren, entweder im „polnischen“ oder im „russischen“ Ofen.

Der „polnische“ Ofen ist das ältere System. Die Skizzen 1 und 2 geben die Konstruktion schematisch wieder. Danach handelt es sich um einen Rundofen, dessen Höchstmaße übrigens 4,20 m Durchmesser und 4,20 m Höhe betragen, mit einem unteren, fast senkrecht aufsteigenden Teil und einer Kuppel. Der erstere ist durch eine 3 Steine starke Mauer gebildet und geht bis zur Hälfte der Gesamthöhe, während die Kuppel nur einen Stein stark ist. Zu beiden Seiten der Arbeitstür F_1 befinden sich die beiden Feuerungen F_1 und F_2 , deren Feuergase in wagerecht verlaufende Kanäle eintreten, am gegenüberliegenden Teil der Ofenwandung durch senkrecht aufsteigende Kanäle hoch-

geführt und durch einen zweiten wagerechten Kanal auf beiden Seiten zurückgeführt werden, um zuletzt in den Schornstein zu gelangen, der sich etwa über der Arbeitstür F_1 befindet. Die Sohle des Ofens ist nach der Mitte zu mit Gefälle versehen und gestattet dem sich sammelnden Teer mittels eines Kanales den Austritt nach außen. Nach Füllung des Ofens mit Stubben werden die Feuerungen in Gang gesetzt, natürlich mit Holz. 3—4 Tage lang geht mit dem Wasserdampf Terpentinöl über, und zwar durch eine seitliche Öffnung in der Kuppel oder besser eine solche an deren Spitze O , an die sich natürlich ein Rohr R anschließt zur Kondensation. Nach dieser Zeit beginnt der Ablauf des Teeres am Boden, wobei dann die obere Destillieröffnung verschlossen wird. Nun wird so lange weiter gefeuert, bis kein Teer mehr abläuft. Der Inhalt des Ofens ist in Holzkohle umgewandelt.

Diese Arbeitsweise stellt also eine trockene Destillation dar, bei der das mit dem Wasserdampf übergehende Terpentinöl abgeleitet und kondensiert wird, während die höher siedenden Zersetzungsprodukte flüssig aus dem Destillierraum ablaufen. Über die Höhe der Temperatur und den Temperaturanstieg habe ich Angaben nicht erhalten und

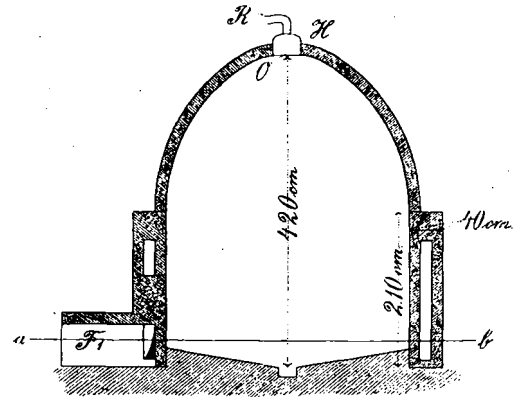


Fig. 2. Vertikalschnitt des „polnischen“ Ofens.

eigene Messungen nicht anstellen können. Es ist aber klar, daß in der Periode der Terpentingewinnung die Temperatur 100° nicht zu weit überschreiten darf. Nach 3—4 Tagen tritt das aber dennoch ein, das nun übergehende Kondensationsprodukt ist so dunkel gefärbt, also so stark durch teerartige Zersetzungsprodukte des Holzes verunreinigt, daß nun das Auffangen von Terpentin unterbrochen wird.

Es ist dann wohl das Bedürfnis entstanden, dieses Verfahren in bezug auf Ausbeute wie auch auf Güte des Terpentins zu verbessern. Selbst das in der ersten Periode aus dem „polnischen Ofen“ gewonnene Öl ist verunreinigt, und die Ausbeute leidet darunter, daß ein zu zeitiger Anstieg der Temperatur das noch vorhandene Terpentin zersetzt. Eine Verbesserung nach dieser Richtung mußte sich also durch ein genaueres und längeres Einhalten einer niedrigen Temperatur erzielen lassen, also durch ein vorsichtigeres Feuern.

Zu diesem Zweck hat man eine neue Ofenkonstruktion eingeführt, den „russischen Ofen“. Er ist wohl vor etwa 20 Jahren zuerst in der Gegend von Bialowics gebaut und dann in andere Gegenden verpflanzt worden. Die Skizzen 3 und 4 zeigen die Bauart des „russischen Ofens“. Er besitzt nur eine Feuerung F , die ihre Gase nach links und rechts in ebenfalls wagerecht verlaufende Kanäle verteilt. Auf der gegenüberliegenden Seite des Ofens werden diese sodann hochgeführt, gehen dann noch dreimal hin und her, so daß 4 ringförmige Kanäle im unteren stärkeren Ofenteil verlaufen. Diese Öfen waren von derselben Größe wie die „polnischen Öfen“. Erst weiterhin hat man sie noch größer

¹⁾ Ang. Chem. 29, I, 249 (1916).

gebaut bis zu 5,60 m Durchmesser und Höhe und gleichzeitig die Feuerführung derart geändert, daß nun nur ein wagenrechter Kanal vorhanden ist, und daß die Gase in sechsmaligem Auf- und Abstieg zickzackförmig auf beiden Seiten zurückgeführt werden zum Schornstein, der sich neben der Feuerung befindet. Die Skizzen stellen diesen Ofen dar. Die einen Stein starke Kuppel hat oben eine Öffnung O von 50 cm Durchmesser. Diese ist überdeckt mit einem kupfernen Helm H , in den 2 kupferne Kniestücke K_1 und K_2 von etwa je 20 cm Durchmesser eingesetzt sind. An diese Kniestücke setzten sich 4 m lange Rohre (früher aus Kupfer,

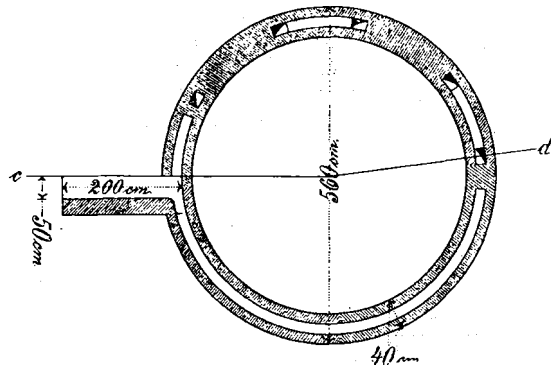


Fig. 3. Horizontalschnitt des „russischen“ Ofens.

jetzt aus Holz) an und weiterhin eine Kühlschlange mit 4 Windungen. Die Kühlung wird in einem mit Wasser gefüllten Bottich besorgt, und das Kondensat fließt aus der Mündung der Kühlschlange in ein in die Erde eingelassenes Faß, in dem die Trennung von Öl und Wasser vor sich geht, und auch schon eine Abscheidung von mitgerissenem Teer am Boden stattfindet. Das kondensierte Wasser wird durch ein Überlaufrohr abgeführt und das oben schwimmende Öl in Glasflaschen übergefüllt. Am Ende des hölzernen Überleitungsrohres ist noch ein Abfluß angebracht, aus dem der bereits im Rohre kondensierte Teer abfließt. Zur Isolierung

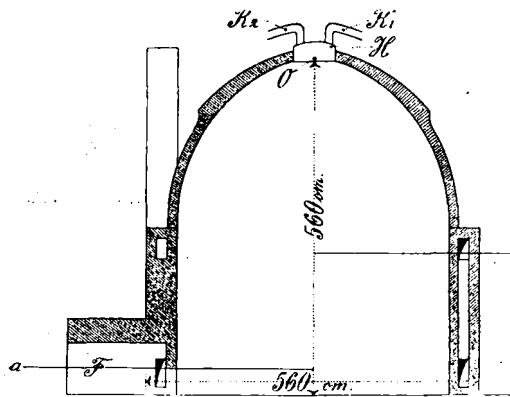


Fig. 4. Vertikalschnitt des „russischen“ Ofens.

befindet sich der untere stärkere Teil des Ofens zum Teil im Erdboden, und bis zum Beginn der Kuppel ist die Erde angeschüttet.

Gänzlich getrennt von der Terpentinölgewinnung ist bei dieser Arbeitsweise die weitere Bereitung von Teer und Holzkohle. Sie findet in kleineren Rundöfen von etwa 2 m Durchmesser und Höhe statt mit einer oberen Öffnung von etwa 1 m, durch welche die vom Terpentin befreiten Stubben eingefüllt werden. Nachdem dann der Inhalt in Brand gesetzt ist, wird durch Aufdecken eines gelochten Eisenbleches die Verbrennung zu einer unvollständigen gestaltet derart, daß nur eine Verkokung stattfindet. Die reichlich ausströmenden Gase verbrennen beim Ausströmen aus den Löchern des Eisenblechs ungenutzt. Nach etwa 20 Stunden wird eine ungelochte Eisenplatte aufgelegt, das Feuer erlischt, und allmählich hört der Ablauf von Teer auf, der sich am Boden sammelte und durch ein Rohr in der Wandung nach außen geführt wird. Dieses muß übrigens während des Brandes durch einen Stöpsel verschlossen werden, der nur eine kleine Rinne für den Ablauf läßt, damit durch den Eintritt

von Luft die Verbrennung im Ofen nicht zu weit geführt wird. Nachdem der Ofeninhalt sich einigermaßen abgekühlt hat, wird Wasser von oben aufgegossen und die Holzkohle durch eine Arbeitsöffnung am Boden herausgezogen. Der Ofen befindet sich zur Isolierung ebenfalls im Erdboden, und nur zur Arbeitsöffnung ist ein Zugang geschaffen.

Dieses Verfahren der Teergewinnung muß als ziemlich roh bezeichnet werden. Das Feuer schlägt vielfach in den Ofen zurück, und so entstehen sicherlich bedeutende Verluste an Holzkohle und Teer, wie das beim „polnischen Ofen“ gar nicht eintreten kann, wie auch der Teer und die Holzkohle des letzteren von besserer Qualität sind. So wird man die beiden Verfahren in folgender Weise kennzeichnen können. Zur Gewinnung von vollwertigem Teer und Holzkohle in möglichst guter Ausbeute dient der „polnische Ofen“; zur Gewinnung von möglichst reinem Terpentinöl in bester Ausbeutung der „russische Ofen“. Diese Auffassung wird vollauf bestätigt dadurch, daß die Betriebe in der Bialowicser Gegend, die in ihren Anlagen zum Teil beide Ofensysteme vertreten haben, nur mit dem „polnischen Ofen“ arbeiten, wenn Teer und Holzkohle hoch im Preise stehen. Sie setzen aber die „russischen Öfen“ in Betrieb, wenn Terpentin besser bezahlt wird, was natürlich meistens der Fall ist. Aus diesem Grunde werden die neueren Anlagen nur mit „russischen Öfen“ ausgerüstet.

Es wurde mir eine noch neuere Konstruktion beschrieben, nach der die Anlagen im Gouvernement Minsk gebaut sein sollen. Die Kuppel der betreffenden Öfen besteht aus Eisenblech, und dieses ist im unteren Teil durch Einmauerung in die Wandung des unteren Ofenmantels gefaßt. Die Destillation des Terpentins soll in diesen Öfen in wesentlich kürzerer Zeit beendet sein, was dadurch zu erklären ist, daß durch die schnellere Erwärmung der Kuppel eine Kondensation und ein Zurückfließen des Terpin-Wasserdampfes nicht so lange stattfindet, wie an der lange kühl bleibenden Steinkuppel.

Diesen letzteren, sowie den „polnischen Ofen“ konnte ich nicht im Betriebe beobachten, während ich eine Anlage in der Nähe von Bialystok mit russischen Öfen und daran anschließender Teergewinnung, wie gesagt, eingehend zu studieren Gelegenheit hatte, wodurch ich in der Lage bin, über Betriebsweise, Ausbeute usw. dieser Anlage Näheres mitzuteilen. Es handelt sich um eine solche von 3 Öfen, einen kleineren von 4,20 m Höhe und Durchmesser mit 4 ringförmigen Feuerungskanälen und zwei größeren von 5,60 m Höhe und Durchmesser mit der beschriebenen Zickzackführung des Feuers. Die Öfen sind so gestellt, daß die Feuerungen in einem verdeckten Schuppen untergebracht werden konnten. Die Schornsteine haben die gleiche Höhe wie die Öfen selbst und sind neben der Feuerung auf der starken Wandung des unteren Ofenteiles aufgebaut. Die äußeren Maße der Schornsteine betragen etwa 40 × 80 cm. In ihm befinden sich natürlich 2 Züge entsprechend der Teilung des Feuers nach links und nach rechts. Die Füllung der Öfen mit Stubben geschieht durch eine Öffnung am Boden des Ofens und eine zweite in der Kuppel. Der kleine Ofen mit einem berechneten Inhalt von etwa 39 cbm wird mit 32 Festmeter Stubben beschickt. Dieselben liefern bei 15–16tägiger Befeuerung des Ofens etwa 700 kg Terpentinöl. Für den großen Ofen berechnet sich der Inhalt zu etwa 90 cbm. Er wird mit 72 Festmetern gefüllt, die etwa 1400 kg Öl liefern. Bei einem Überleitungsrohr beträgt die Brenndauer etwa 20 Tage, bei 2 Rohren 16 Tage. (Der kleine Ofen wird nur mit einem Rohr betrieben.) Die Feuerung (beim großen Ofen 2 m tief, 1 m breit und 1 m hoch), natürlich ohne Rost, wird mit Holz oder Rinde betrieben und zunächst ziemlich kräftig beheizt. Nach 3 bis 4 Tagen erscheint das erste Öl aus der Kühlschlange, und zwar fast farblos durchsichtig. Von Tag zu Tag wird es gelblicher, das Feuer wird milder gehalten und glimmt zuletzt nur noch. Die Beendigung des Prozesses kündigt sich durch das Erscheinen von stark dunkel gefärbtem Öl an, das getrennt aufgefangen wird, während die gesamten Destillate der vorhergehenden Tage vereinigt werden. Eine Klärung des dunklen Öles findet durch langes Stehenlassen statt. Nach dem Erlöschen des Feuers wird der Zug im Schornstein durch zwei

Schieber abgestellt, um den Ofen möglichst warm wieder füllen zu können. Bei vollständigem Erkalten des Ofens soll die Ausbeute wesentlich geringer sein. Der Verbrauch an Brennholz beträgt für einen Brand des großen Ofens etwa 40 Festmeter = 22 500 kg. Noch zwei Tage nach dem Erlöschen des Feuers geht Öl über, danach werden die Öffnungen im Helm ebenfalls durch Stöpsel geschlossen. Die aus dem Ofen ausgetragenen Stubben, die in 4 Teeröfen nach der oben beschriebenen Art auf Teer und Holzkohle weiter verarbeitet werden, sind an der Oberfläche stark gebräunt, im Inneren aber heller. Die Entzündbarkeit ist ihnen verblieben, nur einzelne verkohlte Stellen haben sie eingeblüht. Es ist auch von vornherein anzunehmen, daß an den Ofenwandungen Überhitzungen stattfinden, und daß die Temperatur des Ofens nicht in allen seinen Teilen und während der ganzen Brenndauer eine gleichmäßige ist. Um den Wert des ganzen Verfahrens zu beurteilen, um seine Mängel festzustellen und um auf Verbesserungen hinzuwirken, müßte der Temperatursausgleich im Inneren des Ofens studiert und ferner untersucht werden, ob das Holz wirklich vollständig auf seinen Terpengehalt ausgebeutet ist.

Im übrigen aber geht aus der erfolgreichen Entwicklung des Ofensystemes hervor, daß man eine Vervollkommnung angestrebt hat, und das Destillationsverfahren kann keineswegs als urwüchsig und mittelalterlich bezeichnet werden. Es stellt zum mindesten eine interessante Art trockener Destillation dar, und feuerungstechnisch steht es auf keiner geringeren Stufe, als z. B. viele unserer keramischen Betriebe, die mit periodisch gefeuerten Öfen arbeiten.

Über die Verbreitung der Betriebe in den besetzten Gebieten habe ich folgendes feststellen können.

Im Gouvernement Grodno sind vorhanden 22 Betriebe, davon im Forst von Bialowies 9. Nur die letzteren arbeiten zum Teil mit „polnischen Öfen“. Im Gouvernement Wilna 7 Betriebe, im Gouvernement Minsk 3 Betriebe und in Kurland 4 Betriebe. Nur ein Teil dieser Anlagen ist wieder in Betrieb gesetzt worden, mehrere sind gründlich zerstört.

Das sind insgesamt 36 Anlagen, die mit 2 oder 3 Öfen ausgestattet sind. Man kann also mit ungefähr 90 Öfen mit einer Durchschnittsproduktion von je 120 000 kg Terpenin jährlich rechnen oder mit einer Gesamtjahresproduktion von 1 100 000 kg. Bei Bewertung eines Kilogramms Terpeninöl mit 3 M würde es sich also um 3,3 Mill. M handeln. Es ist aber kein Zweifel, daß diese Produktion durch intensive und systematische Vermehrung der Betriebe um ein Wesentliches gesteigert werden kann. [A. 134.]

Neue Ölquellen.

Der Kriegsausschuß für Öle und Fette schreibt uns:

In der Zeitschrift für angew. Chemie (29, I, 337 [1916]) war in einem Aufsatz mit der Überschrift „Neue Ölquellen“, auf unsere in der Seifensieder-Zeitung erschienene Berichtigung hingewiesen, nach der bei einem Großversuch mit Lindenfrüchten nur etwas über 2½% Öl erzielt wurden. Hierzu bemerken die Vff., daß dieser Mißerfolg durch die für diese Früchte ungeeignete Gewinnungsmethode durch Auspressen zu erklären sei. Nach ihrer Feststellung enthalten die runden Kügelchen, wie sie vom Baume fallen, 9,4% Lindenöl.

Der Durchschnittsgehalt der unentschälten lufttrocknen Lindenfrüchte ist vom Kriegsausschuß für pflanzliche und tierische Öle und Fette auf Grund verschiedener und unabhängig voneinander unternommener Laboratoriumsversuche in gleicher Höhe ermittelt worden und ließ sich bei Untersuchungen von sehr guten Samen von *Tilia tomentosa* mit 12,36, von *Tilia parvifolia* sogar mit 20,36% berechnen. Der Umstand, der das gerügte, ungünstige Ergebnis bei der Ölgewinnung aus der gesamten vorjährigen Ernte mit nur etwas über 2½% verschuldet hat, ist jedoch nicht darauf zurückzuführen, daß das Öl durch Pressen und nicht durch Extraktion gewonnen wurde. Bei den dem Kriegsausschuß abgelieferten Lindenfrüchten, die in mühevoller Arbeit von vielen tausend Händen gepflückt oder aufgelesen worden waren, bestand ein unverhältnismäßig großer Prozentsatz aus tauben und unreifen Früchten. Bei einer jeden der-

artigen Sammlung muß von vornherein hiermit gerechnet werden. Dementsprechend verringert sich dann auch die Ölausbeute im Großen im Verhältnis zu der Ausbeute, die sich zunächst bei den Versuchen im Laboratorium zeigte. Bei dem Erfassen der Lindensamen im vergangenen Jahre stellte sich dieser Prozentsatz von guten und schlechten Früchten aber derartig ungünstig, daß das Ergebnis an gewinnbarem Öl einen Fehlschlag nicht allein gegenüber den auf Grund der Literaturangaben gehegten Erwartungen, sondern auch gegenüber dem Resultat, das die vorangegangenen Laboratoriumsversuche erhoffen ließen, bedeutete. Durch Extraktion hätte sich die Ausbeute nur unwesentlich steigern lassen; der Futterwert der Rückstände wäre dagegen noch um ein bedeutendes herabgedrückt worden. Bei der Unmöglichkeit, nur tadellose oder doch in der Hauptsache gute Lindensamen durch eine Sammelorganisation zu erhalten, war daher, unter Berücksichtigung ihres an sich recht niedrigen Ölgehaltes, von einer Wiederholung der Heranziehung der Lindenfrüchte in diesem Jahre Abstand zu nehmen, zumal der im vergangenen Jahre gezahlte Preis von 140 M für den Doppelzentner Lindensamen, der unter Zugrundelegung eines durchschnittlichen Ölgehaltes von 50% nach den Literaturangaben erfolgte, in diesem Jahre um ein bedeutendes hätte herabgesetzt werden müssen. Da demzufolge auch mit einem Rückgang des Sammeleifers und des erfaßbaren Quantums, das 1915 durchaus nicht bedeutend genannt werden konnte, gerechnet werden mußte, so sprach kein einziger Grund dafür, in der Heranziehung dieser heimischen Ölquelle einen Nutzen für unsere Ölbilanz zu erblicken.

Dagegen werden die Roßkastanien, die 1915 lediglich zu Fütterungszwecken Verwendung fanden, und deren Bewirtschaftung deshalb in den Händen der Bezugsvereinigung der deutschen Landwirte liegt, in diesem Jahre zur Verbesserung unserer Ölbilanz herangezogen werden. Der von den Verfassern des Artikels „Neue Ölquellen“ nach Literaturangaben bezifferte Ölgehalt von 2,4% entspricht im umgekehrten Sinne ebensowenig den Tatsachen wie der der Lindenfrüchte, sondern stellt sich höher. Die vom Kriegsausschuß in dieser Richtung angestellten Versuche sowie die Untersuchungen der maßgebenden behördlichen Stellen haben zudem ergeben, daß das aus den Roßkastanien gewonnene Öl zu etwa 80% ein gutes Speiseöl abgibt, welches in seiner Zusammensetzung dem Rüböl gleichwertig genannt werden kann. Der Kriegsausschuß hat sich infolgedessen bereits mit der Bezugsvereinigung der Deutschen Landwirte ins Einvernehmen gesetzt, um die Entölung dieser Baumfrüchte vor ihrer Verarbeitung auf Futtermittel sicher zu stellen. [Zu A. 132.]

Entgegnung betreffend meine Untersuchung über die Natur des Schwefels der Moorböden.

Von Dr. WILH. THÖRNER.

(Eingeg. 7./9. 1916.)

In der Zeitschrift für angew. Chem. (29, I, 335 [1916]) schreibt K ü h l, ich hätte einen Aufsatz über das Thema: „Die Zerstörung von Untergrundbauten durch den Schwefel der Moorböden (Angew. Chem. 29, I, 233 [1916]) veröffentlicht. Dieser Satz entspricht nicht genau den Tatsachen, denn das Thema meiner Untersuchungen lautete: „Beitrag zur Aufklärung der Natur des für Pflanzenwuchs und Untergrundbauten schädlichen Schwefels der Moorböden“. Es lag mir somit besonders daran, die Natur des in den Moorböden vorliegenden, für Pflanzenwuchs und Untergrundbauten schädlichen Schwefels aufzuklären.

In diesem Aufsatz schrieb ich u. a., daß der Schwefel in den Moorböden in zwei verschiedenen Formen vorkomme, und zwar 1. in Gestalt von schwefelsauren Kalk- und Magnesiasalzen, den ich als unschädlichen Schwefel bezeichnet habe, was K ü h l für unrichtig hält, und 2. als der gefürchtete sog. reaktionsfähige Schwefel.

Schwefelsaure Kalk- und Magnesiasalze kommen nach meinen Beobachtungen in den allermeisten Moorböden nur in recht geringer Menge, meist nur in wenigen Zehntelpro-