

Das Gewicht des in Form von CO_2 und $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ abgespaltenen Sauerstoffs war 8,9 g oder 2,2% der ursprünglichen Teermenge. Der nicht unbeträchtliche Unterschied in der Elementaranalyse hatte wohl seinen Grund darin, daß noch nicht ein Fünftel des Ausgangsproduktes im Destillat vorliegt. Bemerkenswert ist es jedenfalls, daß der Sauerstoffgehalt zugenommen hat. Der gleiche Gesichtspunkt ist auch für die Beurteilung des im folgenden wieder gegebenen Versuches maßgebend.

Bei der Destillation des Holztees im Vakuum wurde bei 12 mm Druck bis zu 220° gegangen; das Destillat wurde in gleicher Weise rektifiziert.

Von 338 g Ausgangsprodukt wurden 91 g Destillat = 27% erhalten.

Elementaranalyse
C = 75,52%
H = 8,61% spez. Gewicht bei 15° = 0,998
O = 16,87%
100%

Das Öl, das durch Destillation über Phosphorsäure unter Zuhilfenahme von Wasserdampf gewonnen wurde, weicht sowohl in seiner Menge, als auch in allen übrigen Daten weitgehend von den bisherigen Produkten ab.

Aus 394 g Holztee wurden nach nochmaliger Rektifikation in der oben geschilderten Weise 190 g = 45,5% Destillationsprodukt erhalten.

Elementaranalyse:
C = 84,35%
H = 10,51% spez. Gewicht bei 15° = 0,960
O = 5,14%
100%

Die bei der Destillation aufgefangene Gasmenge betrug
40 l, wovon CO_2 10,5% CO 21,3%
Verhältnis CO_2 zu CO 33,0% 67,0%

Dieses Verhältnis ist gegenüber dem bei der Destillation des Holztees unter gewöhnlichem Druck nahezu gleich geblieben; dagegen ist die Menge auf mehr als das Doppelte gestiegen. Der in Form von CO_2 und $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ abgespaltenen Sauerstoff beträgt hier 18,1 g oder 4,6 % des Gewichtes der ursprünglichen Substanz.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. S. Ruhemann und Herrn Prof. F. Frank an dieser Stelle unseren besten Dank auszusprechen für ihre wertvolle Unterstützung mit Rat und Tat.

[A. 112].

Braunkohlengas und seine Verwendung in der keramischen Industrie.

Von Dr. ALFRED FABER, Leipzig.

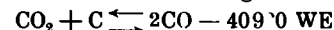
(Eingeg. 30./5. 23.)

Gasförmige Brennstoffe spielen in der neuzeitlichen Feuerungstechnik aus verschiedenen wirtschaftlichen und betriebstechnischen Gründen eine wichtige Rolle. In zahlreichen Großgewerben ist die Gasfeuerung bei technischen Öfen schon seit Jahren durchgeführt (Glasindustrie, Metallindustrie), andere Werke sind mit der Umstellung begriffen. Die großgewerbliche Verwendung der Gasheizung bietet wirtschaftlich, feuerungstechnisch und im Betrieb wesentliche Vorteile. Der wirtschaftliche Nutzen liegt in der möglichen Verwendung auch niederwertiger, heizwertarmer Brennstoffe, wie z. B. Braunkohle und den durch Ersparnis an Wärmeeinheiten eintretenden geldlichen Vorteilen. Die feuerungstechnische Überlegenheit der Gasfeuerung über die unmittelbare Kohlenfeuerung liegt in dem zur vollständigen Verbrennung der Gasflamme notwendigen geringeren Luftüberschuß (für Gas 1,1-facher, für Kohle 1,5–4-facher Luftüberschuß); in der leichten Regelung der Flammenlänge und Flammenzusammensetzung (oxydierend, reduzierend) durch geeignete Zweitluftzufuhr; in der möglichen Vorwärmung des Heizgases und der Zweitluft durch Abgashitze, was wesentliche Erhöhung der Verbrennungstemperaturen bedingt. Für den Betriebsleiter wichtig sind die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten der Heizgase im Betrieb, die aschenfreie Flamme (besonders für Zwecke, wo Ascheneinwirkung auf die zu erhitzenden Körper vermieden werden soll); ferner die zweckdienliche Zusammenfassung der Wärmequelle, des Gaserzeugers, an einem Ort, sein kleiner Raumbedarf, der Wegfall zahlreicher lohn- und zeitraubender Brennstoff- und Aschenbewegungen, die einfache Überwachung der einzelnen Feuerstellen wie der gesamten Wärmewirtschaft des Betriebes, saubere und gesündere Wartung der Öfen und einfachere Regulierung der Temperaturhöhe.

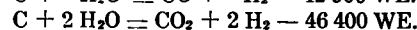
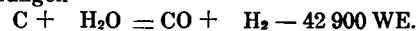
Vergasung und Entgasung sind grundsätzlich verschieden. Entgasung und Entwässerung eines feuchten Brennstoffes, wie z. B. Rohbraunkohle, bedürfen dauernd der äußeren Wärmezufuhr, ohne die diese Vorgänge zum Stillstand kommen. Dagegen liefert die Vergasung in der chemischen Umsetzung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure eine bedeutende Wärmemenge, die durch die sofort darauf folgende Reduktion dieser Kohlensäure zu Kohlenoxyd nur zum Teil verbraucht wird. Die Wärmetönung des Vergasungsvorganges ist deshalb stark positiv. Aus dem Unterschiede von Entgasung und Vergasung ist ohne weiteres ersichtlich, daß der Betrieb eines mit trockenem, aschenarmen Brennstoff (Koks) beschickten Gaserzeugers grundsätzlich verschieden sein wird, von der Vergasung einer feuchten, sehr aschereichen Kohle, weshalb auch die technischen Vergasungseinrichtungen auf die Verschiedenheit der Brennstoffarten Rücksicht nehmen müssen.

Die Gaserzeuger bestehen im wesentlichen aus einem geeignet weiten Schacht, der oben durch eine Kohlenaufgabevorrichtung verschlossen und mit Gasabzugsrohr versehen ist, und am unteren Ende durch einen der Brennstoffart angepaßten Rost begrenzt wird.

Die technische Gaserzeugung setzt aus betrieblichen, später angeführten Gründen zur Unterluft verschieden hohe Wasserdampfmenzen zu. Es liegt deshalb bei der Vergasung bituminöser Brennstoffe das gewonnene Heizgas als ein wechselndes zusammengesetztes Gemenge von Luft-, Wasser- und Destillationsgas vor. Die brennbaren Bestandteile dieses Gasgemenges bestehen aus Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_m und Teerdämpfen; an unverbrennlichen Gasen enthält es Stickstoff, Kohlendioxyd und Wasserdampf. Die wissenschaftliche Forschung hat die chemischen Umsetzungen der Luftgas- und Wassergaserzeugung einwandfrei geklärt. Wie aus der Gleichung



hervorgeht, ist neben der Berührungszeit der gebildeten Kohlensäure mit dem glühenden Koks für die Kohlenoxydbildung ausschlaggebend die Höhe der Temperatur in der Vergasungszone des Gaserzeugers. Die Abhängigkeit der Kohlenoxydbildung von der Berührungszeit des primär gebildeten Kohlendioxyds mit dem hocherhitzten Kohlenstoff ist dahin festgestellt worden, daß bei einer Umsetzungsdauer von 10 Sekunden bei 900° rund 3%, bei 100° 20%, bei 1100° 66%, bei 1200° 97%, bei 1300° 100% Kohlenoxyd gebildet werden. Die volumprozentige Zusammensetzung von Luftgas zeigt ähnliche Verhältnisse wie die obenangeführten, wenn auch der Stickstoffballast wesentlich zu Verlusten an fühlbarer Wärme beiträgt. Aus den Wassergasgleichungen



ist ersichtlich, daß zur Wassergasgewinnung wesentliche endotherme Arbeit geleistet werden muß. Die Wasserdampfzersezung beginnt bei 250° und ist unter vollständiger Umsetzung in 50% Wasserstoff und 50% Kohlenoxyd bei 900° beendet. Mit steigendem Dampfdruck fällt bei gleichbleibender Temperatur der Gehalt an brennbaren Bestandteilen im Wassergas. Die für den Betrieb wichtige Beantwortung der Frage, wie hohe Temperatur zur völligen Zersetzung des mit der Unterluft zugeführten Wasserdampf nötig ist, ist dahin zu geben, daß bei 1–4 Atm. Dampfdruck 900–1000°, bei 10 Atm. 1300° in der Brennzonen des Gaserzeugers notwendig sind. Die Methanbildung im Gas bleibt während der Gasungszeit etwa gleich stark; das Methan wird nicht nur aus dem Destillationsgas, sondern aus chemischen Umsetzungen im Gaserzeugerschacht gebildet. Ein beachtenswerter Vergleich der Brennstoffausnutzung im Luft- und Wassergasverfahren ergibt, daß trotzdem der Brennwert des Wassergases mehr als doppelt so hoch wie der des Luftgases ist, doch kein bedeutender Wärmegewinn absolut auftritt, da zu Erzeugungen des heizkräftigeren Wassergases auch größere Wärmemengen aufgewendet werden müssen.

Diese wissenschaftlich festgestellten Vorgänge geben für die betriebstechnische Durchführung der Gaserzeugung, auch niederwertiger Brennstoffe, die maßgeblichen Fingerzeige. Der ungünstige Einfluß unzersetzten Wasserdampfes auf die Flammentemperatur liegt darin, daß Wasserdampf infolge seiner hohen spezifischen Wärme, größere Wärmemengen bindet als trockene Abgase und deshalb bedeutendere Wärme- und Essenverluste verursacht. Bei hoher Brennstofffeuchtigkeit führt das Gas kälter abziehende größere Mengen Wasserdampfes mit sich, wodurch die Heizgase verdünnt werden und in der Raumeinheit entsprechend weniger Wärmeeinheiten stecken. Deshalb muß in jedem einzelnen Fall die Brennstofffeuchtigkeit berücksichtigt werden, andererseits darf kein unersetzter Wasserdampf aus der Unterluft durch den Gaserzeuger treten. Als üblicher Feuchtigkeitsgehalt von trockenem Brikettgas gelten 75–100 g/cbm, für Rohkohlegas 180–200 g/cbm. Zur Verminderung der Gasfeuchtigkeit kann

der Betriebsleiter durch gleichmäßige Beschickung, dauernde Kontrolle der Unterwindsättigung und gelegentliche Taupunktproben beitragen. Je höher der Bitumengehalt eines Brennstoffes, desto größer ist der zu seiner Entgasung notwendige Wärmeverbrauch. Allerdings wirken die Teerbestandteile heizwertsteigernd, zugleich aber bildet sich mehr Kohlensäure; eine Beurteilung des Gasheizwertes nach der Gasfärbung ist irreführend. Eine der wichtigsten Betriebsfragen ist die geeignete Aschenausstragung und die Kenntnis des Aschenschmelzpunktes. Durch Zusammenbacken oder teilweises Schmelzen der Asche treten örtliche Schlackenbildungen im Gaserzeugerschacht auf, die betriebsstörend auf den reibungslosen Gang wirken. Der Gefahr der Verschlackung kann durch geeignete abkühlend wirkende Wasserdampfführung begegnet werden. Die Achsenaustragung geschieht für Braunkohle am störungslosesten mit dem Drehtrost. Für keramische Betriebe von Wichtigkeit ist eine möglichst vollständige Flugstaubabscheidung durch geeignete Vorrichtungen, die entweder auf der Beschleunigungsverminderung des staubführenden Gases oder auf seiner Berieselung mit Wasser beruhen.

Aus vorgenannten Ausführungen ergeben sich folgende Regeln für den Gaserzeugerbetrieb zwecks Herstellung eines möglichst heizkräftigen Gases von gleichmäßiger Zusammensetzung:

1. Kleinste Brennstoffaufgaben bei gleichbleibender Schütthöhe.
2. Kleine Windpressung und beste Windverteilung flächenartig unter den Rost.
3. Sparsamster Wasserdampfzusatz zur Unterluft, so daß zugeführte Wasserdampfmenngen gerade noch zersetzt werden.
4. Aufrechterhaltung einer gleichmäßig hohen Aschenschicht bei regelmäßiger Entaschung über den ganzen Gaserzeugerquerschnitt.
5. Gute Entstaubung durch Schaffung großräumiger Staubkammern.
6. Möglichst dauernde Nachprüfung des Kohlensäuregehaltes durch Selbstschreiber.

Die allgemeinen Vorteile der Gasfeuerung lassen Braunkohlengas als geeigneten Heizstoff für die feinkeramischen Öfen scheinen. Besonders deshalb, da für die der Braunkohle ortsgünstig gelegenen Werke in der Braunkohlenvergasung die Möglichkeit gegeben ist, sich von der Unsicherheit der Belieferung und den großen Kosten des Steinkohlenbezugs unabhängig zu machen, so daß das keramische Großgewerbe seinen gegebenen Wärmebedarf mit einem zwar heizwertärmeren, aber im Wärmepreis der Steinkohle weit überlegenen Brennstoff zu decken vermag. Dieser leitende Gedanke führte vor etwa 12 Jahren zu den ersten Versuchen der Gasfeuerung in feinkeramischen Rundöfen, die auf Veranlassung des Mitteldeutschen Braunkohlen-Syndikates durch Herrn Direktor St a m p e in der Porzellanfabrik Weiden ausgeführt wurden. Diese über 60 Brände umfassenden Versuche ergaben vielversprechende Brandergebnisse und erwiesen die technische Brauchbarkeit des Porzellanbrandes. Für erfolgreiche Durchführung des Gasbrandes ist die technische Durchbildung des Gaserzeugers und der Feuerungsanlage der Öfen maßgebend. Der Betrieb eines gasbefeuerter Ofens lehnt sich an die Brandführung unmittelbarer Befuerung an. Die eigentliche Brandführung wird in vier Brandabschnitten vorgenommen: 1. Vorfeuer 8–10 Stunden, oxydierend 900–950°; 2. Vorfeuer 4–5 Stunden, bis 1000°; 3. Reduktionsfeuer 5–6 Stunden, 1250–1280° mit 3–5% Kohlenoxydgehalt; 4. Scharfbrand neutral 3–4 Stunden, 1350–1400°. Schon vorhandene Öfen können durch Anbringung einer rings um den Ofen laufenden Gasleitung und ohne umständliche Abänderung der Feuer Räume umgebaut werden. Bei Neubauten wird die Hauptgaszuführung zweckmäßig unter die Mitte der Ofenzone gelegt; durch erprobten Einbau von Luftvorwärmern kann die Abgaswärme zur Erhitzung der den Brennern zugeführten Zweitluft verwendet werden. Bei den St a m p e'schen Versuchen wurde außerdem eine wesentliche Brennstoffersparnis bei der Gasfeuerung festgestellt, jedoch liegen die ausschlaggebenden Vorteile gasbeheizter feinkeramischer Öfen in einfacher und sicherer Betriebsweise, in der genaueren und zuverlässigeren Einstellung der Flamme, in ihrer Rauch- und Staubfreiheit, die die Gefahr von Verschmächungen des Einsatzgutes vermeidet. Die Brenngaszusammensetzung kann nicht nur durch geeignete Bemessung der Luftzufuhr zu den Gasbrennern verändert werden, sondern auch durch Mehr- oder Minderzufuhr von Gebläseluft und Wasserdampf zum Gaserzeuger selbst in weiten Grenzen nach Wunsch eingestellt werden. Zusammenfassend kann trotz neuerdings laut gewordener absprechender Urteile über den Gasbrand in Porzellanrundöfen festgestellt werden, daß nach mehr als 10jährigen Erfahrungen in zahlreichen Werken für Feinkeramik der Gasbrand sich technisch bewährt hat. Die mögliche Verwendung ortsbilliger heizwertärmerer Brennstoffe machen den Porzellanbrand unabhängig von der schwer zu beschaffenden,

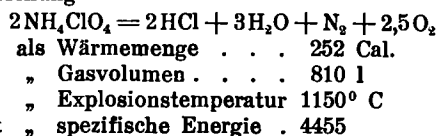
außerdeutschen Einflüssen unterworfenen Steinkohle. Die noch junge Technik gasbefeuerter Porzellanöfen wird in raschem Fortschritt die allgemeine Einführung der Gasbefeuerung in feinkeramischen Großgewerben beschleunigen. Ihre möglichst baldige Einführung ist bei der heutigen drückenden wirtschaftlichen Notlage nicht nur ein Gebot der Sparsamkeit für den einzelnen, sondern für die gesamte deutsche Volkswirtschaft. [A. 129.]

Über die Bewertung der Sprengstoffe nach ihrer maximalen Arbeitsleistung.

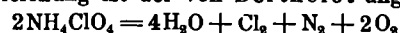
Von H. KAST, Berlin.

(Eingeg. 19./3. 1923.)

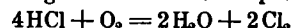
In meiner unter obengenanntem Titel in Heft 11 dieser Zeitschrift, S. 72 u. ff., erschienenen Abhandlung ist mir leider ein Irrtum unterlaufen, den ich hier berichtigen möchte. Bei der Beurteilung des Gasgleichgewichts in den Explosionsschwaden des Ammonperchlorats ist dort gesagt worden, daß diejenige Reaktion, die unter Chlorbildung verlaufe, die wahrscheinlichere sei, da nach dem Deaconprozeß über 1700° (abs.) keine Salzsäure auftreten könnte. In Wirklichkeit ist das Umgekehrte der Fall, da die Chlorbildung durch niedrige, nicht durch hohe Temperatur begünstigt wird¹⁾. Der Fehler ist dadurch entstanden, daß bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante die rechte Seite der Gleichung mit der linken verwechselt wurde. Es muß daher Zeile 3 bis 31 der ersten Spalte auf S. 14 durch folgenden Abschnitt ersetzt werden:



erhält. Diese Gleichung ist der von Berthelot angegebenen:



vorzuziehen, da nicht nur die Zusammensetzung der Gase nach der Explosion, sondern auch die Berechnung des Gasgleichgewichts für die Chlorwasserstoffbildung sprechen. Beide Gleichungen sind nämlich durch das Gasgleichgewicht des Deaconprozesses



miteinander verbunden, und es müßten daher sämtliche dieser 4 Stoffe in den Explosionsgasen vorhanden sein. Man findet aber bei der Analyse der Gase nur Spuren von Chlor und ferner bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante

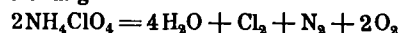
$$k = \frac{p^2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p^2_{\text{Cl}_2}}{p^4_{\text{HCl}} \cdot p_{\text{O}_2}},$$

daß diese bei der mutmaßlichen Explosionstemperatur des Ammonperchlorats von 1700° (abs.) kleiner als 1 ist, da sie nach der von Vogel von Falkenstein²⁾ auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems aufgestellten Formel:

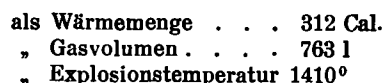
$$\log k = \frac{5750}{T} - 2,136 \log T - 0,000857 T + 0,683 \cdot 10^{-7} T^2 + 0,296$$

schon bei 873° (abs.) durch 1 geht und die rechte Seite der Gleichung bei weiter steigender Temperatur allmählich verschwindet. Immerhin müßte die Reaktion bei der Abkühlung nach der umgekehrten Richtung, d. h. von links nach rechts, im Sinne der Chlorbildung, verlaufen und somit Chlor in merklicher Menge auftreten, zumal der Druck, der auch nach der Abkühlung den Atmosphärendruck beträchtlich übersteigt, in gleichem Sinne wirkt, und das Gleichgewicht erst bei etwa 400° einfriert. Allerdings wird die Chlormenge dadurch vermindert, daß der Partialdruck des überschüssigen Wasserdampfes mit seiner 2. Potenz, der Partialdruck des überschüssigen Sauerstoffs nur mit der 1. Potenz sich geltend macht.

Nach der Gleichung



würde man



erhalten, woraus sich für die spezifische Energie ein Wert von 4860 errechnet, der von dem Wert bei der Chlorwasserstoffbildung (4455) nicht allzusehr abweicht. Auf jeden Fall sind die Werte der spezi-

¹⁾ Vgl. Haber, „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“, S. 168; München und Berlin 1905, Pollitzer, „Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem“, S. 96, Stuttgart 1912.

²⁾ Ztschr. f. physik. Chem. 59, 313 [1907].