

Regenerierung von Nitritlauge  
für die alkalische Wasche an den Säuretürmen.

Es fallen an Na-Nitrit an ungefähr  $3\frac{1}{2}$  % der verbrannten  $\text{NH}_3$ -Menge. Hierzu kommt noch der 10. Teil Salpetersäure für die Umwandlung in Na-Nitrat, sodaß man im Jahresdurchschnitt mit einem Gesamtverbrauch von etwa 16 - 18 t Soda auf 100 t verbrannten Stickstoff rechnen muß. Hierdurch wird der verbrannte Stickstoff mit RM 13,40 ~~15.--~~ je t belastet, wofür technischer Na-Stickstoff hergestellt werden muß.

Es wurde nun gefunden, daß sich die verbrauchte Sodalaug<sup>e</sup> elektrolytisch regenerieren läßt im kontinuierlichen Durchfluß.

Die Lauge fällt im ersten alkalischen Turm mit 210 - 220 g  $\text{NaNO}_2$ - und 45 g  $\text{NaNO}_3$ -Gehalt je Liter an und zwar je nach der Belastung der Türme und der Außentemperatur  $\frac{1}{2}$  - 1 cbm / Stunde. Die Elektrolyse wurde sowohl mit als auch ohne Diaphragma zwischen Anode und Kathode an Eisenelektroden durchgeführt.

Nach dem im nachfolgenden beschriebenen Versuch ergab sich eine Stromausbeute von 0,7 kg Soda je KW und Stunde bei Verwendung von Diaphragmen aus Isoliersteinplatten und eine Ausbeute von 0,4 kg Soda je KW und Std. ohne Diaphragma, gemessen an den Elektrodenklemmen. Bei einem Strompreis von  $2\frac{1}{2}$  Pfg. und 15 % Stromverlust für die Umformung ergeben sich demnach RM 4.30 bzw. 7.40 Stromkosten für 100 kg <sup>unrein</sup> Soda. Der Verschleiß der Anodenbleche scheint sehr gering zu sein. Aus dem Anodenraum geht die freiwerdende salpetrige Säure beständig heraus, welche in die Turmanlage zurückzuleiten wäre, während aus dem Kathodenraum beständig die Atznatronhaltige Lösung abgezapft werden kann. Die letztere wird von neuem über den alkalischen Turm geleitet und in dem

gleichen Maße durch frische Turmlauge ersetzt. Der Betrieb kann völlig kontinuierlich und ohne Wartung vor sich gehen. Eine völlige Spaltung des an Stickstoff gebundenen Natriums scheint nach vorgenommenen Versuchen nur mit sehr großem Stromaufwand möglich zu sein. Dagegen wird die Konzentration von Atznatron, wie sie zur Berieselung des 1. alkalischen Turmes notwendig ist, in wenigen Minuten erreicht. Hierbei nimmt der Gehalt an Nitrit durch gleichzeitige Umwandlung in Nitrat sehr rasch ab. Hieraus kann geschlossen werden, daß Na-Nitrat nur unter größerem Stromaufwand elektrolytisch gespalten wird, Na-Nitrit dagegen verhältnismäßig leicht. Rechnet man das an  $\text{NO}_3$  gebundene Na als unwiederbringlich verloren für die Regenerierung und von dem übrigen Na  $\frac{2}{3}$  als regenerierbar, so würde die Verminderung des Sodabedarfs monatlich noch immer 60 - 70 t betragen. Für die 60 t ersparter Soda müssen RM 4.30 je 100 kg an Stromkosten aufgewandt werden, sodaß bei einer Verbrennung von 500 t im Monat eine Gesamtersparnis von 2.400.-- RM herauskommt. Die Kosten für einen Umformer und die Herstellung Tröge würden sich demnach in 10 Monaten etwa bezahlt machen.

Elektrolyse ohne Diaphragma.

2 horizontal gelagerte schwach gewölbte Eisenblech-  
elektroden, im Abstand von 3 mm von einander. Zufluß an der  
Oberfläche des Bades, Abfluß am Grunde. Ober~~e~~ Elektrode Anode,  
unter~~e~~ Elektrode Kathode; Spannung 3 1/2 Volt an den Klemmen der  
Elektroden. Stromstärke in + Leitung gemessen 5,8 - 6 Amp.  
Baddurchfluß und Alkalität:

a) bei 81 ccm in 15 Min.)	} 10 ccm Kathoden- lösung	verbrauchen	10,6 ccm $\frac{n}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
= 324 ccm in 1 Std.)			1,8 " " "
	10 ccm Urlösung	"	8,8 ccm $\frac{n}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Umgerechnet auf Soda entsprechen 8,8 ccm  $\frac{n}{2}$   
23,4 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/l und 7,58 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Std.

b) bei 122 ccm in 20 Min.)	} 10 ccm Kathoden- lösung	verbrauchen	9,9 ccm $\frac{n}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
= 366 ccm in 1 Std.)			1,8 " " "
	10 ccm Urlösung	"	8,1 " " "

Umgerechnet auf Soda entsprechen 8,1 ccm  $\frac{n}{2}$   
21,5 g NaCO<sub>3</sub>/l und 7,85 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Std.

10 ccm Anoden-  
lösung verbrauchen 1,1 ccm  $\frac{n}{2}$  N<sub>2</sub>OH  
entsprechend 3,5 g HNO<sub>3</sub>/l.

Diese Konzentration steigt auch bei längerer  
Einwirkungsdauer nicht weiter.

Stromaufwand 5,9 Ampère = 20,6 Watt.

Elektrolyse mit Diaphragma.

81

3 Anodenzellen von 65 - 60 mm , 8 mm l. Weite, die Diaphragmaplatten aus 6 mm starkem Isolierstein,

4 Kathodenzellen, Größe wie oben, durch Röhren untereinander verbunden.

Anoden- und Kathodenplatten aus Eisenblech, 6 x 7 cm Größe, in die Badflüssigkeit 6 x 3,5 cm eintauchend. Zufluß und Abfluß von den äußersten Kathodenzellen. Aus Anodenzelle geringe ständige Abzapfung der Anodenflüssigkeit durch Tropfheber. Spannung 3 Volt, an den Elektrodenklemmen. Stromstärke in + Leitung gemessen 5,4 ~~und~~ 5,2 Ampère. Baddurchfluß und Alkalität.

c) bei 302 ccm in 1 Std.)

10 ccm Kathoden-	verbrauchen	11,2 ccm	$\frac{n}{2}$	NaOH
lösung	"	<u>1,8</u>	"	"
10 ccm Urlösung	"	9,4	"	"

Umgerechnet auf Soda entsprechen 9,4 ccm  $\frac{n}{2}$   
 24,9 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /l und 7,53 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /Std.

10 ccm Anoden-	verbrauchen	1,6 ccm	$\frac{n}{2}$	NaOH
lösung				

entsprechend 5,04 g  $\text{HNO}_3$ /l.  
 Stromaufwand 5,4 Amp. = 16,2 Watt.

d) bei 646 ccm in 1 Std.)

10 ccm Kathoden-	verbrauchen	8,1 ccm	$\frac{n}{2}$	NaOH
lösung	"	<u>1,8</u>	"	"
10 ccm Urlösung	"	6,3	"	"

Umgerechnet auf Soda entsprechen 6,3 ccm  $\frac{n}{2}$   
 16,7 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /l und 10,8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /Std.

10 ccm Anoden-	verbrauchen	1,5 ccm	$\frac{n}{2}$	NaOH
lösung				

entsprechend 5,63 g  $\text{HNO}_3$ /l.  
 Stromaufwand 5,2 Amp. = 15,6 Watt.

e) bei 700 ccm in 1 Std.) } 10 ccm Kathoden-  
 lösung verbrauchen 6,6 ccm  $\frac{n}{2}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 10 ccm Urlösung "  $\frac{1,8}{4,8}$  " " "

Umgerechnet auf Soda entsprechen 4,8 ccm  $\frac{n}{2}$

12,7 g Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>/l und 8,9 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Std.

Stromaufwand 5,1 Amp. bei 3 Volt = 15,3 Watt.

10 ccm Anodenlösg. = 1,6 ccm  $\frac{n}{2}$  NaOH = 5 g HNO<sub>3</sub>/l.

f) bei 690 ccm in 1 Std.) } 10 ccm Kathoden-  
 lösung verbrauchen 6,6 ccm  $\frac{n}{2}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 10 ccm Urlösg. "  $\frac{1,8}{4,8}$  " " "

Umgerechnet auf Soda entsprechen 4,8 ccm  $\frac{n}{2}$

12,7 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/l und 8,8 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Std.

Stromaufwand 5,2 Amp. u. 3 Volt = 15,6 Watt

10 ccm Anodenlösg. = 1,6 ccm  $\frac{n}{2}$  NaOH = 5 g HNO<sub>3</sub>/l.

Der günstigste Fall wird dargestellt durch Fall d mit der Durchflußmenge von 646 ccm und einer Stromausbeute von 10,8 g Soda je 15,6 Watt, entsprechend 0,69 kg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Kwh, oder für 100 kg Soda = 145 Kwh = M 3,63.

Der ungünstigste Fall ist Fall a, wo mit 21 Watt nur 7,6 g Soda stündlich ausgebracht wurden, das sind

je Kwh 0,36 kg Soda oder

für 100 kg Soda 276 KwhStunden,

ohne Verwendung eines Diaphragmas. = M 6,90 Stromkosten, an den Elektrodenklemmen gemessen.

Bei Nachahmung des Falles d für den praktischen Betrieb = kontinuierliche Erzeugung von 60 kg Soda /Stunde, wäre demnach eine Gleichstromerzeugungsmaschine von 87 KW erforderlich.

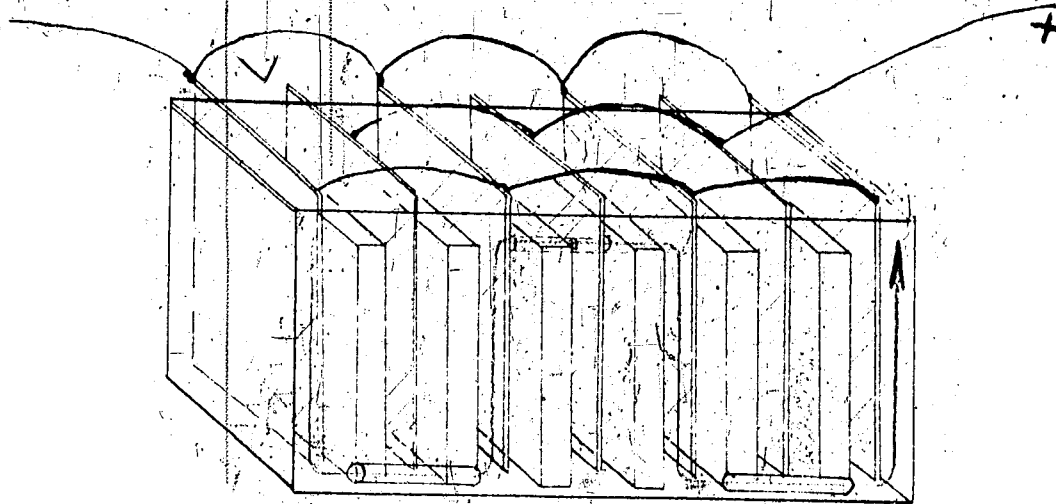
Die Kathodenplatten von 1 qm Größe würden sich auf 5 Tröge mit je 10 Kathodenzellen von 1 x 1 m verteilen; zwischen zwei Kathodenzellen jeweils eine Anodenzelle. Der Platzbedarf würde nicht mehr als 12 qm betragen; die Zellen ließen sich demnach unter einem alkalischen Turm unterbringen.

*Kaiser.*

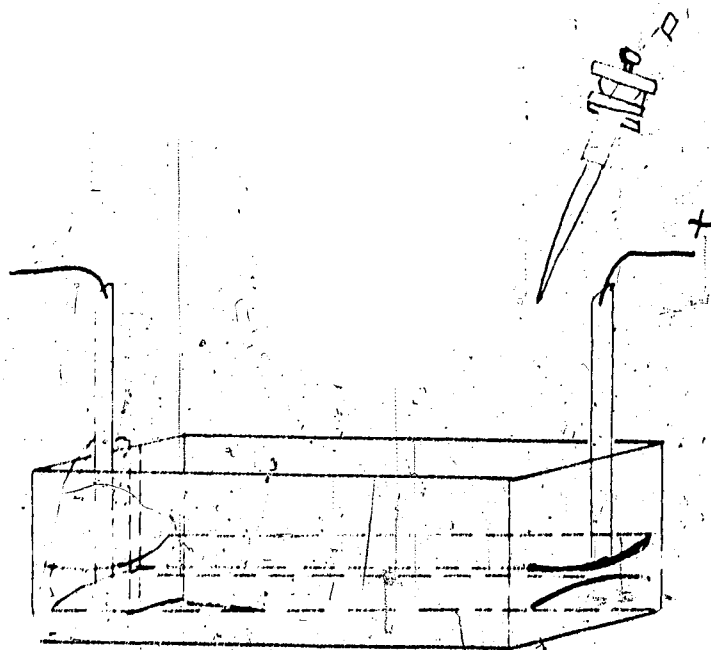
6.11.34

*Na-nitrit-Elektrolyse mit Diaphragma.*

84



*ZU VERSUCH 10.4.12.*



*Na-nitrit-Elektrolyse ohne Diaphragma.*

Die Versuche zur Regenerierung von Natriumnitritlösung, über welche am 6.11. berichtet wurde, wurden mit einer größeren Apparatur fortgesetzt und bestätigten das Ergebnis der ersten Versuche, jedoch mit günstigerem Ausgang. Der Elektrolyseur bestand aus 5 Anodenzellen aus Asbestpappe mit 5 miteinander verbundenen 10 x 15 cm großen Anodenblechen und 6 Kathodenblechen von 10 x 12 cm Größe. Die Kathodenräume waren untereinander durch U-Röhrchen verbunden derart, daß die in die erste Kathodenzelle einlaufende Lösung aus der letzten Zelle abgezapft werden konnte, nachdem sie an den 6 Kathoden entlang gelaufen war.

Die in den Elektrolyten eingetauchte Elektrodenfläche betrug 130 qcm. Die Elektrolyse erfolgte demnach an 5 x 2 x 130 = 1300 qcm - Flächen. Die zugeführte Strommenge betrug ( an der +Leitung gemessen) 9,4 - 9,6 Ampère bei 2,3 Volt Badspannung. Der Laugedurchlauf war 980 - 990 cbm / Std. *= 81,9 Watt.*

Erreicht wurde die höchste alkalische Konzentration nach etwa 2-stündiger Elektrolysedauer, worauf eine Zunahme nicht weiter erfolgte. Sie betrug am Ende 17 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / Ltr. Hieraus errechnet sich ein Stromaufwand von für 100 kg Soda von 142 Kilowattstunden.

Der Elektrolyseverlauf war folgender: *(Ausgangslösung mit 1,3 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 34,5 g Nitrit in Liter.)*

Ampère- verbrauch	Sodakonzentration in 1 Ltr.	Sodaausbringen je Std.
25 Min. 9,6	9,0 g	7,6 g
40 " 9,5	13,25 g	11,7 g
55 " 9,6	14,05 g	12,6 g
80 " 9,5	15,10 g	13,6 g
100 " 9,4	15,90 g	14,4 g
115 " 9,5	16,25 g	15,4 g
130 " 9,4	17,05 g	15,5 g



III.

Bevor Versuche in einem noch größeren Maßstabe unternommen wurden, wurde Natriumnitratlösung in dem gleichen Trog und unter gleichen Umständen elektrolysiert wie der unter dem 17.11. beschriebene Versuch für Nitritlauge. Bei einem Durchgang von 880 ccm/Std. wurde nach 110 Minuten das Maximum erreicht mit 10,4 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /l bei 10,5 Amp. Hieraus errechnet sich ein Soda- ausbringen von 292 KWstd./100 kg Soda gegenüber 142 KWstd. bei Natriumnitritelektrolyse.

Zeit	Ampère verbrauch	Soda- konzentr. g/l	Soda- ausbringen g/Std.
45 Min.	10,0	6,1	4,9
80 "	10,1	8,5	7,1
110 "	10,4	10,4	8,7
140 "	10,5	10,6	8,8
160 "	10,5	10,6	8,9

Natriumnitritelektrolyse in einem Steinzeugtrog von 300 x 300 x 400 cm mit 6 Anodenzellen und 7 Kathodenzellen. Als Elektroden dienten Eisenbleche von 2 mm Stärke in 22 mm Abstand voneinander. Dazu 12 Diaphragmaplatten aus weißen Tonmassen (Fedderler, Essen). Die in die erste Kathodenzelle einlaufende Nitritlauge durchfloß von oben nach unten nacheinander die 7 Kathodenzellen mit einer Geschwindigkeit von 20 Ltr/Std. Die Stromlieferung geschah durch einen Dynamo, welcher 120 Amp. hergab. Die Spannung von 120 Volt wurde durch ein Wasserbad auf 3 - 3 1/2 Volt herabgesetzt.

Die Belastung betrug pro qdm 1,48 Amp. gegenüber 0,8 Amp. bei den unter dem 17.11. beschriebenen Versuchen mit Diaphragma, 4 - 4,3 Amp. bei dem unter dem 6.11. beschriebenen Versuch mit Diaphragma und 20 - 21 Amp. bei dem unter dem 6.11. beschriebenen Versuch ohne Diaphragma.

Gemäß den beiden nachstehend beschriebenen Versuchen mit 100 - 120 Amp. errechnet sich eine Stundenleistung von 297 g Soda auf 330 W bei 100 Amp. und von 308 g Soda auf 410 W bei 120 Amp. Es ergibt sich hieraus ein Stromaufwand pro 100 kg Soda von 111 KWStd. bei 1,24 Amp. Stromdichte/qdm und von 133 KWStd. bei 1,48 Stromdichte/qdm.

Versuch Va) 6 Anoden, 7 Kathoden, 80,9 qdm Elektrodenfläche, 12 Diaphragmentafeln von 1/2 cm Stärke 300 x 300, aus Ton. Durchlaufmenge ohne Erneuerung der Anodenflüssigkeit: 20 l/Std.

Zeit Min.	Strommenge Ampère	Volt	Sodakonzentr. g/l	Sodausbringen g/Std.	Anodenflüssigk.
50	80	2,8	3,2	38	sauer
90	80	2,8	3,2	38	"
100	80	2,8	3,9	52	"
130	100	3,3	10,1	176	"
160	100	3,2	16,7	308	"
190	100	3,2	16,7	308	"

Versuch Vb) mit Erneuerung der Anodenflüssigkeit

220	100		15,9	308	1,12 g HNO <sub>2</sub> /l
235	100		15,4	297	1,12 g "

Gesamtanalysen (der Urlösung und der letzten Zellenlösungen):

	Urlösung	Kathodenlösung	Anodenlösung
Freie Soda g/l	0,5	15,4	1,12 g HNO <sub>2</sub> /l
Nitrat N	4,0	5,6	10,1
Nitrit N	33,8	30,3	26,2
Ammoniak N	0,07	0,63	0,1

Versuch VIa) 6 Anoden, 7 Kathoden, = 80,9 qdm Elektrodenfläche,  
 12 Diaphragmaplatten con 1/2 cm Stärke 300 x 300, aus Ton.  
 Durchlaufmenge 20 l/Std. ohne Erneuerung der Anoden-  
 flüssigkeit.

Zeit Min.	Strommenge Ampère	Volt	Sodakonzentr. g/l	Sodaausbringen g/Std.	Anoden- flüssigkeit
40	100	3,0	10,6	186	sauer
50	100	3,0	15,9	292	"
70	120	3,4	19,1	356	"
100	120	3,4	21,4	402	"

Versuch VIb) mit Erneuerung der Anodenflüssigkeit:

135	120	3,4	15,9	292	alkalisch 0,27 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
165	120	3,4	16,9	308	

Gesamtanalyse der Urlösung und der letzten Zellenlösungen:

	Urlösung	Kathodenlösung	Anodenlösung
Freie Soda g/l	1,6	16,9	0,26
Nitrat N	1,3	7,4	9,0
Nitrit N	36,4	29,4	28,0
Ammoniak N	0,14	0,28	0,0

Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse.

Versuch	Elek- troden- fläche qdm	Erreich- te Soda- konz. g/l	Erzeug- te Soda- menge g/Std.	Strom- dichte Amp./ qdm	Strom- aufwand je 100kg Soda in KWStd.	Leistung je qdm u. Std. g
Ohne Diaphragma	0,28	23,4	7,6	20,7	268	27,2
" "	0,28	21,5	7,9	21,4	261	28,2
Mit 3 Anodenzellen	1,26	24,9	7,5	4,3	215	6,0
	1,26	16,7	10,8	4,1	142	8,6
	1,26	12,7	8,9	4,0	172	7,1
Mit 5 Anodenzellen						
Nitritelektrol.	13,0	17,0	15,5	0,7	141	1,2
Nitratelektrol.	13,0	10,6	8,9	0,8	292	0,7
Mit 6 Anodenzellen (ohne Erneuerung der Anolyten)	80,9	16,7	308	1,24	107	3,8
	80,9	21,4	402	1,48	82	5,0
Mit 6 Anodenzellen (mit Erneuerung der Anolyten)	80,9	15,4	297	1,24	111	3,7
	80,9	16,9	308	1,48	133	3,8