

Prof. Sommer

Über technische Melassereinigung auf elektrolytischem Wege

Von der Technischen Hochschule
der Freien Stadt Danzig zur
Erlangung der Würde eines Doktor-
Ingenieurs genehmigte Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Benno Günther Witt



Referent: Professor Dr. von Wartenberg

Korreferent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dr.-Ing. h. c. A. Wohl

11. Dezember 1928

Tag der Promotion: ~~23. November 1928~~

1 9 2 9

II 38395

Lebenslauf.

Am 14. Januar 1903 wurde ich als Sohn des Orgelbauers Adolph Witt in Danzig geboren. Meine Schulausbildung erhielt ich am Städt. Realgymnasium zu Danzig, das ich Ostern 1921 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Seit dieser Zeit widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Techn. Hochschule zu Danzig und bestand im Nov. 1924 die Diplom-Hauptprüfung. In den beiden nächstfolgenden Jahren war ich dann in den Zuckerfabriken Montwy und Praust als Betriebschemiker während der Kampagnen tätig und wurde hierbei zu meinen Privatstudien auf dem Gebiet der Melasse-Entzuckerung ange-regt, deren Abschluß die vorliegende an der Techn. Hochschule ausgeführte Arbeit bildet. Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 23. November 1928.



A. Bedeutung der Elektrolyse von Zuckersäften.

Literaturverzeichnis.

- Zentralblatt für die Zuckerindustrie.
Frühling - Rössing, Untersuchungen der Erzeugnisse der Zuckerindustrie.
Förster, Elektrochemie.
Grube, Elektrochemie.
Liesegang, Kolloidchemische Technologie.
Ullmann, Zucker.
D.R.P.
112120
115630
131875
136670
361594
410164.

$$A = 1 - \frac{a}{1 + a \frac{c_1}{c_2}}$$

$$a = \frac{A_{00} \text{ Salz}}{A_{00} \text{ Lauge}}$$

c_1 = Konzentration der Kaliumsalze

c_2 = Konzentration der Kalilauge ist.

Inhaltsübersicht.

A.	Bedeutung der Elektrolyse von Zuckersäften	5-6
B. 1.	Bisherige Ausführungsversuche	6-8
	Zweikammersysteme	6-7
	Dreikammersysteme	7-8
2.	Neue Durchführungsform der Melasse-Elektro- lyse	8-28
	Prinzip des Verfahrens	8-10
	Beschreibung des Apparates	10-11
	Quantitative Bestimmungen	11-25
	Technische Betrachtungen	25-28
C.	Zusammenfassung	28

A. Bedeutung der Elektrolyse von Zuckersäften.

Im Gegensatz zu den gebräuchlichsten Melasseentzuckerungsverfahren, die die Abscheidung des Zuckers in schwerlöslichen Verbindungen zum Ziele haben, bezweckt die Elektrolyse eine Entfernung der Nichtzucker aus Zuckersäften. Im Prinzip bedeutet sie eine natürliche Fortsetzung der Reinigungsarbeit wie sie in der Zuckerfabrikation mit der Kalkscheidung und Saturation im allgemeinen geübt wird. Mit ihrer Hilfe wäre es möglich, die umständliche Nachproduktarbeit, die durch den hohen Gehalt an löslichen Nichtzuckerstoffen in den Säften bedingt ist, zu unterbinden bezw. wesentlich zu vereinfachen. So würde aus elektrisch gereinigten Säften beim Verkochen nahezu aller Zucker ohne Umkristallisieren als Kristallzucker erhältlich sein.

Leider sind bisher alle Versuche in dieser Richtung technisch bedeutungslos geblieben. Denn es hat sich im Laufe meiner Untersuchungen gezeigt, daß sich bei Anwendung der Elektrolyse auf die reineren Säfte des Vorderbetriebes — Dünnsaft bezw. Dicksaft — die Stromkosten allein schon infolge deren geringer spez. Leitfähigkeit derart hoch belaufen würden, daß eine solche Anwendungsform — wäre sie bei Melasse auch schon wirtschaftlich — in diesem Fall unmöglich wäre. Wie bei der Endphase der Kochsalzelektrolyse (vgl. Grube Elektrochemie) so würde auch hier infolge des geringen Gehaltes an elektrolysierbarem Salz die Stromausbeute minimal und die Verdünnung der Abwässer, die in einem besonderen Konzentrationsverhältnis zu den Saftnichtzuckerstoffen stehen müssen, eine so große sein, daß die wertvolle Kalilauge nicht mehr lohnend durch Eindampfen gewonnen werden könnte, sondern nun gar als Abwasserballast Schwierigkeiten bereiten würde. Denn es besteht zwischen der Stromausbeute (A) und dem Konzentrationsverhältnis von Nichtzuckerstoffen (Salzen) und Lauge folgende Beziehung:

$$A = 1 - \frac{n}{1 + a \frac{c_1}{c_2}}, \text{ worin } n \text{ die Überführungszahl des Kaliumions,}$$

$$a = \frac{\Lambda_{\infty 1} \text{ Salz}}{\Lambda_{\infty 2} \text{ Lauge}}$$

$$c_1 = \text{Konzentration der Kaliumsalze}$$

$$c_2 = \text{Konzentration der Kalilauge ist.}$$

Infolge der Unzahl der Säuretypen, deren Verhältnis sich im Laufe der Elektrolyse stetig ändert, gibt die Gleichung hier nur einen qualitativen Aufschluß über den Richtungssinn, in dem sich die Stromausbeute mit der Nichtzuckerkonzentration ändern wird. So wurde durch Versuche gefunden, daß bei gleicher Konzentration der Lauge und gleichem Brixgehalt der Säfte

Lauge	Bx.	Quotient	Stromausbeute
0.17 %	25	60	45 %
0.17 %	25	85	22 %

die Stromausbeute rapide sinkt.

Es ist also ein wesentlicher Unterschied, ob 1 kg Nichtzuckerstoffe aus ungereinigter Melasse (Quotient 60) oder aber aus Dicksaft (Quotient 95) entfernt wird.

Aus dieser Erkenntnis heraus beschränke ich meine Arbeit auf das für die Elektrolyse aussichtsreichste Feld: die Melassereinigung und prüfe — soweit es durch Laboratoriumsversuche feststellbar ist —, ob sie unter Einhaltung bestimmter Bedingungen technisch durchführbar ist.

B. 1. Bisherige Ausführungsversuche.

Hinsichtlich der praktischen Durchführung der Melasse-Elektrolyse liegt ein Vergleich mit der Elektrolyse der Chloralkalien, die ja bereits in größtem Maßstabe ausgeführt wird, nahe. Es ist jedoch mit Rücksicht auf den vorhandenen Zucker nicht möglich, ihre Verhältnisse genau zu übertragen.

Zweikammersysteme:

Während bei der KCl-Elektrolyse die unlöslichen Anoden in einer gesättigten Salzlösung angeordnet sein können, ist diese Polanordnung — das Zweikammersystem — bei Melasse nicht möglich, da durch die Wirkung des Cl_2 und O_2 in statu nascendi in warmer Lösung am Pol große Zuckerverluste durch Oxydation entstehen.

Wird zur Vermeidung dieser Verluste mit löslichem Anodenmaterial z. B. Fe, Pb oder Zn gearbeitet, so bilden sich durch Ausgelung der Kolloide in der Melasse bei Abgabe ihrer Ladung an der Anode zusammen mit dem Eisen (z. B.), das sich als Hydroxyd abscheidet, da man aus Rücksicht auf den Zucker nicht in saurer sondern alkalischer Lösung arbeitet, derartige an den Elektroden festhaftende Schlamm Massen, daß demzufolge die Spannung in kurzer Zeit in eine für die Betriebskosten unerschwingliche Höhe steigt.

Es müßten in diesem Falle die Anoden ständig durch Kratzer vom Schlamm reingehalten werden. Doch ist das wie bereits Wohl in seinem Patent D.R.P. 156670 hinwies wegen der Unzahl und der räumlichen Nähe und Fläche der Elektroden, die durch die möglichste Verringerung des Flüssigkeitswiderstandes bedingt ist, ein technisches Umding. Erhöht werden diese Schwierigkeiten noch, wenn man bedenkt, daß bei Konstruktion der evtl. Kratzvorrichtung auf die Leichtverletzlichkeit der dazwischenliegenden Membranen Rücksicht genommen werden muß.

Aus diesem Grunde allein schon sind die Verfahren, die dieses letztere Prinzip vorschlagen D.R.P. 115630, 112120, 131875 praktisch bedeutungslos.

Auch eine Kombination dieser beiden Möglichkeiten „löslich-unlösliche“ Anoden im Saft D.R.P. 156670, das mit Kohleanoden und Zusatz leichtlöslicher Pb- u. Zn-Verbindungen arbeitet, hat trotz günstiger Stromverhältnisse keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Dreikammersysteme.

Doch auch die Patente D.R.P. 410164 u. 361594 die die Nachteile des Zweikammersystems vermeiden wollten und mit unlöslichen Anoden außerhalb der Melasse und elektrisch aufeinander abgestimmten Diaphragmen arbeiten, haben sich nicht bewährt, wie die Verfasser jetzt selbst nach Jahren zugeben.

Aus der Erkenntnis heraus, daß bei negativem Diaphragma auch vor der Anode die anodisch wandernden Säurereste und Kolloide am Austritt in den Elektrodenraum gehindert werden und durch ihr Zurückbleiben im Saftmitttelraum Inversion des Zuckers bewirken, wurde Chinonleder verwandt. Doch auch dieses positive Material hat ein Sauerwerden des Saftes nicht verhindern können.

Schon der Preis dieses Leders muß eine wirtschaftliche Ausnutzung dieser Verfahren unmöglich machen. Dazu kommt der unglaublich hohe Stromverbrauch von ca. 1500 KWStd. pro Dz. Zucker aus Melasse, dessen Angabe im Patent aus begreiflichen Gründen vermieden wurde, der sich aber aus den Angaben im Liesegang S. 119 ungefähr berechnen läßt.

Danach beträgt der elektrische Energieverbrauch 1—2 KWStd. pro kg Raffinade.

Es ergibt sich z. B. für eine Fabrik mittlerer Größe von 25000 Ztr. Rübenverarbeitung pro Tag eine stündliche Zuckerproduktion von

$$\frac{25000}{100} \cdot 16\% \cdot 50 \text{ kg} = 8333 \text{ kg}$$

Bei 1—2 KWStd. im Mittel also 1,5 pro kg Zucker wären somit $8333 \times 1,5 = 12500$ KWStd. stündlich zu leisten, durch die dann also der Melassezucker ca. 10% auf Zucker $8333 \times 10\% = 833$ kg stündlich gewonnen werden könnte.

833 kg Zucker aus Melasse erfordern 12500 KWStd.

100 kg Zucker erfordern dann 1500 KWStd.!

Auch die erforderlichen Frisch- und Abwassermengen dieses Verfahrens — bei einem mehrmaligen Elektrodenwasserwechsel wie angegeben beträgt er bei nur 3fachem Austausch der Abwässer gegen Frischwasser das 2×3 also 6fache des Diffusionsaft! = Volumens. — würden rein technisch schon fast unüberwindliche Schwierigkeiten bereiten.

Somit ist auch dieses wissenschaftlich interessante Verfahren praktisch überhaupt nicht verwertbar.

Im Anschluß hieran sei nun eine Zusammenstellung der zu behebenden Mängel der bisher erfolglos versuchten Verfahren und damit das Ziel meiner Arbeit gegeben:

1. Beschränkung der Zuckerverluste auf ein Minimum, die entstanden
 - a) durch anodische Oxydation,
 - b) durch Inversion,
 - c) durch Diffusion resp. Kataphorese.
2. Umgehung des teuren positiven Diaphragmenmaterials bei gutem Reinigungseffekt.
3. Niedriger Elektrizitätsverbrauch durch geeignete Melasse- und Abwässer-Konzentration bei guter Stromausbeute.
4. Anreicherung der Lauge derart, daß sie durch Eindampfen gewinnbar wird.
5. Möglichste Verringerung der zu ergänzenden Abwässer (Säure).

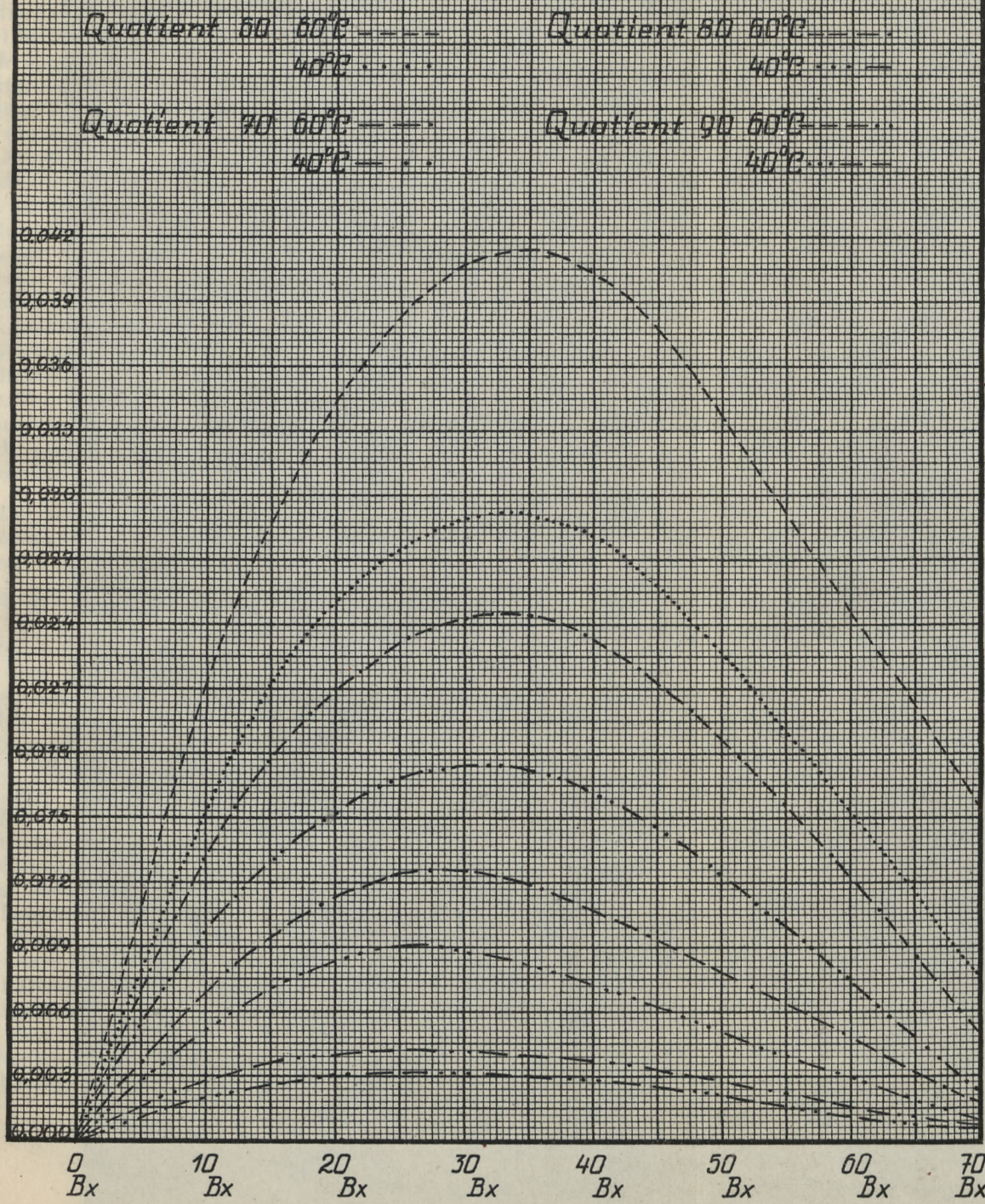
Danach ergab sich als neue Durchführungsform im Prinzip folgendes Verfahren.

B. 2. Neue Durchführungsform der Melasse=Elektrolyse.

Prinzip des Verfahrens:

1 a) In einem Dreikammerapparat befindet sich die auf ca. 48 Bx verdünnte Melasse von den beiden Elektrodenwassern durch besonders dichtes Pergamentpapier getrennt. Die Temperatur der Flüssigkeiten kann bis zu 90° C betragen, ist jedoch zur Schonung des Diaphragmas auf etwa 50° C zu halten. In bekannter Weise wandern bei Stromschluß die elektrolytisch spaltbaren Salze der Melasse durch

Spez. Leitfähigkeiten ($\frac{\Omega}{cm}$) von Melasse-Säften





die Diaphragmen in die Elektrodenkammern. Durch die räumliche Trennung der Anode von der Melasse und ihre Löslichkeit — es werden Eisenanoden verwandt — können anodische Oxydationsverluste des Zuckers nicht eintreten.

1 b) Es wird anodisch Eisen gelöst, das als Fe^{++} kathodisch wandert und in die Melassekammer dringt. Da eine Elektrosmose nach der Anodenseite hin durch die negative Ladung des Pergamentpapieres stark gehemmt ist, — was sich durch die Ausgelung von Kolloiden an der Melasseseite des Anodenpapiers bemerkbar macht — würden saure Bestandteile in der Melasse bleiben, wenn sie nicht durch Fe^{++} zum größten Teil ausgefällt werden würden. Dadurch aber ist die schädliche Azidität gegenüber der Verwendung unlöslicher Anoden erheblich verringert. Der an und für sich so schon verminderten Inversionsgefahr begegne ich nun besonders noch dadurch, daß ich durch Anreicherung der Kathodenlauge eine ausreichende Rückdiffusion von Alkali in die Mittelkammer durch Einhaltung höherer als bisher möglicher Konzentrationen derselben an der Kathode erziele. Wie zweckmäßig und wirksam das ist, zeigte sich bei Versuchen mit einer Laugenkonzentration von über $1\frac{1}{2}\%$ KOH, wobei die rückläufige Tendenz so groß war, daß der Schlammsaft stark alkalische Reaktion zeigte.

1 c) Durch die Anwendung eines besonders dichten Pergamentpapieres betragen die osmotischen Zuckerverluste nur ca. 5 %.

2. Bei der Verwendung negativen Diaphragmenmaterials ist es möglich die Melasse von 60 Quotient auf 85—85 Quotient (Pol/Bx) zu reinigen. Darüber hinaus können die nun noch im Saft verbliebenen großmolekularen Nichtzuckerstoffe durch Stromeinwirkung nicht mehr entfernt werden und es müßte jetzt eine elektrophoretische Reinigungsarbeit mit abgestimmten Diaphragmen einsetzen. Der hohen dabei erforderlichen Spannung wegen (50 Volt etwa pro Zelle, während eine Elektrolyse in diesem Falle bei 8—10 Volt durchführbar ist) und zur Vermeidung des unerschwinglichen Chinonleders habe ich jedoch einen anderen Ausweg gefunden. Die zahlreichen Versuche haben bestätigt, daß auch bei niedrigen Spannungen und ohne positive Diaphragmen die Melassereinigung bis auf 87 Quotient (mit Berücksichtigung des Raffinosegehaltes) und eine scheinbare Reinheit von 94 Pol/Bx (ohne Berücksichtigung des Raffinosegehaltes) durchführbar ist, wenn man die Molekülkomplexe, die im Sinne einer Elektrolyse inaktiv sind, durch Oxydation mit Chlorkalk zu Säuren in kalkalkalischen Lösungen — also zu Salzen oxydiert. Dabei tritt gleichzeitig wahrscheinlich eine Aufspaltung in Einzelmole-

küle geringeren Umfanges statt, die es ermöglicht, daß nun bei Fortsetzung der Elektrolyse dasselbe Diaphragmenmaterial von vordem genügt, um tatsächlich nahezu allen Nichtzuckerstoffen den Durchtritt zur Anode zu gestatten. Bei einer Anwendung von ca. 5—5,5 gr Chlorkalk (50%ig) auf 100 gr Saftzucker ließen sich so die vorgenannten Reinheiten erreichen.

5. Durch umfassende Leitfähigkeitsbestimmungen wurden die Scheitelwerte der Leitfähigkeiten von Melasse Quotient 60 bei etwa 35—40 Bx, diejenigen der schon gereinigten Säfte von etwa 90 Quotient (Poll. Bx) bei etwa 25—30 Bx ermittelt. Hinsichtlich des Elektrizitätsverbrauchs wären das die günstigsten Reinigungskonzentrationen. Nach der eingangs jedoch angeführten Ueberlegung betreffs der Stromausbeute habe ich die Anfangskonzentration der Melasse — die sich kataphoretisch verdünnt — auf etwa 45—50 Bx gehalten, da sie eine bessere Stromausbeute bedingt. Sie beträgt in der 1. Stufe etwa 46%, in der zweiten 25%. Für 100 kg Zucker sind etwa 21600 Amp.-Stunden aufzuwenden. Die Badspannung beträgt bei 50° C 8 Volt und verringert sich durch Temperaturerhöhung auf 70° C auf 6,5 Volt. Der Elektrizitätsverbrauch beläuft sich demnach bei

$$50^{\circ} \text{ C auf } 21600 \times 8 = 175 \text{ KWStd.},$$

$$70^{\circ} \text{ C auf } 21600 \times 6,5 = 140 \text{ KWStd.}$$

4. Die Kathodenlauge wurde bis auf 1% angereichert, so daß dadurch mit dem reichlich zur Verfügung stehenden Turbinenrückdampf — wie am Schluß der Arbeit noch ausführlicher gezeigt wird — eine Verwertung derselben durch Eindampfen möglich ist.

5. Die saure Anodenlösung allein ist also als zu beseitigendes Abwasser nach ihrer Enteisung mit Kalk zu betrachten, da das Kondenswasser der Lauge in dem Betrieb wieder verwandt werden kann. Die verbrauchte Wassermenge beträgt bei 5 Bx Endkonzentration, wie sich später ergibt, knapp das fünffache Melassegewicht (80 Bx) deren Beschaffung und Beseitigung bequem im Bereich technischer Möglichkeit liegt. Vergleichsweise sei erwähnt, daß das alte Steffensche Verfahren, das heute noch angewandt wird, etwa das 15fache Wasser benötigt.

Beschreibung des Apparates.

Der Apparat (s. Fig. 1), der für die Arbeiten verwandt wurde, war ein technisches Modell eines bereits in größtem Maßstabe aufgestellten Versuchsapparates mit 100 qm Diaphragmenfläche. Er besteht aus 5 Zellen mit je 3 Abteilungen, die aus Einzelrahmen gebildet, filterpressenartig zusammengehalten werden. Von den 3 Abteilungen jeder Zelle nimmt die mittlere die Melasse, die beiden angrenzenden,

Fig.1

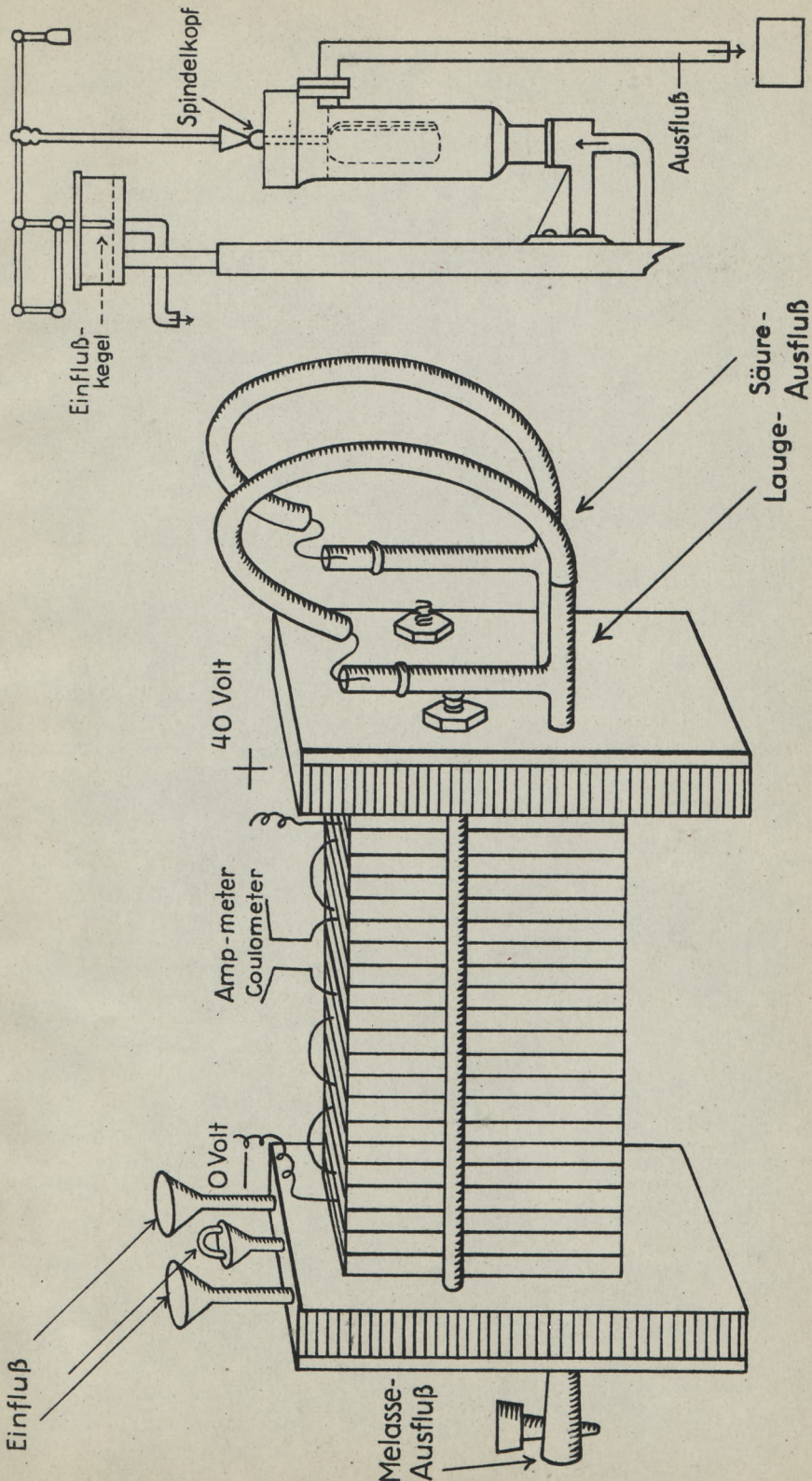
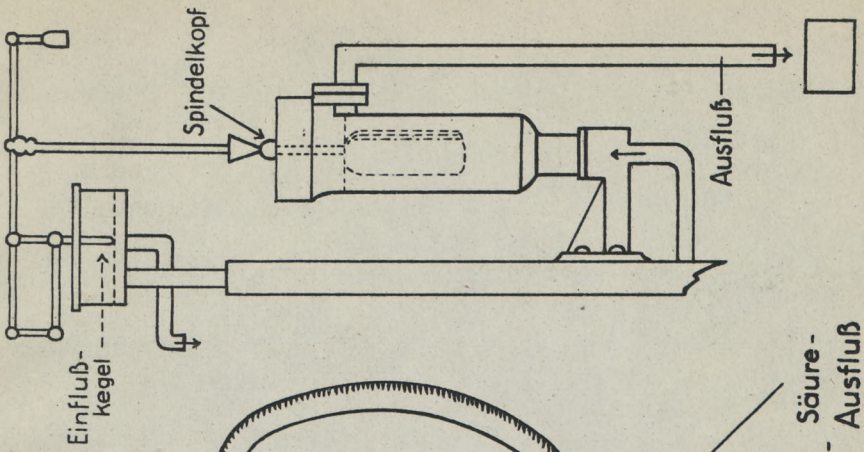


Fig.2



durch Diaphragmen getrennt, den Anolyten resp. Katholyten und die Eisenelektroden auf. Je 2 Zellen wiederum sind durch eine Zwischenwand von einander getrennt. Durch einfache Kanalsysteme stehen die 5, elektrisch hintereinander, bezüglich ihrer Ein- und Ausflüsse aber parallel geschalteten Zellen miteinander in Verbindung. Auf der linken oberen Stirnwand befinden sich 3 Einlauftrichter. Der Melasse-Ausfluß befindet sich an der linken Seite. Zwei mit Marken versehene Wasserstandsgläser für Lauge und Säure, die als T-Stücke ausgebildet sind (rechts im Bilde) und dadurch gleichzeitig als Ausläufe dienen, gestatten die ständige Kontrolle der Wasserspiegel in dem sonst allseitig geschlossenen Apparat.

Im Großen regelt der Ausfluß automatisch den Zufluß vom Frischwasser resp. Melasse. Zu dem Zweck sind dort die Ueberläufe besonders breit ausgebildet (s. Fig. 2) und nehmen eine Spindel auf, die bei zu hoher Konzentration der Abwässer steigt und dabei durch Hebelübertragung augenblicklich den Frischwasserzufluß-Kegel öffnet, solange bis die gewünschte geringere Konzentration erreicht ist, bei der dann dauernd gleichmäßig die richtig konzentrierte Lauge (4 Bx) bzw. Säure (5 Bx) abfließt.

Bei zu geringer Konzentration, wie sie beim erstmaligen Inbetriebsetzen des Apparates besteht, sinkt die Spindel tief ein und hält damit durch den Hebel den Einflußkegel geschlossen solange, bis im Laufe der Elektrolyse durch erhöhten Auftrieb infolge Anreicherung der Abwässer beim Erreichen der gewünschten Konzentrationsgrenze selbsttätig der Frischwasserzufluß geöffnet wird.

Der Apparat, einmal beschickt, speist sich also kontinuierlich und ganz unabhängig von jeder Bedienung aus den höhergelegenen Vorratsbassins.

Die Lösungen fließen im Gegenstrom. Tritt z. B. das Wasser auf der linken Seite ein, so die Melasse rechts. Während die Frischmelasse, spezifisch schwerer, von unten her den reineren spezifisch leichteren Schlammsaft nach oben verdrängt, sinkt das von oben eintretende Frischwasser, das beim Gang der Elektrolyse spez. schwerer wird, zum Boden herab und mündet unten in den Ueberlauf.

Bei normalem Betrieb wird der Apparat nur zum Elektroden- und Diaphragmenwechsel auseinandergeschraubt. Auch ist ein Umschalten der Stromrichtung und der Wasser vorgesehen, so daß auch diese zeitraubende Arbeit des Oeffnens erst nach der doppelten Zeit verrichtet zu werden braucht.

Quantitative Bestimmungen.

Allgemeines:

Diese in bezug auf die Durchführung des Gegenstromprinzips und der automatischen Speisung im Großen möglichen „idealen“ Zustände ließen sich beim Modell nicht verwirklichen, da hier vor allem darauf gesehen werden mußte, durch möglichste Verringerung des schädlichen Raumes (enge Kanäle und Oeffnungen) möglichst gute Auswertungsbedingungen der Versuchsdaten zu erzielen.

Zur Vermeidung von Verlusten mußte daher mit ruhenden Flüssigkeiten gearbeitet werden und nur durch zeitweiliges vorsichtiges Umschichten konnten die in den Kanälen befindlichen der Elektrolyse nicht zugänglichen Flüssigkeitsanteile durch schon elektrolysierte ausgetauscht werden, was sonst ohne Schwierigkeiten und gleichmäßiger die Strömung besorgen würde.

Zur Ausführung der Elektrolyse wird der mit heißem Wasser vorgewärmte Apparat mit 250 cm³ mit Kalk versetzter, verdünnter Melasse (48 Bx) und 2×300 cm³ Wasser gefüllt. Die Temperatur der Flüssigkeiten beträgt 50° C. Die Spannung wird durch einen Vorschaltwiderstand reguliert, auf 8 Volt pro Zelle während des ganzen Versuchs gehalten. Die Stromdichte beträgt zu Beginn wegen der geringen Leitfähigkeit des Frischwassers knapp ein Drittel ihres Maximalbetrages, den sie erst nach 30 Minuten erreicht (1. Stufe).

Bei kontinuierlichem Betrieb im Großen unter Anwendung des Gegenstromprinzips verlassen die angereicherten Wässer an der Stelle den Apparat, wo die noch ungeereinigte Melasse eintritt. Es ist gerade in dieser Anfangszeit dort die höchste Stromdichte zu erwarten, da dann ja die bestleitenden Abwässer statt des reinen Wassers — hier beim Versuch — in den Seitenkammern sich befinden. Dieser Umstand ist später bei Ermittlung der mittleren Stromdichte berücksichtigt und der Betrag von 91 Amp/qm als anormal bei der Durchschnittsberechnung ausgeschaltet worden.

Alle 10 Minuten wurde nur ein Teil der Abwässer durch warmes Frischwasser ersetzt. Die Höchstkonzentration der Lauge beträgt $\frac{1}{5,61}$ Normalität.

Nach 1½ Stunden wird die Elektrolyse unterbrochen und der Schlammsaft filtriert. Das Filtrat wird zusammen mit den Absüßern wieder auf 300 cm³ eingengt, 250 cm³ davon werden kalt mit Chlorkalk versetzt, etwa 3—3,5 gr Chlorkalk mit 30 % Chlorgehalt auf 100 gr Zucker der Lösung und darauf 50° C heiß erneut der Elektrolyse bei 8 Volt 1½ Stunden unterworfen.

Die Niederschlagsbildung ist entsprechend der Strommenge in dieser 2. Stufe geringer. Der Quotient Pol/Bx des letzten Filtrates des Endsaftes beträgt etwa 93—94. Nach Berücksichtigung des Raffinosegehaltes hat der Saft eine Reinheit von ca. 87 % Saccharose/Bx.

Von den beiden angegebenen Versuchen können die beiden ersten Stufen als Parallelversuche gelten. Die 2. Stufe des 2. Versuches soll den Einfluß zeigen, den eine geringere Konzentration des Saftes auf die Versuchsverhältnisse ausübt: geringere Stromdichte — geringere Apparateleistung, schlechtere Stromausbeute und daher größerer Stromverbrauch.

Es war bei quantitativen Arbeiten möglich, Ergebnisse mit etwa 2 % Fehler im Durchschnitt zu erhalten. (Siehe unbestimmbare Zuckerverluste und Stromverbrauch der 1. Stufe der beiden Versuche.)

Nr. 1

1. Stufe:					Saccharose		Raffinose		Quotient		Alkalität ‰ CaO	Zucker- verluste		
	Bx	s	cm³	gr	Pol	Inv.D.	%	gr	%	gr			Pol/Bx	Sach. Ex
zu Beginn	48.3	1 220	250	305	30.7	-5,9	25.8	78.8	2.6	8.0	63.6	53.5	0.260	2.0 gr in Abwässern 2.5 gr in Schlamm 0.9 gr unbestimmbar 5.4 gr Sa.
am Ende (filtriert)	31.0	1.1317	300	340	25.75	-4,9	21.6	73.4	2.2	7.6	83.0	69.7	0.005	

Verdünnung: 20%

Verlust 5.4 gr 0.4
= 7,4% 5%

*Zu dieser Tabelle s. S. 14/15 Berechnung der Zellspannung	Zeit in Min	Volt je Zelle	Amp. je Zelle	qcm Fl. je Zelle	Amp./qm Fl.	Temperaturen			Frischwasser		Coulometer Pb	Schlamm feucht
						Mc-lasse	Lauge	Säure	Lauge	Säure		
	0	8.0	0.40	44.0	[91]	53°	53°	53°	300 cm³	300 cm³		
	10	8.0	0.96	46.2	208							
	20	8.0	1.52	48.2	315							
	30	8.0	1.62	50.0	325		52°	54°	—	130		
	40	8.0	1.42	51.8	275				130	100		
	50	8.0	1.32	53.5	248		52°	54°	130	100		
	60	8.0	1.12	55.0	204				130	100		
	70	8.0	1.00	56.3	178		50°	53°	130	100		
	80	8.0	0.86	57.5	150				130	100		
	90	8.0	0.70	59.0	118	50°	50°	51°	—	—	je Zelle	
					2112:10=211				950 cm³	930 cm³	6,350 gr	71,5 gr
					-91						5	
					2021: 9 =						× 3.86 =	
		8,0 Volt			225 Amp./qm						8,23 Amp. Std.	

Aus der abgeschiedenen Bleimenge ergibt sich eine mittlere
Berechnung: Stromdichte von 214 Amp.

$$6.350 \text{ gr Pb} \times 1,295 = 8,24 \text{ Amp.} \times \text{Std.} \times \frac{60}{90} = 5,50 \text{ Amp. Std.}$$

stündlich bei einer Gesamtfläche von

$$\frac{(44.0 \text{ cm}^2 + 59.0 \text{ cm}^2)}{2} \times 5 = 257.5 \text{ cm}^2 \text{ Flüssigkeit}$$

257,5 cm² entsprechen 5,50 Amp. Std.

$$10\,000 \text{ cm}^2 = 1 \text{ qm} \quad " \quad \frac{5,50 \cdot 10000}{257,5} = 214 \text{ Amp / qm}$$

Flüssigkeit.

Berechnung der Zellspannung.

Es wurde versucht, die Zellspannung mit Hilfe der durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Werte zu bestimmen. Es berechnete sich der Widerstand einer Dreikammerzelle additiv aus den 3 aus einem Elektrolyseversuch resultierenden Lösungen.

$$\begin{array}{l} 20,5^\circ \text{ C } 65 \text{ cm}^2 \text{ Flüssigkeitsquerschnitt} \\ \text{Lauge } 0.5 \text{ cm} \times 23.9 \Omega = 12 \Omega \\ \text{Säure } 0.5 \text{ cm} \times 100.5 \Omega = 50 \Omega \\ \text{Melasse } 0.9 \text{ cm} \times 138.0 \Omega = 124 \Omega \end{array}$$

186 pro cm² Flüssigkeitsquerschnitt.

1.) Bei 65 cm² Fl. = $\frac{186}{65} = 2.86 \Omega$ für die gesamten Zellflüssigkeiten.

2.) Dazu addiert sich noch der Widerstand der beiden Diaphragmen der zu $2 \times 0.08 \Omega$ (65 cm², 180 Amp./qm) ermittelt wurde

$$\begin{array}{r} 2.86 \\ 1 + 2 \\ \hline 0.16 \end{array}$$

3.02 Ω (berechnet)

Die Messung ergab mit Wechselstrom:

2.91 Ω (gefunden)

Wenn man berücksichtigt, daß eine Widerstandskapazitätsmessung wegen der 3-Unterteilung zwecklos war, da die 3 Kammern später mit Lösungen verschiedener Leitfähigkeit gefüllt werden mußten, deren Einzelschichtstärke bekannt sein mußte und die obige Berechnung auf Grund von verhältnismäßig rohen Abstandsmessungen an einem technischen Modell erfolgte, so dürfte die Uebereinstimmung befriedigen.

Bei 180 Amp./qm = 1,17 Amp./65 cm² im vorliegenden Fall errechnet sich die Badspannung zu $1,17 \times 3.02 = 3,5 \text{ Volt}$.

Jedoch betrug bei der darauf mit Gleichstrom ausgeführten Elektrolyse mit 1,17 Amp. die Badspannung 7,4 Volt.

Eine Polarisation etwa kann diese Erscheinung kaum erklären, da sie kathodisch durch die Verwendung von Eisen sehr gering gehalten wird und anodisch wegen der Löslichkeit des Eisens — in sogar größerer Menge als dem Faraday'schen Gesetz entspricht — wohl überhaupt nicht auftreten dürfte. Die Polarisationsspannung wurde unmitelbar nach der Elektrolyse zu 0,16 Volt gemessen. Der Widerstand der Zelle beträgt somit für Gleichstrom

$$1,17 = \frac{7,4 - 0,16}{w}, w = 6,18 \Omega.$$

Diese enorme Widerstandsdifferenz 6,2 Ω und 2,9 Ω (s. oben) kann vielleicht durch die beträchtliche Konzentration von elektrischen Nichtleitern (Zucker) im Mittelraum erklärt werden, die dem Wechselstrom — ähnlich dem Kondensatorprinzip — keinen Widerstand bieten, hingegen den unter Gleichstromeinfluß wandernden Ionen hindernd im Wege stehen.

Nr. 1

2. Stufe:	Bx	s	cm ³	gr	Pol	Inv. Pol	Saccharose		Rafinose		Quotient		Alkalität	Zucker-
							%	gr	%	gr	Pol/Bx	Sach/Bx	% CaO	verluste
zu Beginn	31.0	1.1317	240	272	25.7	-4.9	21.6	58.7	2.2	6.1	83.0	69.7	0.150	1,3 gr in Abwässern
am Ende (filtriert)	22.0	1.090	265	290	20.55	-5,5	19.1	55,4	0,78	2,2	93,5	86,8	0,0033	0,6 gr in Schlamm 1,4 gr unbestimmbar 3,3 gr Sa.

Verdünnung: 25 cm³
10,4%

Verlust: 3,3 gr 3,9 gr
6,0% 64%

Zeit in Min.	Volt je Zelle	Amp. je Zelle	qcm Fl. je Zelle	Amp/qm Fl.	Temperaturen			Frischwasser		Coulometer Pb	Schlamm feucht	
					Me-lasse	Lauge	Säure	Lauge	Säure			
0	8.0	0.56	42.0	133	50°	50°	51°	300 cm ³	300 cm ³			
10	8.0	0.84	43.0	195								
20	8.0	0.90	43.9	205								
30	8.0	0.80	44.7	179		48°	48°	70	70			
40	8.0	0.68	45.4	150				100	100			
50	8.0	0.56	46.0	121		50°	53°	130	130			
60	8.0	0.56	46.6	120				130	130			
70	8.0	0.48	47.2	102	51°	51°	53°	130	130			
80	8.0	0.40	47.6	85				—	—	je Zelle		
					1280 : 9 =				860 cm ³	860 cm ³	3.330 gr	27.0 gr
										$\times \frac{5}{3.86} =$		
	8,0 Volt			142 Amp./qm Fl.						4.32 Amp. Std.		

Berechnung der Stromdichte aus dem Bleigewicht:

$$3,330 \times 1,295 = 4,32 \cdot \frac{60}{80} = 3,24 \text{ Amp. Std. stündlich auf}$$

$$\frac{(42 + 48 \text{ cm})}{2} \times 5 = 225 \text{ cm}^2 \text{ Flüssigkeit.}$$

225 cm² Flüssigkeit entsprechen 3,24 Amp. Std.

$$1 \text{ qm} \quad 3,24 \cdot \frac{10000}{225} = 144 \text{ Amp./qm Fl.}$$

Nr. 2

1. Stufe:	Bx	s	cm ³	gr	Pol	Inv Pol	Saccharose		Rafinose		Quotient		Alkalität % CaO	Zucker- verluste
							%	gr	%	gr	Pol/Bx	Sach/Bx		
	48.3	1.220	250	305	30.7	-5.9	25.8	78.8	2.6	8.0	63.6	53.5	0.350	1,9 gr in Abwässern
	31.2	1.132	305	345	25.65	-5.0	21.7	74.9	2,1	7,4	82.5	69.5	0.055	0,8 gr im Schlamm 1,2 gr unbestimmbar

55 cm³

3,9 gr 0.6

Verdünnung: 22%

Verlust: 5,2% 7,5%

Zeit in Min.	Volt je Zelle	Amp. je Zelle	qcm Fl. je Zelle	Amp/qm Fl.	Temperaturen			Frischwasser		Coulometer Pb	Schlamm feucht
					Me- lasse	Lauge	Säure	Lauge	Säure		
0	8.0	0.40	44.0	91	51°	50°	52°	300 cm ³	300 cm ³		
10	8.0	0.96	46.2	208							
20	8.0	1.40	48.2	290							
30	8.0	1.48	50.0	296	46°	45°	48°	120	110		
40	8.0	1.36	51.8	263				120	110		
50	8.0	1.28	53.5	240		48°	51°	120	110		
60	8.0	1.20	55.0	219				120	110		
70	8.0	1.12	56.3	200		50°	53°	160	160		
80	8.0	1.00	57.5	174				160	160		
90	8.0	0.94	59.0	159	52°	50°	53°	—	—	je Zelle	
				2140:10=214				1100cm ³	1060cm ³	6.230 gr	70,0 gr
				-91						× $\frac{5}{3.86}$	
				2049: 9 =							
	8.0 Volt			228 Amp./qm						8,07 Amp. Std.	

Die mittlere Stromdichte beträgt auf Grund der abgeschiedenen Bleimenge: 210 Amp./qm.

Nr. 2

2. Stufe:	Bx	s	cm ³	gr	Pol	Inv. Pol	Saccharose		Raf- finose		Quotient		Alka- lität % CaO	Zucker- verluste
							%	gr	%	gr	Pol/Bx	Sach/Bx		
	25.3	1.105	260	287	20 4	-3.8	17.1	49.2	1.78	5.1	80.6	67.6	0.035	1.2 gr in Ab- wässern 0,6 gr im Schlamm 0.9 gr unbe- stimmbar 2.7 gr Sa.
	17.8	1 071	280	300	16.7	-4.4	15.5	46.5	0.65	2.0	94.0	87.2	0.020	

20 cm³

2,7 gr

3,1 gr

Verdünnung: 7.7%

Verlust: 5.8%

61%

Zeit in Min.	Volt je Zelle	Amp. je Zelle	qcm Fl. je Zelle	Amp/ qm Fl.	Temperaturen			Frischwasser		Coulom- eter Pb	Schlam- feucht
					Me- lasse	Lauge	Säure	Lauge	Säure		
0	8.0	0.36	46.0	78	50°	50°	50°	300 cm ³	300 cm ³		
10	8.0	0.92	47.0	195							
20	8.0	0.96	47.8	200							
30	8.0	0.73	48.6	150		45°	45°	00	100		
40	8.0	0.60	49.3	121				120	120		
50	8.0	0.52	50.0	104		47°	49°	120	120		
60	8.0	0.48	50.6	95				120	120		
70	8.0	0.44	51.2	86		50°	51°	120	120		
80	8.0	0.40	51.6	77				120	120		
90	8.0	0.40	52.0	77	51°	50°	51°	—	—	je Zelle	
				1183 : 10 =				1000cm ³	1000cm ³	3.410 gr 5 × 3,86 =	27,5 gr
8.0 Volt		118 Amp./qm							4.42 Amp. Std.		

Die coulometrisch ermittelte Stromdichte beträgt 120 Amp./qm.

Nr. 1.

Lauge.

*)

*)

	Men- ge cm ³	Alkalität		Coulom- eter Pb je Zelle	Strom- ausbeut. Katho- disch	Zuk- ker in gr	
		% (als KOH gerechn.)	insgesamt				
1. Stufe:	950	0.836%	794 cm ³ $\frac{n}{5.61}$	6.350 gr	$\frac{794}{6.350} \times 0.3695$	46.1%	1.6
2. Stufe:	860	0.277%	238 cm ³ $\frac{n}{5.61}$	3.330 gr	$\frac{238}{3.330} \times 0.3695$	26.4%	0.9

*) Zur Titration wurde $\frac{n}{5.61}$ HCl verwandt, die einer 1%igen KOH äquivalent ist. Das Kalium wurde gesondert mit Perchlorsäure bestimmt.

**) Berechnung des Faktors 0.3695 :

Da bei der Versuchsanordnung 5 Zellen hintereinandergeschaltet sind und das Bleicoulometer nur die Strommenge pro Zelle mißt, so ist der Gesamtstromverbrauch gleich dem 5fachen Bleigewicht; oder 1 Farad, das zur Elektrolyse verbraucht wurde, entspricht $\frac{103.55}{5} = 20.71$ gr Blei. Andererseits entspricht 1 Farad 1000 cm³ einer n Lösung oder 5610 cm³ der hier zur Titration verwandten $\frac{n}{5.61}$ Lsg.

$$\begin{aligned} \text{Mithin: } 5610 \text{ cm}^3 \frac{n}{5.61} &\sim 20.71 \text{ gr Pb} \\ 1 \text{ cm}^3 &\sim 0.003695 \text{ gr Pb} \end{aligned}$$

d. h. die Anzahl cm³ der $\frac{n}{5.61}$ Lösung \times 0.003695 ergibt die „Theoretische Menge Blei“, die bei 100%iger kathodischer Stromausbeute mit dem Alkali gleichzeitig abgeschieden worden wäre.

$$\begin{aligned} \frac{\text{Theoretische Menge Blei}}{\text{Tatsächlich abgeschiedene Menge}} &= \frac{x \% \text{ Stromausbeute}}{100 \%} \\ x \% \text{ Stromausbeute} &= \frac{100 \times \text{Theor. Menge Blei}}{\text{Tatsäch. abgeschied. Menge}} \\ x \% \text{ Stromausbeute} &= \frac{100 \times \text{cm}^3 \frac{n}{5.61} \times 0.003695}{\text{gr Coulometer Blei}} \\ &= \frac{\text{cm}^3 \frac{n}{5.61}}{\text{gr Pb}} \times 0.3695. \end{aligned}$$

Nr. 1.

Säure.

	Men- ge cm ³	*) Azidität		Coulometer Pb je Zelle	Eisen anodisch gelöst	Zucker gr	B \times
		— % CaO	— Gesamt CaO				
1. Stufe:	930	— 0.298	— 2.77 gr	6.350 gr	Durch Elektroden- wägung ermittelt.	0.38	2.5
2. Stufe:	860	— 0.210	— 1.80 gr	3.330 gr		0.40	1.35
				9.680 gr	16.3 gr		

*) Die Azidität wurde mit $\frac{n}{10}$ NaOH (Phenolphthalein) gemessen. Da der Anolyt im Großbetrieb nur mit CaO neutralisiert weggelassen werden kann, so wurde hier die

Azidität durch die zur Neutralisation erforderliche Menge CaO ausgedrückt

$$1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ NaOH} = 0.0028 \text{ gr CaO.}$$

**) Nach dem Faraday'schen Gesetz sollten der Bleimenge von $9,680 \times 5 = 48,40$ gr insgesamt entsprechend $48,40 \times \frac{27,9}{103,55} = 13,0$ gr Eisen abgeschieden werden. Infolge der Säureeinwirkung sind aber 16,5

25.4% mehr Eisen gelöst worden. $\frac{-13,0}{3,5} \text{ gr Eisen} = \frac{3,3 \times 100}{130} =$

***) Der Anolyt-Zucker wurde zur sicheren Inversion auch noch mit HCl (konzentriert) invertiert und nach Neutralisieren im Filtrat! mit Fehlingscher Lösung titriert.

Nr. 2.

Lauge.

	Men- ge cm ³	Alkalität		Coulom- eter Pb je Zelle		Strom- ausbeut. Katho- disch	Zuk- ker gr
		% (als KOH gerechn.)	insgesamt				
1. Stufe:	1 100	0.718	788 cm ³ $\frac{n}{5,61}$	6,230 gr	$\frac{788}{6,230} \times 0,3695$	46.7%	1.4
2. Stufe:	1 000	0.189	189 cm ³ $\frac{n}{5,61}$	3,410 gr	$\frac{189}{3,410} \times 0,3695$	20.5%	0.9

Säure.

	Men- ge cm ³	Azidität		Coulom- eter Pb je Zelle	Eisen anodisch gelöst	Bx	Zuk- ker gr
		-% CaO	— Gesamt CaO				
1. Stufe:	1 060	-0.255	-2.7 gr	6,230 gr	Durch Elektroden	2.2	0.47
2. Stufe:	1 000	-0.170	-1.7 gr	3,410 gr	wägung ermittelt.	1.15	0.32

Schlamm. (von Versuch Nr. 2).

1. Stufe

2. Stufe

70.0 gr 20,2% Trockensubstanz 27,5 gr 24,2% Trockenes
= 14.1 gr Trockenschlamm = 6,65 gr Trockenschlamm

Zusammensetzung des Trockenschlammes:

41.9% Eisen

40,1% Eisen

6.2% Zucker

9,0% Zucker

51.9% org. N. Z.

50,9% org. N. Z.

100,0%

100,0%

Reinheit der Lauge.

Die Reinheit läßt sich durch Ermittlung des Kaligehaltes mittels Perchlorsäure und Alkalität bestimmen, da es sich bei dem anorganischen Rest hauptsächlich um NaOH handelt.

Kaligehalt: 1. Stufe: Nr. 2.

Je 25 cm³ der vorbereiteten Lauge, die durch Veraschen von der organischen Substanz (Zucker, N-Verbindungen) befreit wurde, ergaben:

$$0.5325 \text{ gr KClO}_4 \quad 0.5356 \text{ gr KClO}_4$$
$$0.5350 \text{ gr KClO}_4$$

$$\text{Gesamt-Lauge } 1100 \text{ cm}^3 = 0.5350 \times \frac{1100}{25} = 14.65 \text{ gr KClO}_4$$
$$= 14.65 \times 0.405 = 5.9 \text{ gr KOH}$$

2. Stufe: Nr. 1.

Je 50 cm³ der Lauge ergaben:

$$0.1500 \text{ gr KClO}_4 \quad 0.1488 \text{ gr KClO}_4$$
$$0.1494 \text{ gr KClO}_4$$

$$\text{Gesamt-Lauge } 860 \text{ cm}^3 = 0.1494 \times \frac{860}{50} = 2.57 \text{ gr KClO}_4$$
$$= 2.57 \times 0.405 = 1.04 \text{ gr KOH.}$$

Die Reinheit berechnet sich wie folgt:

$$\begin{array}{r} 1. \text{ Stufe: Nr. 2 Gesamtalkalität } 788 \text{ cm}^3 \frac{n}{5.61} \\ \text{davon } 5.92 \text{ gr KOH neutralisieren } 592 \text{ cm}^3 \frac{n}{5.61} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 788 \\ 592 \end{array}} \right\} -$$

$$\text{durch NaOH neutralisiert: } 196 \text{ cm}^3 \frac{n}{5.61}$$

$$196 \text{ cm}^3 \frac{n}{5.61} \times 0.040 \text{ gr} = 1.40 \text{ gr NaOH}$$
$$\left. \begin{array}{r} 5.92 \text{ gr KOH} \\ 1.40 \text{ gr NaOH} \end{array} \right\} +$$
$$7.32 \text{ gr Alkalihydroxyd.}$$

$$\frac{5.92 \cdot 100}{7.32} = 80.8\% \text{ (KOH)}$$

$$\begin{array}{r} 2. \text{ Stufe: Nr. 1 Gesamtalkalität } 258 \text{ cm}^3 \frac{n}{5.61} \\ 1.04 \text{ gr KOH neutralisieren } 104 \text{ cm}^3 \frac{n}{5.61} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 258 \\ 104 \end{array}} \right\} -$$

$$\text{durch NaOH neutralisiert: } 154 \text{ cm}^3 \frac{n}{5.61}$$

$$154 \text{ cm}^3 \frac{n}{5.61} \times 0.040 \text{ gr} = 0.96 \text{ gr NaOH}$$

$$1.04 \text{ gr KOH}$$

$$2.00 \text{ gr Alkalihydroxyd.}$$

$$\frac{1.0400 \cdot 100}{2.00} = 52.0\% \text{ (KOH)}$$

Füllmasse.

Ein aus Melasse gewonnener Endsaft mit 87.0 Reinheit (der Quotient aus Polarisation und Brix betrug 94.0) zeigte auf nahezu Füllmassenkonsistenz eingeeignet folgende Zusammensetzung:

		aus Rübensaft Q 91.3 Frühling S. 180/1	
Saccharose	73.5 ⁰ / ₀	Saccharose	84.1 ⁰ / ₀
Raffinose	3.1 ⁰ / ₀	Raffinose	—
Asche	2.5 ⁰ / ₀	Asche	2.8 ⁰ / ₀
Wasser	15.5 ⁰ / ₀	Wasser	7.9 ⁰ / ₀
org. Nichtzucker	5.4 ⁰ / ₀	org. Nichtzucker	5.2 ⁰ / ₀
	100.0 ⁰ / ₀		100.0 ⁰ / ₀

Zum Vergleich sind im folgenden beide Analysenergebnisse auf 100 gr Saccharose bezogen gegenübergestellt:

	Füllmasse aus	
	Melasse	Rübensaft
Quotient	87.0	91.3
Saccharose	100.0 gr	100.0 gr
Raffinose	4.2 gr	—
Asche	3.4 gr	3.33 gr
Wasser	21.0 gr	9.4 gr
org. Nichtzucker	7.3 gr	6.2 gr

Trotzdem der Quotient der Melasse-Füllmasse bedeutend niedriger ist, sind die Säfte bezüglich ihres Gehaltes an Melassebildnern: Asche und organische Nichtzuckern fast identisch und es ist daher eine Melassebildung in normaler Menge zu erwarten. Es ist dementsprechend mit 10 % Zuckerverlust durch Restmelasse-Bildung gerechnet und für 100 gr Kristallzucker 111 gr Zucker im Endsaft als erforderlich angenommen worden. Danach läßt sich dann jetzt an Hand des 1. Versuches die

für 100 gr Weißzucker erforderliche Melassemenge berechnen.

2. Stufe: Nr. 1.

55.4 gr Zucker im Saft nach der 2. Elektrolyse erfordern 58.0 gr anfangs.

$$111.0 \text{ gr Zucker im Saft erfordern } 58.0 \cdot \frac{111.0}{55.4} = 116.2 \text{ gr.}$$

Die 2. Stufe beginnt mit 116.0 gr Zucker.

1. Stufe: Nr. 1.

73.3 gr. Zucker im Saft nach der 1. Elektrolyse = 78.8 gr anfangs

$$116 \text{ gr Zucker } 78.8 \cdot \frac{116}{73.3} = 124,5 \text{ gr}$$



Die 1. Stufe beginnt mit 124,5 gr Zucker, für die 250 gr Melasse mit 50% Zucker erforderlich sind.

Zuckerverluste:

1. Stufe 125 gr \Rightarrow 116 gr
 2. Stufe 116 gr \Rightarrow 111 gr
 Melassebildung 111 gr \Rightarrow 100 gr

ca. 250 gr Melasse ergeben 100 gr Weißzucker und 20 gr Restmelasse.

Reinigungseffekt des Verfahrens.

Zur Veranschaulichung der erzielten Reinigungswirkung seien Ausgangs- und Endprodukt miteinander verglichen:

Melasse 72.2 Bx	oder bezogen auf 100 gr Saccharose:
Saccharose 38.6 %	100.0 gr
Raffinose 3.9 %	10.1 gr
Asche 7.3 %	18.9 gr
Wasser 27.8 %	72.0 gr
org. Nichtzucker 22.4 %	58.0 gr
<u>100.0 %</u>	

Quotient: $38.6 : 72.2 = 53.6$

Außer 100.0 gr Saccharose sind enthalten:

	Raffinose	Asche	org. Nichtzuck.
in Melasse	10.1 gr	18.9 gr	58.0 gr
in Füllmasse	4.2 gr	3.4 gr	7.3 gr
	<u>5.9 gr</u>	<u>15.5 gr</u>	<u>50.7 gr</u>
		aus der Melasse entfernt =	
Beseitigt werden: = 58.4 %	82.1 %	87.5 %	der ursprünglichen Menge.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß bei der Klärung der Füllmasse — Polarisationsflüssigkeit mit Bleiessig ein auffallend minimaler Niederschlag entsteht.

Die Asche der Füllmasse enthält etwa 0.2 gr $Fe_2 O_3$ auf 100 gr Saccharose. Durch besondere Behandlung des Endsaftes mit Kalk und darauffolgende Saturation mit Kohlensäure wurde eine Verringerung des Eisengehalts festgestellt. So ergab eine Eisenbestimmung der Asche:

ohne CaO	mit 0.5 % CaO und CO_2
0.24 gr $Fe_2 O_3$	0.19 gr $Fe_2 O_3$

Umrechnung der Versuchsergebnisse (Nr. 1) auf 100 gr Zucker bezogen:

Die 1. Stufe ergab nur 73.3 gr Zucker, während 116 gr erforderlich sind. Die dortigen Mengenwerte müssen also entsprechend mit

$$\frac{116}{73.4} = 1.58 \text{ als Faktor vergrößert werden.}$$

In der 2 Stufe ist mit

$$\frac{111}{55.4} = 2.00 \text{ als Faktor zu rechnen.}$$

Elektrizität:

$$1. \text{ Stufe: } 8.25 \times 1.58 = 13.0 \text{ Amp. Std.}$$

$$2. \text{ Stufe: } 4.32 \times 2.00 = 8.6 \text{ „ „}$$

$$\hline 21.6 \text{ Amp. Std.}$$

Bei 50° C sind 8.0 Volt \times 21.6 = 173 Wattstund.

bei 70° C sind 6.5 Volt \times 21.6 = 140 Wattstund. erforderlich.

Elektrolysefläche:

$$\frac{\text{Strommenge}}{\text{Stromdichte}} = \text{Elektrolysefläche.}$$

1. Stufe:

$$\frac{13.0 \text{ Amp. Std.}}{225 \text{ Amp./qm}} = \frac{13}{225} \text{ Std.} \times \text{qm} = 0.0578 \text{ qm} \times \text{Std.}$$

2. Stufe:

$$\frac{8.6}{142} = \frac{8.6}{142} \text{ qm} \times \text{Std.}$$

$$\hline \text{Sa. } 0.118 \text{ qm} \times \text{Std.}$$

D. h. 100 gr Zucker erfordern 0.12 qm 1 Stunde lang

Abwässer:

Bei Durchführung des Gegenstromprinzips treten die Abwässer der 2. Stufe, die hier bei den Versuchen zu den Messungen besonders aufgefangen wurden, in die 1. Stufe ein und reichern sich auch auf die beabsichtigte Höchstkonzentration an, — die Lauge auf $\frac{1}{5.6}$ normal (= Alkalität einer 1%igen KOH) die Säure auf 5.0 Bx. Es sind für die Lauge im Großbetrieb also die vorn unter Gesamtalkalität

angegebenen $\text{cm}^3 \frac{n}{5.61}$ das Maß für die anfallende Flüssigkeitsmenge. Die Säuremenge ist entsprechend aus dem Brixverhältnis und der Versuchsmenge berechenbar.

Lauge: Nr. 1.

$$\bullet 1. \text{ Stufe } 794 \text{ cm}^3 \frac{n}{5.61} \times 1.58 = 1250 \text{ cm}^3 \times 80\% \text{ Reinheit} \\ = 10.0 \text{ gr KOH}$$

$$2. \text{ Stufe } 238 \text{ cm}^3 \frac{n}{5.61} \times 2.00 = 476 \text{ cm}^3 \times 52\% \text{ Reinheit} \\ = 2.5 \text{ gr KOH}$$

Endlauge $\frac{1250 + 476}{2} = 1726 \text{ cm}^3$ mit $\frac{10.0 + 2.5}{2} = 12.5 \text{ gr KOH}$

Durchschnittsreinheit **73,5%** (KOH)

Säure: Nr. 1.

$$1. \text{ Stufe } 930 \text{ cm}^3 \times 1.58 \times \frac{2,5 \text{ Bx}}{5,0 \text{ Bx}} = 735 \text{ cm}^3 \text{ 5 Bx}$$

$$2. \text{ Stufe } 860 \text{ cm}^3 \times 2.00 \times \frac{1,3 \text{ Bx}}{5,0 \text{ Bx}} = 447 \text{ cm}^3 \text{ 5 Bx}$$

zu beseitigen: 1182 cm^3 mit 5 Bx

Auf 250 gr Melasse 80 Bx bezogen: $1182 : 250 \sim$

4,7 faches Melassegewicht.

Schlamm:

$$1. \text{ Stufe } 71.5 \text{ gr feucht} \times 20\% \\ = 14.5 \text{ gr} \times 1.58 = 22.6 \text{ gr Trockenschlamm.}$$

$$2. \text{ Stufe } 27.0 \text{ gr feucht} \times 24\% \\ = 6,5 \text{ gr} \times 2.00 = 13.0 \text{ gr} \quad \text{,,} \\ \frac{22.6 + 13.0}{2} = 17.8 \text{ gr Trockenschlamm.}$$

Zur Veranschaulichung der Konsistenz der beiden Schlammsäfte sind im folgenden die Schlammprocente im Saft angegeben.

1. Stufe:

Am Ende der 1. Stufe (Nr. 1) resultieren 300 cm^3 Zuckerlösung, die unfiltriert ca. 335 cm^3 betragen.

$$335 \times 1.58 = 530 \text{ cm}^3 \text{ Saft enthalten } 22.6 \text{ gr Trockenschl.} \\ 100 \text{ cm}^3 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 4.3 \text{ gr} \quad \text{,,}$$

2. Stufe:

$$\text{Statt } 265 \text{ cm}^3 \text{ 280 cm}^3 \times 2.00 = \\ 560 \text{ cm}^3 - 13.0 \text{ gr Trockenschl.} \\ 100 \text{ cm}^3 - 2.3 \text{ gr} \quad \text{,,}$$

Der gewöhnliche Rübenschlammensaft enthält in 100 cm^3 ca. **4.0 gr** Trocken.

Absüßermenge:

Es wäre am günstigsten, wenn die Absüßermenge gerade dazu ausreichte, die Melasse von 80 Bx auf 48 Bx zu verdünnen. Die Versuche ergaben, daß im Schlamm nach dem Abnutzen $40 + 20 = 60 \text{ gr}$ Trocknes (= Aussüßbares) verblieben.

250 gr Melasse 80 Bx enthalten 200 gr Trockensubstanz, die als Saft mit 48 Bx vorliegen sollen.

$$200 \cdot \frac{100}{48} = 416 \text{ gr Saft} = \frac{416}{1.22} = 341 \text{ cm}^3 \left. \begin{array}{l} 48 \text{ Bx} \\ \text{Melassevolumen von 250 gr } 80 \text{ Bx} = 177 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} -$$

$$\text{Rest } 164 \text{ cm}^3,$$

die als Absüßwasser angewandt werden dürfen, und die 60 gr Trockensubstanz aufnehmen.

$$\begin{array}{r} 164 \text{ cm}^3 \text{ enthalten } 60 \text{ gr Trockensubstanz} \\ 100 \text{ cm}^3 \quad \quad \quad \text{ " } \quad 36,6 \text{ gr } \quad \quad \quad \text{ " } \\ 100 \text{ gr } \quad \quad \quad \text{ " } \quad \frac{366}{\text{ca. } 1.14} \sim 32 \text{ gr} = 32 \text{ Bx} \end{array}$$

Idealfall:

Für 100 gr Zucker müßten 164 cm³ angewandt werden, die die aussüßbare Trockensubstanz des Schlammes als Zuckerrösung mit 32 Bx enthalten. Nach den Versuchen ist eine Anreicherung auf 16 Bx möglich, wenn zunächst nur mit einem Teil der Absüßermenge gearbeitet wird und die zweite Hälfte zum Absüßen des folgenden Schlammes wieder verwandt werden kann. Dann würden bei 16 Bx

$$\frac{32 \text{ Bx}}{16 \text{ Bx}} \times 164 = 328 \text{ cm}^3 \text{ Absüßwasser}$$

erforderlich sein, das um ca. 164 cm³ einzuengen wäre.

Eisen:

Aus den Gesamtamp. Stunden 21.6 und der Feststellung, daß 25.4% Eisen mehr als nach dem Faradayschen Gesetz anodisch gelöst wird, berechnet sich die anodische Eisenauflösung für 100 gr Zucker zu

$$21.6 \times 1.04 \times 1.25 = 28 \text{ gr Eisen}$$

Technische Betrachtungen.

Abdampf-Verwertung:

Besondere Beachtung verlangt in wirtschafts-technischer Hinsicht die Frage des Verwertungsgrades des aus der Elektrizitätserzeugung in großen Mengen abfallenden Abdampfes, dessen möglichst restlose Nutzbarmachung das Ziel sein muß. Es soll daher jetzt die bei der Produktion von 100 kg Zucker aus Melasse stündlich resultierende Turbinenrückdampfmenge ungefähr ermittelt werden.

Turbinenrückdampf:

Nach einem vorliegenden detaillierten Kostenanschlag für die Anlage einer Melasseverarbeitung von 500 Dz Melasse/24 Std. beträgt bei einer modernen Hochdruckanlage (34 Atü.) der Dampfverbrauch pro KW Stunde 9,5 kg. Für 170 KW Stunden ständen also $170 \times 9,5 \text{ kg} =$ rund **1600 kg** Rückdampf zur Verfügung, die $1600 : 7 =$ 230 kg Kohle bei 7 facher Verdampfung erfordern.

Erforderlicher Heizdampf

a) für Endsaft-Verarbeitung:

Es entstehen auf 100 kg fertigen Zucker (siehe Nr. 1, 2. Stufe) $265 \text{ l} \times 2.00$ (als Faktor) = 530 l Endsaft 22 Bx mit einem Gewicht von 530×1.09 = 580 kg
Saftgewicht 580 kg

Nach Abzug des Trockensubstanz-Gewichts von

$$580 \times \frac{22}{100} = 127 \text{ kg}$$

verbleiben als zu verdampfendes Wasser 453 kg

Dazu die überschüssige Absüßwassermenge 164 kg

rund 617 kg

Im Rillieux 3 = Körper mit 2,8 fachem Effekt erfordern 617 kg Wasser

$617 : 2,8 =$ rund **220 kg** Heizdampf.

b) für Zuckerbodenarbeit:

Dazu kommt für die gesamte Zuckerbodenarbeit etwa **140 kg** Dampf auf 100 kg Zucker nach einem vorliegenden Betriebsbericht einer Zuckerfabrik.

Für die Aufarbeitung des Saftes wären insgesamt also ungefähr **360 kg** Turbinenrückdampf nutzbringend zu verwerten.

c) für Lauge:

Für etwa 1720 l Lauge sind — unter Vernachlässigung ihres geringen Trockenrückstandes von ca. 17 kg —

$1720 : 2,8 = 614$ rund **620 kg** Rückdampf nötig.

Insgesamt sind also etwa $360 + 620 = 980 \sim 1000$ kg Rückdampf ausnutzbar, zu denen noch die zum Anwärmen der Flüssigkeiten erforderliche Menge hinzuzurechnen ist. Es könnte somit ungefähr $\frac{2}{3}$ des Rückdampfes für die Aufarbeitung der bei der Elektrolyse entstehenden Lösungen nutzbringend verwertet werden.

Bei Angliederung des Verfahrens an einen Kampagne-Betrieb ist die Ausnutzung auch des restlichen Drittels des Abdampfes möglich, denn es beträgt nur einen Bruchteil, etwa $\frac{1}{10}$ der ohnehin zur Rübenverarbeitung zu produzierenden Dampfmenge.

Wenn z. B. 250 kg Melasse, die zur Herstellung von 100 kg Zucker nötig sind, in einer Fabrik entstehen, so sind $250 \times \frac{100}{3,3} = 7500$ kg Rüben verarbeitet worden. Bei einem Kohleverbrauch von etwa 12% auf Rübe (in Weißzuckerfabriken) sind dabei $7500 \times \frac{12}{100} = 900$ kg Kohle verbraucht, die bei durchschnittlich 7 facher Verdampfung einer Dampfmenge von $900 \times 7 = 6300$ kg entsprechen.

Der „Vorderbetrieb“ hat mithin ungefähr den 10 fachen Dampfbedarf der bei der Elektrolyse überschüssigen Menge. Diese bedeutet für ihn also nur einen kleinen Betrag, der bei Stilllegung einer entsprechenden Anzahl von Niederdruckkesseln, wie sie heute noch fast überall in den Betrieben zu finden sind, auch ökonomisch verwertbar wäre.

Eisenverbrauch.

Es ist nach den Versuchen mit 28 kg Eisenverlust durch anodische Auflösung pro 100 kg Zucker zu rechnen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß der wirkliche Eisenverbrauch erheblich größer sein muß, da die Elektroden bei der unvermeidlich ungleichmäßigen Abnutzung nicht erst als hauchdünne Bleche entfernt werden können. Die Betriebsicherheit wird vielmehr ein rechtzeitiges Auswechseln derselben verlangen. Um diesen unerwünschten Restverlust möglichst einzuschränken, wird es zweckmäßig sein, die Anoden möglichst stark — etwa 15—20 m/m — zu verwenden unter entsprechender Bemessung der Kammer-Rahmenstärke. Es dürfte wohl eine Abnutzung bis auf 3—4 m/m vorsichtig genug geschätzt sein. Dann würde sich der tatsächliche Eisenverbrauch um dieses Fünftel auf etwa 33—35 kg pro 100 kg Zucker erhöhen.

Obwohl bei der leichten Reduktion des Schlamm-Eisens infolge seiner **molekularen** Bindung mit den erforderlichen Reduktionsmitteln (org. Säuren), die im Hüttenbetrieb nur eine grobe **mechanische** ist, seine kontinuierliche Wiedergewinnung im eigenen Betrieb besonders billig und leicht erscheinen muß, soll das gesamte anodisch gelöste Eisen bei dieser Arbeit der Einfachheit halber als glatter Verlust gerechnet werden.

Diaphragmenverbrauch.

Entgegen meiner ursprünglichen Befürchtung, daß durch die zermürbende Einwirkung der Lauge das Diaphragma allmählich poröser, zuckerdurchlässiger werden würde, habe ich festgestellt, daß sowohl die Zerreißfestigkeit wie aber auch die Zuckerdurchlässigkeit infolge Verdichtung (Kalksalzabscheidungen) mit der Zeit geringer wird. So wurde nach mehrwöchiger, täglich mehrstündiger Benutzung bei der Elektrolyse nur etwa die Hälfte der sonstigen Zuckermenge in den Abwässern festgestellt.

Um ein ungefähres Bild von der Haltbarkeit zu gewinnen wurde das Diaphragma 8 Tage lang ununterbrochen in einem Thermostaten bei 50° C der Einwirkung von Katholyt (0.8% KOH) und Anolyt (5 Bx) der 1. Stufe — ohne Strom — in geschlossenen Gefäßen überlassen.

Die dann darauf ausgeführte Elektrolyse erwies eine Erhöhung der Zuckerdurchlässigkeit gegen früher im Verhältnis 21 : 24. Es ist also damit zu rechnen, daß bei dau-



ernder Stromeinwirkung die Zuckerverluste durch das Material ungefähr dieselben bleiben werden, die Zerreißfestigkeit jedoch allmählich abnimmt. Nach 8 Tagen war diese nur durch den Katholyten unbedeutend geringer geworden, so daß danach die Aussicht besteht, das Diaphragma ein vielfaches dieser Zeit verwenden zu können. Eine 14-tägige Haltbarkeit des Diaphragmas vorausgesetzt, bedeutet einen Verbrauch von 0,86 qm pro 100 kg Zucker.

Berechnung:

100 kg Zucker erfordern 120 qm \times Std. Elektrolysefläche, die 120 \times 2 = 240 qm freie Diaphragmaflche bedingt. Unter Hinzurechnung der Randfläche von 10 cm ergibt sich für 1 qm freie Diaphragmenflche 1,10 \times 1,10 = 1,2 qm Diaphragmenmaterial.

$240 \times 1.2 = \text{ca. } 290 \text{ qm Diaphragma.}$

Mit einer Apparatur von 290 qm Diaphragma werden in einer Stunde 100 kg Zucker gewonnen. Bei 14-tägiger Haltbarkeit

$100 \times 14 \times 24 = 33600 \text{ kg Zucker}$

und es werden für 100 kg Zucker demnach $\frac{290}{336} = 0,86 \text{ qm}$ Diaphragmenmaterial verbraucht.

Da in der zweiten Stufe mit viel dünneren Abwässern gearbeitet wird, ist dort mit einer größeren Lebensdauer des Diaphragmas zu rechnen, sodaß

rund 1 qm pro dz Zucker

im Durchschnitt als ungünstigster Grenzwert erscheinen muß.

C. Zusammenfassung.

Es ist nach dem vorliegenden Verfahren möglich, bei einem Verbrauch von (250 kg — 20 kg Restmelasse) = 250 kg Melasse mit 50% Zucker etwa 100 kg Weißzucker und je nach dem Aschengehalt des Ausgangsproduktes 12—15 kg KOH in etwa 17—20 kg Alkalihydroxyd mit einer Reinheit von 70—75 % zu gewinnen.

Dazu sind etwa 250 kg Kohle zur Elektrizitätserzeugung und Verdampfung, etwa 35—55 kg Eisenanoden, etwa 1 qm Diaphragmenmaterial und ca. 3,5—4,0 kg 30%iger Chlorkalk erforderlich. Die Elektrolysefläche beträgt 120 qm 1 Stunde lang.

Durch die große Anreicherung des Katholyten und Anolyten sind nur das ca. 5-fache Melassegewicht an Wasser zu beseitigen und ergänzen.

Die Mengenverhältnisse stellen sich damit im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen auf dem Gebiet der Melasseelektrolyse derart, daß sie eine technische Durchführung als durchaus möglich erscheinen lassen.