

Stand der Valuta dafür sorgen, daß auch in Frankreich die Bäume nicht in den Himmel wachsen, und wenn Deutschland es versteht, die jetzige günstige Konjunktur geschickt und richtig auszunützen, wird es noch lange Jahre aus seiner Bromindustrie großen Nutzen ziehen können.

[A. 154.]

Über die Chloratdarstellung nach dem Liebigverfahren und die hierbei anfallenden Abwässer.

Von K. THUMM.

Abteilungsdirektor der Landesanstalt für Wasserhygiene zu Berlin-Dahlem.

Allgemeines.

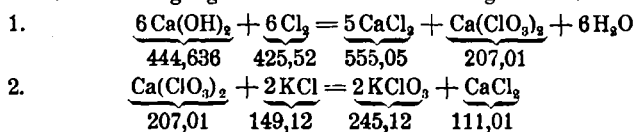
Die Chlorate von Kalium und Natrium werden bekanntlich im Großbetriebe nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt:

1. nach dem älteren, dem sogenannten Liebigverfahren durch Einleitung von Chlorgas in Kalkmilch und Überführung des gebildeten Calciumchlorats durch Chlorkalium oder Chlornatrium in die entsprechenden Alkalichlorate, oder
2. durch Elektrolyse von gesättigten Chlorkalium- oder Chlornatriumlösungen (ohne Benutzung eines sogenannten Diaphragmas) und unter Verwendung von Rührern in neutralen oder schwach sauren Bädern, wobei das Chlorat auszukristallisieren beginnt.

Zuerst wurde das ältere Verfahren durch das elektrolytische Verfahren verdrängt. Neuerdings scheint es aber wieder an Boden zu gewinnen, indem z. B. das bei der Elektrolyse von Alkalichloriden¹⁾ als Nebenerzeugnis anfallende freie Chlor nicht nur als Bombenchlor, oder durch Überführung in Salzsäure, sondern gelegentlich auch statt des weniger beständigen Chlorkalks gewissermaßen in haltbarer, fester Form als Chlorat gespeichert wird.

Bei der Gewinnung von Chloraten auf dem Wege der Elektrolyse entstehen keine Abwässer; bei dem Liebigverfahren hat man es dagegen, wie z. B. in der Ammoniaksodaerzeugung oder bei der Darstellung hochprozentiger Phosphatdünger mit der Ableitung chlorcalciumhaltiger Abwässer zu tun, über die an der Hand besonderer Fälle der Praxis hier berichtet werden soll. Zu diesem Zwecke sei über das Liebigverfahren selbst zunächst folgendes vorausgeschickt:

Das Liebigverfahren und die dabei anfallenden Abwässer. Das „Liebig“- oder das „Kalk“-verfahren²⁾ bezweckt die Darstellung des Chlorats³⁾, wie bereits gesagt, durch Einwirkung von gasförmigem Chlor auf Kalkmilch und Umsetzung des entstehenden chloresäuren Kalkes mittels Chlorkalium in chloresäures Kali, das dann unter Anwendung einer Tiefenkühlung zur Ausscheidung gebracht wird. Der Vorgang selbst verläuft nach folgenden Gleichungen:



An Abwässern entstehen also chlorcalciumhaltige Ablaugen, die einer Vorflut, sofern sie nicht auf Chlorcalcium verarbeitet werden können, Härtebildner und Chlorverbindungen zuführen, wozu bald geringere, bald größere Mengen Kaliumchlorat hinzukommen, die wie das Chlorcalcium in den Mutterlaugen enthalten bleiben.

Die in den Chloratabwässern enthaltenen Härtebildner. Die vorstehenden Gleichungen lassen zunächst erkennen, daß — rein theoretisch gedacht — fünf Sechstel des eingeführten Chlors als Chlorcalcium zur Ableitung kommen, wobei das Chlor in die äquivalente Menge von nutzbarem Sauerstoff ($12\text{Cl} = 6\text{O}$) umgesetzt wird. Die Gleichungen zeigen in bezug auf die Abwasserfrage dann weiter, daß, wenn sich die Umsetzungen quantitativ, was nicht der Fall ist, vollziehen würden, aus 444,636 Teilen Kalkmilch — Ca(OH)_2 — und 149,12 Teilen Chlorkalium — KCl — 245,12 Teile chloresäures Kali — KClO_3 — gebildet werden müßten, wobei durch Einführung des wirksamen Chlors in Kalkmilch 555,05 Teile und durch Umsetzung des chloresäuren Kalkes mit Chlorkalium 111,01 Teile, insgesamt also 666,06 Teile Chlorcalcium entstehen müßten. Bei einer Tageserzeugung von 10 t Kaliumchlorat würde danach also, rein theoretisch berechnet, mit einem Chlorcalciumanfall von 27,2 t, die als Härte in die Vorflut gelangen würden, zu rechnen sein.

Wie die nachstehenden, aus der Praxis heraus mitgeteilten drei Fälle erkennen lassen, ist diese theoretisch errechnete Zahl, worauf z. B. auch H. Ost⁴⁾ hinweist⁴⁾, aber zu niedrig.

¹⁾ Elektrolyse, besonders von Chlornatrium, in warmer, gesättigter Lösung unter Benutzung eines Diaphragmas.

²⁾ Vgl. unter anderm Jurisch, K. W., Die Fabrikation von chloresäurem Kali und anderen Chloraten, Berlin 1888, R. Gärtner, ferner: Enzyklop. Handbuch der Techn. Chemie, Bd. 4, S. 946 ff.; Fischer, F., Handbuch der Technologie, Bd. 1, S. 521 ff.; Leipzig 1900, Otto Wiegand; Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, Bd. 2, 1906.

³⁾ Der Einfachheit halber wird im nachstehenden nur von Kaliumchlorat die Rede sein.

⁴⁾ Vgl. unter anderm Ost, H., Lehrbuch der Chemischen Technologie, 8. Aufl., 1914, S. 151.

In einem der Praxis entnommenen Fall erhält man nämlich, wie uns mitgeteilt wird, bei der Gewinnung von 100 dz Kaliumchlorat 90–100 cbm Abfallauge mit rund 300 dz Chlorcalcium. In diesem Falle entstehen bei der Erzeugung von 10 t Kaliumchlorat (100%) also nicht 27,2, sondern 30 t (100%) Chlorcalcium.

In einem andern, der Literatur, und zwar Jurisch, entnommenen Fall, der angibt⁵⁾, daß 89,23% des Chlors auf die Bildung von Chlorcalcium und 10,77% auf die Entstehung von chloresäurem Kali entfallen, erhält man — die Chlorwerte auf Chlorcalcium und chloresäures Kali umgerechnet — 139,68 CaCl_2 und 37,2 KClO_3 . Nach Jurisch wäre also bei einer Chloraterzeugung von 10 t mit einem Chlorcalciumanfall von 37,63 t zu rechnen.

In einem dritten, neuesten Fall der Praxis wird endlich angegeben, daß bei der Erzeugung von 10 t Kaliumchlorat 140 cbm Abwasser mit einem Gehalt bis 300 kg Chlorcalcium erhalten werden, wobei etwa 6–8 kg Kaliumchlorat⁶⁾ im Kubikmeter in den Ablaugen als Fabrikationsverlust enthalten sein sollen. In diesem letzten Fall beträgt der Chlorcalciumanfall 42 t, die bei der Herstellung von 10 t chloresäurem Kali als Abfallerzeugnis erhalten würden.

In den beim Liebigverfahren anfallenden chlorcalciumhaltigen Abwässern, die in der Literatur teils als „letzte Mutterlauge“, teils als „Endlauge“ (so z. B. im „Muspratt“), teils als „Abfallauge“ bezeichnet werden, ergeben sich nach den vorstehenden Ausführungen bei der Herstellung von 10 t Kaliumchlorat zusammengefaßt also folgende Chlorcalciummengen:

1. nach theoretischer Berechnung 27,2 t CaCl_2
2. nach einem Fall der Praxis 30,0 t CaCl_2
3. nach Jurisch 37,6 t CaCl_2
4. nach einem anderen Fall der Praxis 42,0 t CaCl_2

Diese Mengen, und zwar schon der niederste Wert, sind so bedeutend, daß sie z. B. nach den bei der Ammoniaksodaerzeugung gemachten Erfahrungen nur selten, wenigstens in vollem Umfange, auf Chlorcalcium nutzbringend verarbeitet werden können. Sie einem öffentlichen Wasserlauf zuzuführen, bleibt deshalb zumeist nur übrig, wobei es natürlich auf die im Einzelfall bestehenden Verhältnisse ankommt, unter welchen Voraussetzungen dies geschehen kann, damit das Auftreten von Schwierigkeiten dabei vermieden wird.

Die Chloratabwässer und die Vorflut.

In dem zu 4. erwähnten Fall ist der Chlorcalciumanfall nach Ansicht des Werkes, von dem uns dieser Wert mitgeteilt wurde, „besonders hoch“ gegriffen. Will man vor Überraschungen sicher sein, so wird man gut tun, diesen Wert in der Praxis der Verhärtungsfrage eines Vorfluters durch Chloratabwässer trotzdem zu benutzen. Bei der Herstellung von 10 t Kaliumchlorat wird deshalb im nachstehenden auch von uns mit einem täglichen Chlorcalciumanfall von 42 t gerechnet werden und bei der anzustellenden Berechnung der Verhärtung des Vorflutwassers, ebenso wie bei gleichwertigen Abwasserarten (z. B. von Ammoniaksodaerzeugern und dgl.) gleichzeitig angenommen werden, daß diese Chlorcalciummengen über die 24 Stunden des Tages gleichmäßig verteilt zur Ableitung gebracht werden.

Die unter diesen Voraussetzungen anzustellende Berechnung ergibt das Folgende: 111,01 Teile Chlorcalcium (CaCl_2) entsprechen, wie bekannt, 56,09 Teilen Calciumoxyd (CaO); die 42 t entsprechen demnach also 21,22 t CaO , die in 24 Stunden zur Ableitung gebracht werden sollen.

Das sind in der Sekunde $\frac{21,220}{86400} = 0,2456 \text{ kg CaO} = \text{rd. } 245 \text{ g CaO}$, die, in 1 cbm des Vorflutwassers gelöst, diesem eine Zusatzhärte von 24,5 D. G. erteilen.

Bei der Gewinnung von 10 t = 100 dz Kaliumchlorat am Tage entstehen also Abwässer, die 1 cbm/sec des Vorflutwassers um 24,5 D. G. verhärtet; bei 1000 dz täglicher Chloraterzeugung wird 1 cbm/sec des Vorflutwassers also um 245 D. G. verhärtet.

Carnallitabwässer, Ammoniaksodaerzeugerabwässer und Chloratabwässer sind, praktisch gesprochen, gleichartig beschaffene Abwässer, so daß ein Vergleich dieser drei Abwasserarten hinsichtlich ihrer Härtebildner hier nicht unzweckmäßig erscheint. Eine Tagesverarbeitung oder eine Tageserzeugung von 1000 dz

1. Carnallit verhärtet 1 cbm/sec der Vorflut um 11,7 D. G.
2. calc. Soda „ 1 „ „ „ 61,4 „ „
3. Kaliumchlorat „ 1 „ „ „ 245 „ „

d. h. 10 t Kaliumchloratgewinnung sind also in der Abwasserfrage, nach ihren Härtebildnern beurteilt, einer Ammoniaksodaerzeugung von rd. 40 t und einer Carnallitverarbeitung von rd. 200 t (2000 dz) gleichzusetzen.

Die in den Chloratabwässern enthaltenen Chloride. Bei der Zuführung von Salzwässern zur Vorflut spielen bekanntlich nicht nur die Härtebildner, sondern auch die Chloride eine Rolle, die dabei aus praktischen Überlegungen heraus in ihrem Verhältnis zu den Härtebildnern zum Ausdruck gebracht werden. Bei den Chloratabwässern handelt es sich lediglich um Chlorcalcium. Das Verhältnis der Härte zum Chlor beträgt hier also auf 1 D. G. Härte rd. 13 mg/l Chlor. Bei einer Tageserzeugung von 10 t Chlorat, die 1 cbm/sec des Vorflutwassers

⁵⁾ a. a. O., S. 169.

⁶⁾ Jurisch gibt höhere Verluste (etwa von 12–13) an.

um 24,5 D. G. verhärten (s. oben) kommt also gleichzeitig eine Zusatzverchlörung von $24,5 \times 13 = \text{rd. } 320 \text{ mg}$ im Liter in Frage.

Der Vollständigkeit und des Vergleichs halber sei erwähnt, daß das Verhältnis der Härte (D. G.) zum Chlor (mg/l) beträgt: bei Ammoniak-sodafabrikabwässern⁷⁾ 1:rd. 21, bei den Endläugen der Carnallitfabriken⁸⁾ 1:rd. 13, ein Verhältnisswert, der bei gleichzeitiger Ableitung von Kieserit- und Schachtwässern auf 1:17, bis 1:20, ja sogar auf 1:30 und darüber ansteigen kann.

Die in den Chloratabwässern sonst noch sich findenden Abfallstoffe. Den letzten Mutterlaugen fehlen unter normalen Verhältnissen freies Chlor und auch Hypochlorite, Stoffe, die bei Betriebsstörungen in den Abwässern enthalten sein können. In den Abwässern finden sich ferner, je nachdem eine Tiefenkühlung stattfindet oder nicht, bald geringere, bald größere Mengen nicht auskristallisierbares Kaliumchlorat — bei 10 kg Fabrikationsverlust (s. oben) je 1 cbm Abfallauge bei einer Tageserzeugung von 10 t Chlorat und 140 cbm Abwässer sekundlich 16,2 g Calciumchlorat —, das in verschmutzten Vorflutern bald verschwindet, in reineren Vorflutern, in denen sich nicht Reduktions-, sondern Oxydationsvorgänge abspielen, aber erhalten bleibt und in diesem Fall in gesundheitlicher Beziehung der Berücksichtigung bedarf.

Bei der Darstellung des Chlorats entstehen weiter bald aus Sand, bald aus Ton oder kohlensaurem Kalk bestehende Schlämme, die im allgemeinen nicht in die Vorflut gelangen dürfen. Ihre Abscheidung hat in Absitzbehältern zu geschehen, die unter Umständen auch als Aufspeicherbehälter für die gleichmäßige Ableitung der Abwässer zur Vorflut dienen können.

Die Ableitung der Chloratabwässer zur Vorflut. Das in den Chloratabwässern enthaltene Chlorcalcium wird, einer Vorflut zugeführt, in dieser zwar verdünnt, bleibt aber im übrigen in ihr in praktisch unveränderter Weise erhalten. Für die Beseitigung der Chloratabwässer gelten deshalb im allgemeinen die gleichen Gesichtspunkte wie für die Ableitung von Salzwässern überhaupt, also für die der Kaliabwässer, der Ammoniak-sodafabrikabwässer und ähnlicher Abwässer, und gesundheitliche, fischereiliche, landwirtschaftliche und gewerbliche Fragen bedürfen dabei der Berücksichtigung. Da diese je nach dem besonderen Falle wechseln, erübrigt es sich, auf diese hier näher einzugehen. Die Forderung, die Abwässer über die 24 Stunden des Tages gleichmäßig verteilt⁹⁾ einer Vorflut zu überantworten, wird aber, sofern weitere Salz mengen in einem Vorfluter überhaupt noch Platz haben, in vielen Fällen der Praxis die Hauptvoraussetzung bleiben, um das Auftreten von Mißständen, die das öffentliche Wohl berühren, mit Sicherheit vermeiden zu können.

Zusammenfassung:

Hinsichtlich der Beseitigung der bei der Chloratdarstellung nach dem Liebigverfahren anfallenden Abwässer bleibt zum Schluß folgendes zusammenfassend noch auszuführen:

1. Die Chloratabwässer enthalten als Hauptbestandteil bis 300 kg Chlorcalcium im Kubikmeter und daneben¹⁰⁾ etwa 6–8–10 kg Kaliumchlorat; sie führen aus Sand, Ton, oder kohlensaurem Kalk bestehende Schlämme mit sich, sind aber unter normalen Verhältnissen frei von Hypochloriten und von freiem Chlor.

2. Die Menge der Abwässer ist eine verschiedenen große. Will man sicher gehen, so rechnet man am besten damit, daß bei einer Tageserzeugung von 10 t Kaliumchlorat 140 cbm Laugen mit 300 kg Chlorcalcium und 10 kg Kaliumchlorat im Kubikmeter anfallen.

3. Die Verarbeitung der Laugen auf Chlorcalcium ist nach Lage der Verhältnisse das beste. Ist dies im einzelnen Fall entweder gar nicht oder nur zum Teil möglich, müssen die Laugen also einem Vorfluter zugeführt werden, so ist hierbei die Beachtung der Gesichtspunkte notwendig, die bei der Beseitigung gleichartiger Abwässer, z. B. der Kaliabwässer und Ammoniak-sodafabrikabwässer Berücksichtigung zu finden haben.

4. Die der Vorflut überantworteten Abwässer müssen klar und neutral, ferner frei von freiem Chlor und Hypochloriten sein. Wenn keine besonderen Verhältnisse vorliegen, sind die täglich anfallenden Abwässer über die 24 Stunden gleichmäßig verteilt zur Ableitung zu bringen. In diesem Falle verhärten die bei einer Tageserzeugung von 10 t Kaliumchlorat anfallenden Abwässer 1 cbm/sec der Vorflut um 24,5 D. G. und bewirken eine Zusatzverchlörung von rund 320 mg und einen Kaliumchloratgehalt der Vorflut von 16,2 mg im Liter.

5. Kann an Stelle der Abwässer liefernden Chloratdarstellung jederzeit die ohne Abwasseranfall arbeitende Chlorkalkgewinnung oder die Darstellung von Salzsäure treten, so genügen zur Klärung und richtigen Ableitung der Abwässer zur Vorflut zumeist Absitz- oder Aufspeicherbehälter, die die doppelte Abwassermenge zu fassen vermögen und alsdann vorteilhaft zwei gleichgroße Abteilungen erhalten. Sonst sind die Aufspeicherräume größer zu bemessen nach den bei der Beseitigung von Kaliabwässern geltenden Grundsätzen.

⁷⁾ Diese enthalten neben Chlorcalcium noch Chlornatrium.

⁸⁾ In diesen Wässern findet sich als Härtebringer nicht Chlorcalcium sondern der Hauptsache nach Chlormagnesium; in den Kieserit- und Schachtwässern herrscht Chlornatrium vor.

⁹⁾ Die Ableitung der Salzwässer hat im einzelnen nach Weisung der zuständigen Flußüberwachungsstelle zu geschehen und ist im besonderen der Wasserführung des Vorfluters tunlichst anzupassen.

¹⁰⁾ Bei Anwendung einer Tiefenkühlung.

6. Die Chloratabwässer vermehren die Härte und den Chlorgehalt eines Vorflutwassers und führen diesem gewisse Chloratmengen zu. Ob dies zulässig ist oder nicht, bedarf einer Prüfung im einzelnen Fall, wobei unter Umständen gesundheitliche, landwirtschaftliche, fischereiliche und gewerbliche Fragen der Beachtung bedürfen.

[A. 164.]

Beitrag zur Bestimmung der Chloridhärte in Wässern.

Von H. BECKURTS, Braunschweig.

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule in Braunschweig.

Seitdem die Endlaugen der Chlorkaliumfabriken, die bekanntlich als Hauptbestandteil Chlormagnesium enthalten, in größeren Mengen in die Flüsse der Kaliegebiete abgelassen werden, macht sich das Bedürfnis geltend, außer der Gesamthärte und der Carbonathärte in Wässern auch diejenige Härte auf einfache Weise zu bestimmen, welche durch Chlormagnesium hervorgerufen wird.

Eine Methode zur Bestimmung des Chlormagnesiums in Wässern glaubte Pfeifer¹⁾ gefunden zu haben. Er dampfte das Wasser, dessen Gehalt an Chlorid er bestimmt hatte, nach der Neutralisation mittels Schwefelsäure ein, erhitzte den Rückstand auf 400–450° und titrierte das zurückgebliebene Chlorid. Pfeifer ging dabei von der Annahme aus, das unter diesen Umständen nur das Magnesiumchlorid, dieses aber vollständig, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zerlegt werde. Die in meinem Institute ausgeführten Arbeiten von Emde und Senst²⁾ zeigten jedoch, daß diese Voraussetzungen nicht zutreffen, was auch später von Boßhardt und Burawzow³⁾ bestätigt wurde. Außerdem wiesen Emde und Senst darauf hin, daß man aus dem Vorkommen eines Salzes in dem Trockenrückstand eines Wassers nicht ohne weiteres den Schluß ziehen dürfe, dieses Salz sei als solches in das Wasser gelangt oder in ihm vorhanden, weil es von der Art und der Konzentration der vorhandenen Salze abhängt, welche Salze sich beim Eindampfen ausscheiden.

H. Precht⁴⁾ empfahl dann zur Bestimmung des Magnesiums in Flußwässern eine in der Kaliindustrie schon früher gelegentlich benutzte Methode, die darauf beruht, daß der Trockenrückstand des Wassers mit 96%igem Alkohol ausgezogen, und in dem Rückstande des Auszuges das Magnesium bestimmt wird.

Auch für diese Methode gilt der oben erwähnte generelle Einwand von Emde und Senst. So wird, wie Precht selbst so gleich bekannt gab, z. B. ein gewisser Teil⁵⁾ des als Magnesiumsulfat in das Wasser gelangten Magnesiums als Chlormagnesium mit bestimmt, weil es sich beim Eindampfen mit dem stets vorhandenen Chlornatrium zu Magnesiumchlorid umsetzt. Zink und Holland⁶⁾ zeigten, daß auch Calciumchlorid, das z. B. von Sodafabriken aus in das Flußwasser gelangen kann, störend wirkt, da es sich mit Magnesiumbicarbonat und Magnesiumsulfat zu Magnesiumchlorid umsetzt. Zu dem gleichen Ergebnis bezüglich des Chlorcalciums kam Schenck⁷⁾, der die Prechtsche Methode an Hand phasentheoretischer Betrachtungen prüfte.

Ferner stellte Schenck fest, daß beim Behandeln eines Calciumbicarbonat, Chlormagnesium und Magnesiumsulfat enthaltenden Flußwassers nach Precht rund 10% des Magnesiumchlorids in Magnesiumcarbonat übergeführt oder vom Alkohol nicht gelöst werden. Schenck führte diese Erscheinung auf die Bildung eines Doppelsalzes von Calcium- und Magnesiumcarbonat zurück und findet weiter, daß kein Verlust eintritt, wenn dem einzudampfenden Wasser etwas Magnesiumcarbonat zugesetzt wird.

Bei Versuchen, welche im hiesigen Laboratorium durch Herrn Dipl.-Ing. Kurt Fricke ausgeführt wurden, konnte ein derartiger Einfluß von Calciumbicarbonat nicht festgestellt werden. Allerdings wurde nicht von so hohen Calciumbicarbonatkonzentrationen ausgegangen, wie Schenck sie versuchte (375 mg CaO als Ca (HCO₃)₂ im Liter), sondern das Wasser enthielt nur 108 mg CaO im Liter, was der Menge des Calciumbicarbonates in praktisch vorkommenden Flußwässern entspricht.

Wenn nun auch allen diesen Versuchen zufolge die Prechtsche Methode mit den angegebenen Einschränkungen gestattet, das in einem Flußwasser vorhandene Magnesiumchlorid als solches zu bestimmen, so hat sie doch den für die Praxis schwerwiegenden Nachteil, daß sie in einer Magnesiumbestimmung endigt. Die Bestimmung der Magnesia ist aber so umständlich, daß sie bei fortlaufenden Massenuntersuchungen, wie sie bei der Flußwasserkontrolle zu erledigen sind, zum mindesten äußerst unbequem ist.

Daher ist ein von Boßhardt und Burawzow⁸⁾ angegebenes Verfahren von besonderem Interesse, bei welchem der Trockenrückstand des Wassers mit einem Gemisch von gleichen Volumenteilen

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1909, 435.

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1909, 2038.

³⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1913.

⁴⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1913, wirtsch. Teil, S. 151.

⁵⁾ Nach Zink und Hollandt höchstens 15%.

⁶⁾ Kali 1913, 185.

⁷⁾ Gesundheitsingenieur.

⁸⁾ Ztschr. f. angew. Chem.