

3. Wahl der Beheizung (direkt oder indirekt, Dampf oder Abgase, Frischdampf, Anzapfdampf oder Abdampf),
4. Ausführung der Anlage (viel Zwischentransporte oder Beförderung durch eigenes Materialgewicht).

Immerhin sind bei Betrachtung der Anlagekosten auch der Nutzwert und die Vorteile der getrockneten Nußkohle insofern zu berücksichtigen, als sie einerseits ganz außerordentliche Frachtersparnis, Transport- und Verladekostenverminderung in sich schließt, wenn etwa 30 % mehr Kohlensubstanz oder 30 % weniger nutzloser Wasserballast verladen zu werden braucht. Andererseits wird bei Gasgeneratoren unter Verwendung getrockneter Knorpel die Leistungsfähigkeit um ein Er-

Werke lohnen, einmal auf Grund der tatsächlich jeweils vorliegenden Verhältnisse den Kohlenaufwand und die mit seiner Hilfe erzielten Ersparnisse und wirtschaftlichen Vorteile sich zahlenmäßig vor Augen zu führen.

Vollkommen unwirtschaftlich oder vom volkswirtschaftlichen Standpunkte aus vollkommen unverantwortlich ist es, wie ich dies auch an andern Stellen bereits mehrfach betont habe, wenn in unserer heutigen, zu größter Sparsamkeit mit dem Nationaleigentum zwingenden Zeit beste hochwertige Schmelzkohle einfach als Kesselkohle, z. B. für Zuckerfabriken verwendet wird, oder gute stückige Rohkohle gemahlen und getrocknet wird, um dann als Staubfeuerungsmittel benutzt zu werden. In dem ersten Falle wird unser Volk um die kostbaren Destillationsprodukte, Urteere und anderes aus der Schmelzkohle betrogen, während im zweiten Beispiel Staubkohle für Feuerungszwecke in genügender Masse bei rationeller Erfassung aller Abfall- oder als Nebenprodukt in Brikettfabriken fallenden Staubmengen zur Verfügung stehen dürfte. Immerhin kann nach den in letzter Zeit bereits vereinzelt auftretenden großzügigen Bestrebungen mit Recht der Hoffnung Raum gegeben werden, daß eine volkswirtschaftliche — wenn auch nur geringe — Rücksichtnahme auch in der Braunkohlenindustrie mehr als bisher geübt werden wird, und volkswirtschaftliches Denken auch bei dem Entwurf von Neuanlagen mehr als bisher ein maßgebendes Wort bei der Gestaltung des Werksplanes und seines Arbeitsstammbaums mitsprechen möge.

[A. 25.]

Ein neues Calorimeter für Heizwertbestimmungen.

Von H. v. WARTENBERG und W. HUSEN.

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule
Danzig.

(Eingeg. 20./10. 1924.)

1. Die Apparatur zur Bestimmung des Heizwertes mit Hilfe des Berthelotschen Prinzips der Verbrennung unter Sauerstoffdruck von etwa 20 Atm. ist auch in der einfachsten Ausführung so teuer und umständlich, daß darin ein Hindernis liegt, die so dringend erwünschten regelmäßigen Heizwertbestimmungen überall durchzuführen. Außerdem erfordert jede Bestimmung mit den Rechnungen etwa 1 Stunde. Überlegt man nun, daß derartige Heizwertbestimmungen meist überflüssig genau gemacht werden, während bei dem höchst unbequemen stückigen Material in den allermeisten Fällen die Probe kaum auf 1% der idealen Durchschnittsprobe entspricht, so dürfte es vielleicht zweckmäßig sein, eine vereinfachte transportable und billige Einrichtung zu verwenden, selbst wenn die damit erreichte Genauigkeit nur etwa $\frac{1}{2}$ —1% beträgt.

Es liegen schon vereinfachte Verbrennungsmethoden wie die von Fischer und Paar vor, welche aber mit empirischen Korrekturen arbeiten. Paar¹⁾ verbrennt mit Natriumperoxyd, wobei die Verbrennungsprodukte Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd geben unter Wärmeentwicklung, so daß die Gesamtwärmeentwicklung nicht bloß von der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, sondern auch noch von dieser zweiten Verbindungswärme abhängt, die mit dem Verhältnis des Kohlenstoffes zum Wasserstoff in verschiedenen Kohlenarten variiert. Mannigfaltige Versuche unter Zumischung von sauerstoffhaltigen Salzen, die aber

¹⁾ Paar, Z. ang. Ch. 14, 784; 16, 911; 18, 1249.

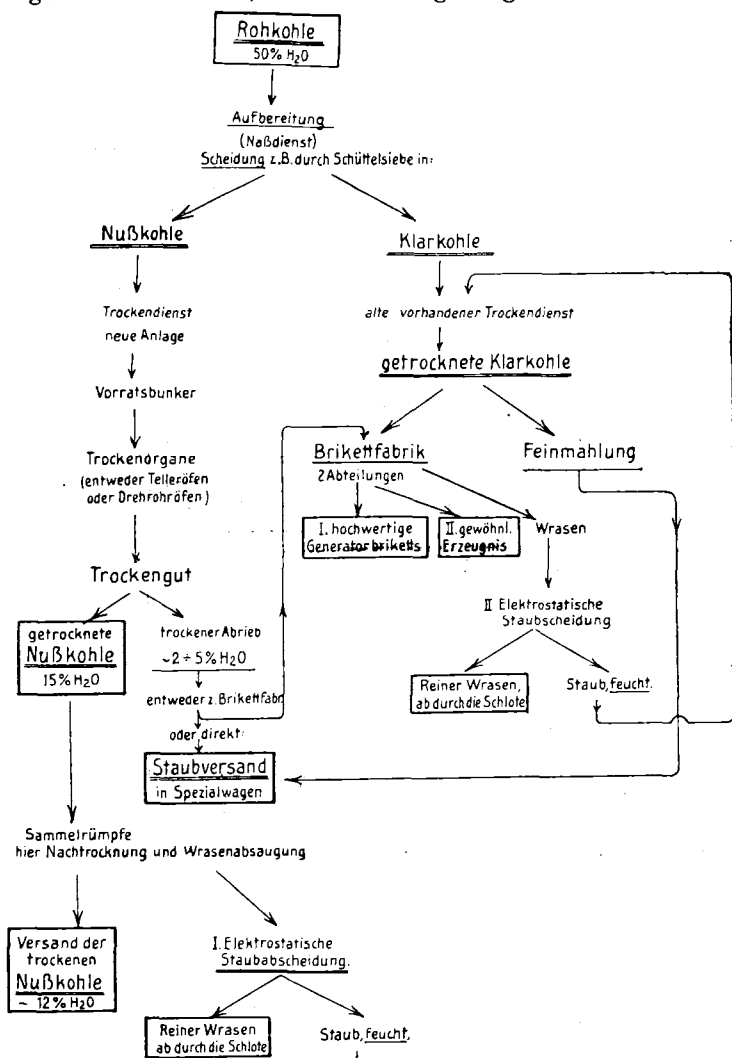


Fig. 4.

hebliches gesteigert, da bei gleichem Durchsatzgewicht, bei gleichem Aufwand an Transportlöhnen und Unkosten, ein wasserdampffärmeres, also hochwertigeres Gas mit größerem Heizwert erzeugt wird. Angesichts des höheren Heizwertes ist naturgemäß der Gasbedarf an den Verbrauchsstellen bei gleicher Leistung ein niedrigerer, so daß besonders bei Generatoranlagen mit einer an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit stehenden Belastung durch Beschickung mit getrockneten Knörpeln mitunter noch auf lange Zeit hinaus die Leistungsfähigkeit entsprechend den Betriebsbedürfnissen vergrößert und somit ein Erweiterungsbau vermieden werden kann.

Leider ist es, wie bereits gesagt, an dieser Stelle nicht möglich, genauere Zahlenwerte über derartige Ersparnisse zu geben. Jedoch dürfte es sich auf jeden Fall für größere

nicht mit den Verbrennungsprodukten reagierten und vollständig bei den Verbrennungen zerfielen, führten eigentlich nur bei Verwendung von überchlorsaurem Kali zu einem einigermaßen brauchbaren Resultat, wenn durch Beimischung von Magnesia die Verbrennung gemildert wurde. Aber auch hier traten bei bituminösen Kohlen Teerprodukte unverbrannt aus.

2. Es blieb deshalb nichts anderes übrig, als nach Berthelot unter Sauerstoffdruck zu arbeiten. An Stelle des umständlichen Calorimeters mit Rührwerk und Thermometer wurde aber das Prinzip des Calorimeters von Favre und Silbermann benutzt, d. h. die Ausdehnung der Calorimeterflüssigkeit selbst in einer Capillare gemessen²⁾. Die Probe wird in ein leicht zusammensetzbares, dicht schließendes, dünnwandiges Stahlrohr von etwa 100 ccm gebracht, welches mit einem Kupferrohr mit Abzweigung für ein Manometer an das Hauptventil einer kleinen Sauerstoffbombe (2 Liter Inhalt reicht für 100 Messungen aus) angeschlossen wird. Das Stahlrohr ist von einem mit Toluol gefüllten Glasmantel umgeben, welcher die gradierte Capillare trägt. (In der Figur abgeschraubt daneben gestellt.) Der Sauerstoff wird

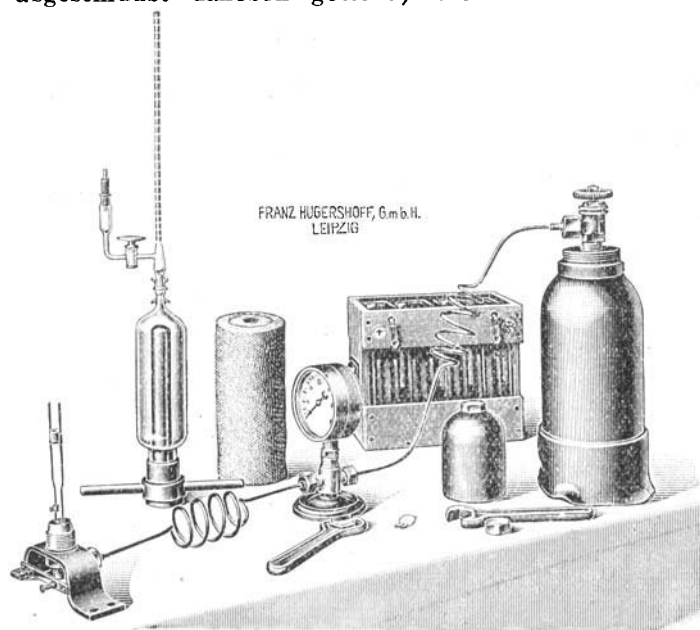


Fig. 1.

durch vorsichtiges Öffnen des Bombenventils eingepreßt. Wie die Fig. 1 in $\frac{1}{10}$ nat. Größe zeigt, ist in einen auf den Tisch aufschraubbaren Träger ein Stahlstück mit konischem Kopf eingelassen, in welches in der Mitte die den Sauerstoff zuführende Kupfercapillare mündet. Das Stück trägt auf zwei Messingdrähten, von denen der eine isoliert ist, den Tiegel für die Kohle in etwa der halben Höhe der „Bombe“. Die Höhenlage ist für das Resultat ziemlich gleichgültig, wie besondere Versuche ergaben, nur darf sie nicht im unteren Viertel sein, da sonst die Möglichkeit besteht, daß Wärme nach unten abfließt. Der Tiegel besteht der Haltbarkeit halber aus einem Stück Nickel mit schwach konischer Eindrehung, welche vor jedem Versuch mit einem Kaolinbrei ausgeschmiert wird, und hält so beliebig lange. Er steht auf einem kleinen an einem Messingdraht verschiebbaren Blechtischen. Die Drähte haben Löcher, durch welche der

elektrisch erhitze (2 Akkumulatoren oder 2 Tauchelemente mit 4×7 cm Zinkplatte ausreichend) eiserne Zünddraht (0,1 mm) gesteckt wird. Durch diese Anordnung wird erreicht, daß die nach oben schlagende Flamme nicht die Zuleitungen zerstört wie in den üblichen Bomben, wo sie von oben einmünden. Auf das Stahlstück kann ein Stahlring mit eingedrehtem Konus (von etwas steilerem Kegel als das Fußstück) durch zwei Handhaben mit der Hand ohne Schlüssel so stark angepreßt werden, daß die Dichtung dauernd gegen 30 Atm. schließt. Die Dichtungsflächen sind vor jedem Versuch sauber abzureiben und leicht einzufetten. In den Stahlring ist ein nicht rostendes Stahlrohr von 25 mm Weite und 1,25 mm Wandstärke eingelötet, das den eigentlichen Verbrennungsraum darstellt. Über das Stahlrohr ist ein Glasmantel gekittet mittels mit Aceton aufgeweichtem Celluloid, ein gegen Toluol vollkommen beständiger Kitt. Der Glasmantel trägt oben die in $\frac{2}{100}$ ccm geteilte, 25 cm lange Glaskapillare mit einem Seitenbehälter mit Hahn. Der Zwischenraum zwischen Stahlrohr und Glasmantel wird mit Toluol gefüllt und vor jedem Versuch durch Öffnen des Hahnes der Nullpunkt eingestellt. Zum Wärmeschutz ist der Glasmantel mit einem Filzmantel umgeben. (In der Figur im Hintergrund aufgestellt.) Der Glasmantel ist an seinem oberen Ende, wo die Hauptmenge der Wärme einströmt, erweitert, um die Temperatursteigerung durch Verteilung auf ein größeres Flüssigkeitsvolumen und damit die Korrektur wegen der Abkühlung durch die Außentemperatur kleiner zu machen.

3. Der Wärmeaustausch erfolgt, wie besondere Versuche zeigten, wesentlich durch das Stahlrohr. Ein wesentlicher Verlust an Wärme durch Abfließen in den Verschlusskopf ist aber nicht zu befürchten. Der Austausch bei einer Verbrennung ist in 5 Minuten beendet, so daß die Gangkorrektur praktisch in einfacher Weise erfolgen kann. Man trägt auf Millimeterpapier die Ausschläge der Ordinate (1 Teilstrich = 2 mm) und als Abzisse die Zeiten (1 min = 10 mm) auf. Hat man den Kopf mit Glasmantel vor der Beobachtung ohne Schutzmantel einige Minuten in einen kühlen Raum gestellt, so beträgt der positive Anfangsgang kaum mehr als 1 mm/min, der negative Endgang etwa 2 mm/min. Man verlängert den geradlinigen Endgang (Fig. 2) bis zur Hälfte der Zeit³⁾, die seit Beginn der Verbrennung verflossen ist, und liest die dieser Zeit entsprechenden Temperaturordinate ab. Die Differenz gegen die Anfangsordinate gibt den „Ausschlag“. Wenn man diesen in cal/min eicht durch wiederholte Verbrennung von reiner Benzoesäure (1 g 6324 cal), so kann man die entwickelten Calorien berechnen. Bei den angegebenen Dimensionen beträgt der Ausschlag etwa 75 Teilstriche für etwa 0,1 g Heizstoff, so daß die Zeichnung $\frac{1}{2}$ % ablesen läßt. Läßt man den komprimierten Sauerstoff zuströmen (vorsichtig in etwa 1 Minute, um Verstäuben der Substanz zu vermeiden), so beobachtet man ein Ansteigen des Toluols in der Meßcapillare, das etwa zur Hälfte durch die Ausdehnung des Stahlrohres, zur Hälfte durch die adiabatische Erwärmung des Gases bedingt ist, wie besondere Versuche ergaben. Man kann daher erst nach 2 Minuten mit dem Beobachten des Anfangsganges beginnen.

4. Bedenken kann noch die geringe Substanzmenge erregen, nämlich, daß so kleine Mengen gegenüber den sonst üblichen etwa 1 g nicht dem richtigen Durchschnitt

²⁾ Dies wird neuerdings auch verwandt bei einem sehr elegant konstruierten Calorimeter zur Bestimmung des Heizwertes von Gasen nach Donner. Gas- u. Wasserfach. 64, 83 [1921], vertrieben von Union Apparatebau Gesellschaft, Karlsruhe.

³⁾ Den Anfangspunkt bildet der Moment, wo die Kurve plötzlich ansteigt, den Endpunkt der Moment, wo die geradlinige Extrapolation die Kurve verläßt. Diese sehr angenähert richtige Methode stammt von W. A. Roth. Vgl. z. B. dessen Physikal. Chem. Übungen (Leipzig 1921), S. 69.

der Probe entsprechen. Das ist aber unbegründet. Bei ordentlicher Probeentnahme werden üblicherweise von der nach der letzten Durchmischung der fein geklopften Substanz entstandenen Probe Mengen von 10 g vollständig fein gepulvert und gebeutelt. Es macht dann natürlich bei der großen Feinheit des Pulvers nichts aus, ob man von dieser Probe 1 g oder $\frac{1}{10}$ g entnimmt. Zum Überfluß wurden vergleichend sämtliche Arten von Heizstoffen in üblicher Weise in der Berthelotschen Bombe und dem neuen Calorimeter gemessen, wobei sich keine Unterschiede ergaben zwischen den mit 1 g Substanz gemachten und den in der neuen Bombe mit 0,10 g. Das rasche Abwägen solcher kleinen Mengen gestattet am einfachsten eine Torsionswaage 0–500 mg von Hartmann & Braun,

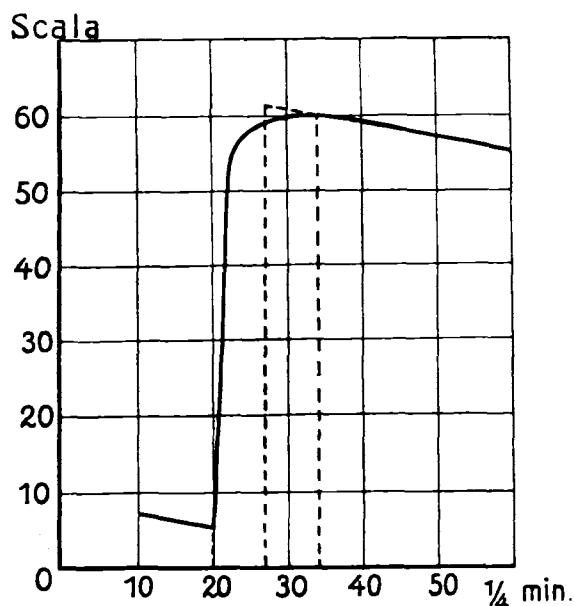


Fig. 2.

Frankfurt a. M.-West. Die explosionsartig verbrennende Stein- und Holzkohle und Torf müssen besonders gut gepulvert, womöglich gebeutelt sein, um rußfreie Verbrennung zu erzielen.

5. Im folgenden sei der Verlauf einer Verbrennung beschrieben und zum Schluß eine Tabelle über die oberen Heizwerte einiger Kohlenproben gegeben, die einmal mit der Berthelotschen Bombe und weiter mit der neuen Bombe gemessen wurden.

Es wurden dazu etwa 0,05–0,1 g der feingepulverten bei 120° getrockneten Kohle auf einem dünnen Aluminiumblech abgewogen, in den frisch ausgeschmierten und trockenen Tiegel geschüttet, der Eisendraht eingezogen, der Kopf der Bombe aufgeschraubt und in etwa 1 Minute Sauerstoff bis zu etwa 25 Atm. zugelassen und der Schutzmantel umgelegt. Nun wurde 5 Minuten zum Ausgleich der Kompressionswärme gewartet und inzwischen die Pulverunterlage zurückgewogen. Dann wurde während

1–2 Minuten alle Viertelminute die Capillare abgelesen und der „Gang“ auf seine Gleichförmigkeit hin beobachtet. Dann folgte die Zündung und die Beobachtung des Anstieges und nach 5 Minuten die des Endganges. Der Schutzmantel wurde dann abgenommen, der Kopf abgeschraubt, ausgewischt und in ein kühleres Zimmer zur Abkühlung getragen, um eine neue Verbrennung vorzubereiten.

6. Wie die Tabelle der Heizwerte, umgerechnet für 1 g in cal, zeigt, weichen die Resultate nicht mehr voneinander ab als bei der Berthelotschen Bombe, bei der die Versuche etwa 4 mal soviel Zeit beanspruchen. Die Differenz der Mittelwerte der beiden Calorimeter ist stets unter 1 %. Die Eichung erfolgte hier mit Acheson-graphit.

Substanz	Oberer Heizwert im Berthelotschen Calorimeter		Oberer Heizwert im neuen Calorimeter		Differenz in % Berthelot neu
	Einzelwert	Mittelwert	Einzelwert	Mittelwert	
Graphit	7844	7825	Eichung		
	7803				
	7825				
	7835				
Holzkohle	6301	6282	6230	6253	0,5
	6273		6276		
Steinkohle I	7325	7308	7327	7295	0,2
	7291		7266		
Steinkohle II	7290	7290	7300	7266	0,3
			7223		
Torf	4812	4795	4817	4830	— 0,7
	4777		4843		
Braunkohle	3031	3022	3015	3040	— 0,6
	3010		3065		
Koks	6201	6234	6231	6251	— 0,3
	6267		6270		

Das Calorimeter gestattet nur die Bestimmung des oberen Heizwertes, mit dem man sich bekanntlich bei der Berthelotschen Bombe auch meist begnügt bei der Umständlichkeit der Austreibung des Wassers, wozu die Bombe erwärmt werden muß, was der Isolation des einen Zuleitungsdrahtes schadet. Wegen der für technische Zwecke genügenden approximativen Umrechnung auf die unteren Heizwerte auch ohne Vorliegen einer Elementaranalyse sei auf die Handbücher, z. B. Lunge-Berl oder Hempel, Gasanalytische Methoden, verwiesen.

Das Calorimeter ist von der Firma F. Hegershoff, Leipzig, Carolinenstraße, zu beziehen.

Zusammenfassung.

Es wird eine einfache und billige calorimetrische Bombe beschrieben, mit welcher der obere Heizwert von Kohlen rasch auf mindestens 1% genau bestimmt werden kann. Sie beruht auf dem Favre-Silbermannschen Prinzip, die bei der Verbrennung mit komprimiertem Sauerstoff entwickelte Wärme durch Beobachtung der Ausdehnung eines den Verbrennungsraum umgebenden Toluolmantels zu messen.

[A. 240.]

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

1. Wärme- und Kraftwirtschaft.

1. Kohle, Torf, Holz.

Wilhelm Pfandhöfer, Barop (Westf.). Vorrichtung zum Prüfen der Grubenluft auf entzündbare Beimengungen und zur Verhütung von Schlagwetter- und Kohlenstaubexplosionen, wobei das in einem Zylinder angesaugte Gasgemisch verdichtet und durch eine Zündvorrichtung zur Explosion gebracht wird und mittels geeigneter Vorrichtungen Signale in Tätigkeit gesetzt

werden, 1. dad. gek., daß in dem oberen Teil der Explosionskammer eine Anzahl von Ventilen oder Schiebern mit verschiedenen großem Durchgangsquerschnitt und verschieden starker Federbelastung angeordnet ist, die je nach Stärke des Explosionsdruckes einzeln oder gleichzeitig vorgetrieben werden und dadurch Signale auslösen, sowie auch Berieselungs- und Gesteinsstaublöschvorrichtungen in Tätigkeit setzen. — 2. dad. gek., daß der Auspuffraum der Explosionskammer mit einer Gesteinsstaubschicht angefüllt ist. — Die genannten Ventile stehen