

geradezu erschreckend sind. Um Ihnen in dieser Beziehung ein zum Glück freilich seltenes Ergebniss aus meiner Praxis anzuführen, hat sich bei der nach obiger Methode erfolgten Berechnung das Schwefelausbringen auf einem Kiesofenbetriebe auf nur 48 pCt. der Schwefelmenge gestellt, welche mit den Schwefelkiesen aufgegeben war. Mithin sind in diesem Fall 57 pCt. des Gesamtschwefels, infolge mangelhafter Röstung, theils in den Rückständen verblieben, theils als unabsorbirte schweflige Säure entwichen, theils auch gleich zu Schwefelsäure — SO_2 — oxydirt. Um die bei Kiesofenbetrieb stets in sehr bedenklichem Grad eintretende Bildung von Schwefelsäure in den Gasen auf einfache und sichere Weise festzustellen, habe ich ein Verfahren ausgearbeitet, welches sich im Prinzip der früher beschriebenen Untersuchung der Laugen anschliesst. Der Gehalt der Ofengase an schwefliger Säure wird, wie Ihnen wohl bekannt, nach der „Reich“-schen Methode bestimmt, indem man die Menge der Ofengase misst, welche eine bekannte Menge Jodlösung entfärbt. Bei diesem Prozess findet sich in der entfärbten Probenflüssigkeit, gerade wie bei der Titrirung der Sulfitlauge, einerseits Jodwasserstoffsäure, andererseits Schwefelsäure, und zwar muss die Menge der letzteren, wenn die Ofengase nur schweflige Säure enthielten, genau der Menge des aufgegebenen Jods entsprechen. Hat man also z. B. 10 cc $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung durch die Gase entfärbt, so muss beim nachherigen Austitriren der Lösung mit $\frac{1}{10}$ Normalnatron genau das Doppelte hiervon also 20 cc verbraucht werden, um die Lösung neutral zu machen. Enthalten dagegen die Ofengase neben SO_2 auch SO_3 , so wird diese zwar nicht auf das Jod einwirken, wohl aber mit in der Probenflüssigkeit gelöst und zurückgehalten werden, und letztere wird dadurch, beim nachherigen Austitriren mit $\frac{1}{10}$ Normalnatron davon um so mehr erfordern, je höher der Gehalt der Ofengase an Schwefelsäure war. Sind also beispielsweise für 10 cc Jodlösung, anstatt der berechneten 20 cc $\frac{1}{10}$ Normalnatron 21,5 cc erforderlich, so repräsentiren diese überschüssenden 1,5 cc etwa 13 pCt. Schwefel, die infolge falscher Ofenführung unmittelbar zu Schwefelsäure anstatt zu SO_2 oxydirt sind und für die Sulfitlauge darstellung nicht nur verloren gehen, sondern auch, namentlich bei Betrieb mit Kalkstein, diesen mit einem unlöslichen Gipsüberzug bekleiden und dadurch eine weitere Lösung mit den Schwefligsäuregasen verhindern. Es liegt mir ein Fall vor, wo etwa 20 pCt. des verbrannten Schwefels als Schwefelsäure auftraten; für eine Schwefelsäurefabrik ist das, wie ich schon früher bemerkte, sehr erwünscht, bei Darstellung von Sulfitlauge muss ein derartiger Verlust aber doch vermieden werden.

Es mögen solche und ähnliche Erfahrungen wohl den Anlass dazu gegeben haben, dass die Verwendung von Schwefelkies immer mehr gegenüber der von Schwefel zurücktritt, bei welchem die Einbussen in den Röstrückständen fortfallen, und so grosse Verluste durch Oxydation und durch Undichtigkeit der Oefen nicht leicht eintreten können. Immerhin sind mir aber auch dort Fälle bekannt, bei denen das effektive Ausbringen an schwefliger Säure nur 80 pCt. des verbrannten Schwefels repräsentirt, und ich glaube nicht fehl zu greifen, wenn ich das mittlere Ergebniss der noch jetzt in den meisten Fabriken benutzten Schwefelöfen mit 85 pCt. annehme. Es liegt nun wohl die Frage nahe, wie hoch überhaupt die Ausbeute an schwefliger Säure aus Schwefel bei normaler Laugenzusammensetzung gebracht werden kann. Ich habe mich mit Lösung dieser Aufgabe für den Grossbetrieb seit Jahren praktisch beschäftigt und bin heute, Dank der Liebeshwürdigkeit der betreffenden Firma, in stande, über eine längere Betriebszeit der von mir auf der Cellulosefabrik der Kymmene Aktie Bolag zu Konvola bei Abo gemachten Anlage das nachstehende Zeugniss zu veröffentlichen:

Abo, 12. August 1887.

Auf Wunsch bescheinigen hierdurch, dass zwei uns von der Maschinenbauanstalt Golzern bei Grimma zu unserer Sulfitcellulose-Fabrik bei Konvola gelieferte Laugenbereitungsapparate, laut System Dr. A. Frank, welche seit Mai dieses Jahres in Arbeit sind, und welche zusammen 66 Kubikcentimeter Lauge von 4,4—4,6 pCt. Stärke (SO_2) in 24 Stunden produziren, in jeder Beziehung zu unsrer besondern Zufriedenheit funktionieren, sowie dass von dem verwendeten Schwefel 96 pCt. ausgenutzt werden.

pp. Kymmene Aktie Bolag
Ernst Dahlström.

Ich bemerke hierzu, dass die Ausnutzung des Schwefels nach der vorher von mir erwähnten Methode aus den effektiv erhaltenen Laugen ermittelt ist, sowie ferner, dass für die beiden Apparate von mir nur für eine Leistung von 60 cbm in 24 Stunden garantirt war.

Durch diese Anlage ist also der thatsächliche Beweis geliefert, dass selbst in den heissen Sommermonaten und bei Herstellung sehr starker Laugen eine praktische Ausnutzung des Schwefels von 96 pCt. erreicht, diese Forderung mithin auch in anderen Fabriken gestellt werden kann. Wie schon das hohe Ausbringen ergibt, ist bei meinen Apparaten ein Verlust an SO_2 und somit eine Belästigung in der Fabrik, oder gar in der Nachbarschaft, völlig vermieden. Der Beweis hierfür ist auch in anderer Art dadurch erbracht, dass einer meiner Apparate in einer Cellulosefabrik mitten im Fabriklokal und neben der, nur durch eine leichte Wand davon getrennten, Pressmaschine unter gleichem Dach arbeitet. Bei dieser Anlage hat das von mir selbst kontrollirte Ausbringen bei Verwendung eines IIa Schwefels, mit 98,7 pCt. Gehalt an reinem Schwefel, 95 pCt. betragen, stimmt also mit Obigem nahezu vollkommen. Theoretisch sollen 100 Gewichtstheile reiner Schwefel 200 Gewichtstheile schweflige Säure geben, bei einer Ausnutzung von 96 pCt. liefern also 100 Schwefel 192 SO_2 , bei 95 pCt. 190 SO_2 . Der Rest des Schwefels war zum grossen Theil in

den Waschern in Form von Schwefelsäure nachweisbar, von der sich infolge Feuchtigkeit der Luft u. s. w. immer eine kleine Menge bildet. Beinahe ebenso wichtig wie diese günstige Ausnutzung des Schwefels ist aber bei meinem System der Laugendarstellung die vollkommene Beherrschung des Gehaltes der Laugen an Basen, sei dies nun Kalk oder Magnesia, oder ein Gemisch beider, eine Aufgabe, die beim Betrieb von Thürmen, der von Wind und Wetter, Dichte und Lagerung der Füllung und zahlreicher anderer Nebenumstände abhängt, garnicht zu lösen ist.

Es ist heute wohl allgemein anerkannt, dass die Aufschliessung der Inkrusten, oder die Freilegung der reinen Cellulose lediglich durch die schweflige Säure erfolgt, und wenn es dafür noch eines Beweises bedürfte, so ist dieser durch die im Laufe dieses Jahres in einer bedeutenden deutschen Fabrik, nach dem Verfahren von Pictet, mit Anwendung reiner schwefliger Säure im Grossen gemachten Versuche erbracht. Es soll damit nicht gesagt sein, dass die Gegenwart der Basen in den Sulfitlauge bei dem heute allgemein benutzten Verfahren überflüssig ist, vielmehr haben sie die meiner Ansicht nach sehr wichtige Funktion, die im Kochprozess durch Oxydation gebildeten stärkeren Säuren aufzunehmen und zu binden und dafür die mit ihnen ursprünglich verbundene schweflige Säure abzugeben, so dass die an sich unwirksamen Monosulfite von Kalk oder Magnesia dadurch zu Sicherheitsventilen und gleichzeitig zu Reserven werden, welche im Laufe der Kochung immer wieder freie SO_2 hergeben. Dass durch diesen Prozess bei richtiger Leitung aber nur ein Theil des Calciummonosulfits zerlegt wird, geht daraus hervor, dass sich sowohl in den Laugen selbst, als auch in den Kochern und in der Cellulose stets noch unzersetztes Calciummonosulfid findet, welches also nicht in Thätigkeit getreten oder nicht für den Kochprozess ausgenutzt ist. Wir wissen ferner, dass bei sehr kalkreichen Laugen die Ausscheidung von Monosulfid, sog. Gips, in den Kochern zum Schaden des Erzeugnisses oft sehr massenhaft auftritt. Aufgabe der rationellen Fabrikation ist es also, von dem an sich unwirksamen Calciummonosulfid nicht viel mehr in den Laugen zu haben, als der chemische Prozess der Aufschliessung erfordert.

Nach meinen Untersuchungen und Versuchen, die sich freilich nur auf Ritter-Kellner-Kocher und auf rotirende Kocher erstrecken, ist ein Kalkgehalt der Laugen von 1 pCt. für die bezeichneten Zwecke vollkommen genügend, ein höherer Kalkgehalt bewirkt nur vermehrte Ausscheidung von Monosulfid. Zwei Sulfitlauge, von denen die erste einen Kalkgehalt von 1,7 pCt. bei 4 pCt. Gesamt- SO_2 , die andere einen Kalkgehalt von 1 pCt. bei 3,2 pCt. Gesamt- SO_2 , und beide also 2,06 pCt. freie aktive schweflige Säure enthalten, sind in Betreff ihres Aufschliessungsvermögens für Cellulose m. E. durchaus gleichwerthig, und die zweite, scheinbar schwächere hat noch den Vorzug, dass bei ihrer Anwendung weniger Monosulfid auf der Cellulose abgeschieden wird. Berechnet man aber die Herstellungskosten der beiden Laugen, so ergibt sich Folgendes: Die erste Lauge mit 1,7 pCt. Kalk erfordert für Bindung der 0,7 pCt. Kalk ein Mehr von 0,8 pCt. schwefliger Säure, oder pro Kubikmeter Lauge 8 Kilo schweflige Säure mehr, welche bei voller 100prozentiger Ausnutzung des Schwefels einem Mehrverbrauch von 4 kg Schwefel pro Kubikmeter entsprechen würden. Da aber, wie vorhin bemerkt, die Ausnutzung des Schwefels in den meisten der bisherigen Anlagen nur 85 pCt. beträgt, so erhöht sich obiger unnützer Mehrverbrauch nach dem Verhältniss von 85:100 = 4:x = 4,70 auf nahezu $4\frac{3}{4}$ Kilo Schwefel pro Kubikmeter Lauge, d. h. also bei einer mittleren Fabrik, welche mit zwei Kochern à 20 Kubikmeter Laugenfüllung arbeitet, auf $40 \times 4,7$ = einem Mehrverbrauch von 188 Kilo Schwefel. Setzt man nun in Vergleich zu dieser Ausnutzung von 85 pCt. die durch meinen Laugenapparat erzielte Ausnutzung von 95 pCt. in Rechnung, so stellt sich das Exempel folgendermassen: 40 Kubikmeter Lauge von 4 pCt. SO_2 und 1,7 pCt. Kalk erfordern bei 85 pCt. Ausnutzung 85:100 = 800:x = 941 Kilo Schwefel, 40 Kubikmeter Lauge von 3,2 pCt. SO_2 und 1 pCt. Kalk erfordern bei 95 pCt. Ausnutzung 95:100 = 640:x = 675 Kilo Schwefel. Mithin stellt sich bei unzweckmässiger Laugenzusammensetzung und mangelhafter Ausnutzung des Schwefels der Mehrverbrauch an letzterem bei einer Tagesleistung von 40 Kubikmetern auf 941 — 675 = 266 Kilo, was bei Berechnung des Schwefels mit 10 Mk. 50 Pf. pro 100 Kilo loko Fabrik einen Geldbetrag von 27 Mk. 93 Pf. pro Tag, oder bei 300 Kochungen im Jahre $27,93 \times 300$ = 8379 Mk. ergibt. Es wird an der Hand dieses Beispiels leicht sein, für jeden einzelnen Fall die betreffenden Vergleichszahlen zu finden.

Wie schon vorhin bemerkt, beschränkt sich aber der Schaden, welcher bei übermässigem Kalkgehalt der Lauge erwächst, nicht auf die Kosten für Mehrverbrauch an Schwefel, derselbe tritt vielmehr in zuweilen recht empfindlicher Form selbst bei sorgfältiger Ausscheidung grosser Mengen Sekundäware in der Weise auf, dass sich in sonst gutem Stoff weisse Trübungen und Knoten zeigen, welche von ausgeschiedenem Calciummonosulfid herrühren und meiner Ansicht nach die Ursache der bei Verarbeitung der Cellulose in den Papierfabriken öfter beobachteten schwarzen Stippen sind. Es haben mir aus mehreren Cellulosefabriken derartig getriebte Massen vorgelegen, und ich theile wegen des allgemeinen Interesse, welches die Aufklärung dieser wichtigen Frage hat, hier das einfache Verfahren mit, welches ich anwende, um rasch festzustellen, ob die Knoten von Monosulfid herrühren. Ich benutze dafür eine mit etwas Schwefelsäure versetzte Jodlösung; tupft man davon mit einem Glasstab eine kleine Menge auf die Cellulosemasse, so färbt sich letztere, wenn sie rein ist, in dem bekannten jodbräunlichen Ton, an allen Stellen wo sich dagegen Knoten von Monosulfid befinden, entstehen sofort weisse Flecke, da die durch den Säurezusatz frei gemachte schweflige Säure die Jodlösung zersetzt und entfärbt.

(Fortsetzung folgt.)